

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

FLAVIA NOCÊRA VIECHINESKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA USO
COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL USANDO
ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO E OBTIDAS POR MÉTODO PECHINI MODIFICADO
E REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

PONTA GROSSA

2024

FLAVIA NOCÊRA VIECHINESKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA USO
COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL USANDO
ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO E OBTIDAS POR MÉTODO PECHINI MODIFICADO
E REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Tese apresentada como requisito à
obtenção do título de Doutora em
Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de Concentração: Materiais
Cerâmicos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA

2024

V656

Viechineski, Flavia Nocêra

Síntese e caracterização da perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para uso como eletrólito sólido em células a combustível usando aditivos de sinterização e obtidas por Método Pechini modificado e reação no estado sólido / Flavia Nocêra Viechineski. Ponta Grossa, 2024.

117 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. Célula a combustível. 2. Eletrólito. 3. Perovskita. 4. Aditivos de sinterização. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

FLAVIA NOCÊRA VIECHINESKI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ PARA USO
COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL USANDO
ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO E OBTIDAS POR MÉTODO PECHINI MODIFICADO
E REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Materiais
na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Materiais Cerâmicos.

Ponta Grossa, 16 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO**
Data: 01/04/2025 11:44:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dra. Adriana Scoton Antonio
Chinelatto – Orientadora
Dra. em Ciência e Engenharia de
Materiais - Universidade Estadual de
Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **EVALDO TONIOLO KUBASKI**
Data: 02/04/2025 10:53:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Dr. em Engenharia e Metalúrgica e de
Materiais - Universidade Estadual de
Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **FRANCISCO CARLOS SERBENA**
Data: 02/04/2025 21:00:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Dr. em Ciência e Engenharia de
Materiais - Universidade Estadual de
Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **MARIA VIRGINIA GELFUSO**
Data: 01/04/2025 19:10:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dra Maria Virgínia Gelfuso
Dra. em Ciência e Engenharia de
Materiais - Universidade Federal de
Itajubá

Documento assinado digitalmente
 **LEONARDO PACHECO WENDLER**
Data: 07/04/2025 10:11:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Pacheco Wendler
Dr. em Ciência e Engenharia de
Materiais - Universidade Federal de
São Paulo

Aos meus pais Fabio e Marli, ao meu marido
Murilo, aos meus filhos Gabriel e Rafaela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Fabio e Marli, pelo amor, carinho, suporte incondicionais e constante incentivo na busca pelo conhecimento.

As minhas irmãs que me incentivaram e ajudaram.

Ao meu marido, que me apoiou em todas as minhas decisões, com amor e paciência e enfrentou comigo todos os momentos difíceis.

Aos meus filhos, alegrias da minha vida, pelo carinho, pela paciência, e compreensão nos momentos de ausência.

A minha orientadora Adriana pelo apoio e incentivo e paciência, estando sempre disposta a ajudar.

Ao professor Adilson, Edson, Cristiane, Kethlinn pelos auxílios no laboratório.

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

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e aos técnicos do CLABMU-UEPG.

A CAPES pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isso, mas o que se torna com isso.”

John Ruskin

RESUMO

Emissões de gases do efeito estufa têm provocado grande mobilização por parte da comunidade que deseja buscar alternativas sustentáveis para o fornecimento de energia global. Uma dessas alternativas, é a construção de células a combustível, que tem como princípio a conversão da energia química em energia elétrica gerando como subprodutos calor e vapor de água. As células a combustível de óxido sólido principalmente as que funcionam a partir do transporte de prótons, tem ganhado destaque, devido a característica de necessitarem de temperaturas intermediárias para seu funcionamento e apresentarem bom desempenho e eficiência. A construção do eletrólito (componente da célula) é um desafio, no entanto algumas formulações apresentam-se promissoras como $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27), acrescida de aditivos de sinterização. O ZnO é o aditivo de sinterização mais estudado em composições do tipo perovskita, no entanto outros aditivos oferecem vantagens como Fe_2O_3 e Mn_2O_3 , os quais não aparecem em estudos para a composição BCZY27 na literatura. O presente trabalho tem por objetivo estudar a formulação BCZY27 acrescida de ZnO, Fe_2O_3 e Mn_2O_3 obtida pelo método Pechini Modificado e acrescida de ZnO, Fe_2O_3 para composições obtidas por reação no estado sólido. Após a síntese dos pós pelos dois métodos e a sinterização a 1500°C , as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com análise Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), densidade e porosidade aparente e espectroscopia de impedância. Os resultados mostraram densificação efetiva (acima de 95%) para composições obtidas pelo método Pechini modificado, independente do aditivo de sinterização utilizado, sendo que o processo ocorreu via fase líquida, e densificação abaixo da necessária para os pós obtidos por reação no estado sólido. Análises mostram que o uso de Fe_2O_3 e Mn_2O_3 nas composições proporcionou a formação de fases secundárias durante a sinterização reduzindo a condutividade e elevando a energia de ativação quando comparada a composição acrescida de ZnO. O uso desse aditivo na composição obtida por reação no estado sólido resultou na formação de uma fase secundária, no entanto valores de densidade, energia de ativação e condutividade encontram-se dentro do ideal para uso como eletrólito. O resultado mais promissor encontrado foi para a composição obtida por Pechini Modificado com aditivo ZnO, onde o valor de densificação foi de aproximadamente 98%, energia de ativação de 0,47eV e condutividade de $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$, sendo que para essa composição não houve formação de fase secundária acreditando que o zinco foi incorporado a estrutura da perovskita.

Palavras-chave: célula a combustível, eletrólito, perovskita, aditivos de sinterização.

ABSTRACT

Greenhouse gas emissions have led to significant mobilization by the community seeking sustainable alternatives for global energy supply. One such alternative is the development of fuel cells, which convert chemical energy into electrical energy, generating heat and water vapor as byproducts. Solid oxide fuel cells, especially those operating via proton transport, have gained prominence due to their ability to function at intermediate temperatures while maintaining good performance and efficiency. The construction of the electrolyte (a key component of the cell) poses a challenge; however, some formulations show promise, such as $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) with the addition of sintering additives. ZnO is the most studied sintering additive in perovskite compositions, but other additives, like Fe_2O_3 and Mn_2O_3 , offer advantages, although they are not widely studied for BCZY27 compositions in the literature. This study aims to analyze the BCZY27 formulation with ZnO, Fe_2O_3 and Mn_2O_3 additives synthesized using the Modified Pechini method and ZnO, Fe_2O_3 additives synthesized via solid-state reaction. After synthesizing the powders using both methods and sintering at 1500°C , the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld analysis, scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), apparent density and porosity measurements, and impedance spectroscopy. Results showed effective densification (above 95%) for compositions obtained via the Modified Pechini method, regardless of the sintering additive, where densification occurred via liquid-phase sintering. In contrast, solid-state reaction-derived powders exhibited insufficient densification. Analyses revealed that Fe_2O_3 and Mn_2O_3 additives led to the formation of secondary phases during sintering, reducing conductivity and increasing activation energy compared to compositions with ZnO. Using ZnO as an additive in the solid-state reaction composition resulted in a secondary phase; however, density, activation energy, and conductivity values were within the ideal range for use as an electrolyte. The most promising result was found for the Modified Pechini composition with ZnO, which achieved approximately 98% densification, an activation energy of 0.47 eV, and a conductivity of $1.07 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$, with no secondary phase formation, suggesting zinc was incorporated into the perovskite structure.

Keywords: fuel cell, electrolyte, perovskite, sintering additives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação das eficiências de conversão de várias tecnologias em energia elétrica.....	23
Figura 2 - Adequabilidade do sistema célula a combustível à demanda	24
Figura 3 - Célula Combustível de óxido sólido condutora de íons oxigênio	28
Figura 4 - Célula Combustível de óxido sólido condutora de prótons.....	31
Figura 5 - Representação esquemática da região de fase tripla	35
Figura 6 - Estrutura da Perovskita.....	36
Figura 7 - Comparação entre densidade de potência de células cerâmicas protônicas (perovskita) com células de óxido sólido (dopadas com zircônio e cério)	41
Figura 8 - Estratégias para a melhora na condutividade protônica	43
Figura 9 - Efeitos dos óxidos de metais de transição como aditivos de sinterização para BYZ	44
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio BaO – CeO ₂	46
Figura 11 - Diagrama de fases para BaO- Fe ₂ O ₃	48
Figura 12 - Representação bidimensional da geração de vacâncias.....	51
Figura 13 - Representação do mecanismo de condução protônica	52
Figura 14 - Fluxograma da obtenção do pó pelo método Pechini modificado	56
Figura 15 - Fluxograma da obtenção do pó pelo método de reação no estado sólido.....	57
Figura 16 - Esquema hidratação do eletrólito para medidas de espectroscopia de impedância.....	60
Figura 17 - Circuito equivalente considerando interior de grão, contorno de grão e eletrodo	61
Figura 18 - Gráfico de Nyquist.....	61
Figura 19 - DRX do BCZY obtida pelo método Pechini e calcinada a 1250°C	63
Figura 20 - Micrografia do pó da composição BCZY27 após a calcinação em 1250°C obtida pelo método Pechini modificado com mapeamento por EDS.....	64
Figura 21 - Difratoograma de raios X para a composição P-BCZY27 sinterizada a 1500°C	65
Figura 22 - Difratoograma de raios X para a composição P-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C.	66
Figura 23 - Difratoograma de raios X para a composição P-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C.	67

Figura 24 - Difratoograma de raios X para a composição P-BCZY27-Mn sinterizada 1500°C.	68
Figura 25 - Micrografia da composição P-BCZY27 sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS.	71
Figura 26 - Micrografia da composição P-BCZY27-Zn, atacada e polida com mapeamento por EDS.	73
Figura 27 - Micrografia da composição P-BCZY27-Fe, atacada e polida com mapeamento por EDS.	74
Figura 28 - Micrografia e EDS dos elementos Zr e Fe na composição P-BCZY27-Fe polida e atacada termicamente.	75
Figura 29 - Micrografia da composição P-BCZY27-Fe da superfície fraturada e atacada.	76
Figura 30 - Micrografia da composição P-BCZY27-Mn, atacada e polida contendo o mesmo aumento e retratando diferentes regiões da amostra com mapeamento por EDS.	77
Figura 31- Micrografia da composição P-BCZY27-Mn da superfície fraturada e atacada.	78
Figura 32 - Gráfico de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Zn.	79
Figura 33 - Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY27-Zn sob atmosfera úmida para as temperaturas de 150, 250 e 450°C.	80
Figura 34 - Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY27-Zn sob atmosfera seca para as temperaturas de 150, 250 e 450°C.	81
Figura 35 - Gráfico de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Fe.	82
Figura 36 - Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY-Fe nas temperaturas de 150 e 450°C sob atmosfera úmida.	83
Figura 37 - Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY-Fe nas temperaturas de 150 e 450°C sob atmosfera seca.	83
Figura 38 - Diagrama de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Mn.	84
Figura 39 – Gráfico de Nyquist para composição P-BCZY27-Mn para temperaturas de 200 e 450°C sob atmosfera úmida.	84
Figura 40 – Gráfico de Nyquist para composição P-BCZY27-Mn para temperaturas de 200 e 450°C sob atmosfera seca.	85
Figura 41 - Gráfico de Nyquist para as composições obtidas pelo método Pechini modificado sob atmosfera de H ₂ úmido a 350°C.	86
Figura 42 - Difratoograma de raios X para BCZY27 calcinada a 1250°C.	87
Figura 43 – Micrografia antes da moagem (a) e após a moagem do pó (b) com EDS para a composição BCZY27 obtida por reação no estado sólido.	88

Figura 44 - Difratoograma de raios X para a composição M-BCZY27 sinterizada a 1500°C ...	89
Figura 45 - Difratoograma de raios X para a composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C	90
Figura 46 - Difratoograma de raios X para a composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C	91
Figura 47 - Micrografia da composição M-BCZY27 sinterizada a 1500°C , atacada e polida com mapeamento por EDS	93
Figura 48 - Micrografia da composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS.....	94
Figura 49 – Micrografia da composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C, atacada e polida.....	95
Figura 50 - Micrografia da composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS.....	96
Figura 51 - Micrografia da composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C, atacada e polida.....	97
Figura 52 - Diagrama de Arrhenius para a composição M-BCZY27_Zn	98
Figura 53 - Nyquist para M-BCZY27-Zn sob atmosfera úmida.....	99
Figura 55 - Nyquist para M-BCZY27-Zn sob atmosfera seca	99
Figura 56 - Diagrama de Arrhenius para a composição M-BCZY27-Fe	100
Figura 57 - Nyquist para M-BCZY27-Fe sob atmosfera úmida.....	100
Figura 58 - Nyquist para M-BCZY27-Fe sob atmosfera seca	101
Figura 59 - Nyquist para M-BCZY27-Zn e M-BCZY27-Fe sob atmosfera úmida a 350°C	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-Principais tipos de células a combustível	26
Quadro 2-Comparativo para valores de condutividade	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Reagentes utilizados para obtenção da composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	54
Tabela 2- Denominação das composições estudadas	57
Tabela 3- Composição, % de fases, parâmetros de célula e densidade teórica das composições $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas pelo método Pechini modificado.....	69
Tabela 4- Dados de porosidade aparente, densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa para as composições obtidas por Pechini modificado.....	70
Tabela 5- Distribuição dos elementos baseada no EDS para P-BCZY27.....	72
Tabela 6-Energia de ativação e condutividade para composições obtidas por Pechini modificado.	86
Tabela 7- Composição, % de fase, parâmetros de célula e densidade teórica das composições $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas via reação no estado sólido	91
Tabela 8- Valores de porosidade aparente, densidade aparente, densidade relativa das composições M-BCZY27, M-BCZY27-Zn, M-BCZY27-Fe sinterizadas a 1500°C.	92
Tabela 9- Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27	93
Tabela 10- Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27-Zn.....	95
Tabela 11-Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27-Fe.....	97
Tabela 13-Comparativo de densificação referente ao método de síntese.	103
Tabela 14-Comparativo entre as fases formadas e suas respectivas proporções para as duas sínteses.	104
Tabela 15- Comparativo entre energia de ativação e condutividade	105

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1. HISTÓRICO – RETROSPECTIVA E AVANÇOS NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ..	20
3.2 CONCEITO – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	22
3.3 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	25
3.3.1 Célula a Combustível Alcalina (AFC- Alkaline Fuel Cell)	26
3.3.2 Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEFC- Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	26
3.3.3 Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC- Direct Methanol Fuel Cell)	27
3.3.4 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC-Phosphoric Acid Fuel Cell)	27
3.3.5 Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell) ...	27
3.3.6 Célula a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS)	28
3.3.7 Célula a Combustível de Óxido Sólido Condutor de Prótons (PCFC- Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell)	30
3.4 COMPONENTES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	33
3.4.1 Eletrólito	33
3.4.2 Cátodo	34
3.4.3 Ânodo	34
3.5 MATERIAIS PARA AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO CONDUTORA DE PRÓTONS	36
3.5.1 Perovskitas	36
3.5.2 Ceratos e Zirconatos de Bário	38
3.5.3 Aditivos de Sinterização	42
3.6 SÍNTESE DOS PÓS VIA MÉTODO PECHINI MODIFICADO E VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	45
3.7 SINTERIZAÇÃO DO BCZY VIA FASE LÍQUIDA	46
3.8 CONDUTIVIDADE PROTÔNICA	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	54

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	54
4.2 MÉTODOS.....	54
4.2.1 Obtenção dos Pós $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ Via Método Pechini Modificado	54
4.2.2 Obtenção dos Pós $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ Via Reação no Estado Sólido	56
4.2.3 Identificação das Amostras	57
4.2.4 Conformação e Sinterização	58
4.2.5 Caracterização.....	58
4.2.5.1 Densidade e porosidade aparente	58
4.2.5.2 Difratomia de raios X e refinamento Rietveld	59
4.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS).....	59
4.2.5.4 Espectroscopia de impedância.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1 BCZY COM ADIÇÃO DE ZINCO, FERRO E MANGANÊS OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	63
5.1.1 Caracterização do Pó Obtido pelo Método Pechini Modificado por Difração de Raios X	63
5.1.2 Caracterização do Pó Obtido pelo Método Pechini Modificado por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	64
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	65
5.2.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	65
5.2.2 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa.....	70
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	70
5.2.4 Espectroscopia de Impedância	78
5.3 BCZY COM ADIÇÃO DE ZINCO E FERRO OBTIDO PELA SÍNTESE VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	87
5.3.1 Caracterização do Pó Obtido por Síntese Via Reação no Estado Sólido por Difração de Raios X.....	87
5.3.2 Caracterização do Pó Obtido por Síntese Via Reação no Estado Sólido por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	88

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS OBTIDOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO	89
5.4.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	89
5.4.2 Porosidade Aparente, Densidade Aparente e Densidade Relativa.....	92
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	92
5.4.4 Espectroscopia de Impedância	97
6 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO ELETRÓLITO BCZY27	103
7 CONCLUSÕES	106
REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização sobre questões ambientais e fontes inadequadas de recursos energéticos forçou a sociedade a procurar novas fontes de energia alternativas limpas que reduzam os impactos causados ao meio ambiente e que possam ser usados sem restrições. A matriz energética brasileira é uma das limpas e diversificadas do mundo, contando com combustíveis derivados de fontes hidráulicas, de cana de açúcar, e energia eólica e solar, no entanto cerca de 35% provêm do petróleo e seus derivados(Ben, 2024). No cenário mundial, sabe-se que o uso de energia não renovável ainda domina as estatísticas das matrizes energéticas mundiais, entretanto tem apresentado desvantagens políticas e ambientais, uma vez que seu uso resulta na emissão de gases associados ao efeito estufa e a chuva ácida(Guo, 2012).

Acordos e conferências têm sido realizados em diversos países com o objetivo de estudar estratégias e mudanças capazes de controlar e frear os impactos ecológicos causados pelo uso de combustíveis fósseis. Em uma das reuniões mais recentes sobre o clima, a conferência do clima da Organização das Nações Unidas (COP28), foi considerado uma gradual redução do uso de combustíveis fósseis para reduzir os gases do efeito estufa. Com relação à energia renovável, o acordo prevê triplicar a capacidade de energia renovável em nível mundial e duplicar a taxa média anual global de melhorias na eficiência energética até 2030 (Jiang et al., 2024).

As fontes renováveis de energia vêm ganhando espaço, e entre elas estão a energia solar, geotérmica e biomassa, eólica, hidráulica. Elas têm como benefício a geração de energia limpa, implicando em um mínimo impacto ambiental. Porém, o alto custo e a baixa eficiência na conversão de energia, limitações geográficas e inconstâncias no fornecimento devido a fatores climáticos, impedem a utilização desses recursos em grande escala (Wee et al., 2012).

Uma alternativa a isso são as células a combustível, as quais destacam-se por: elevado rendimento na conversão energética; fornecimento ininterrupto de energia, desde que seja mantido abastecimento de combustível; diversidade de combustíveis que permite baixa geração de poluentes; independência em relação às condições climáticas e a aplicação em diversos dispositivos, desde foguetes espaciais a equipamentos portáteis (Mekhilef, 2012; Upreti et al., 2012).

A aplicação de células a combustível é categorizada por três grandes áreas,

segundo Hossain (Hossain et al., 2017):

1. Geração/ aplicação de energia estacionária (unidades de energia primária e sistemas de energia ininterrupta).
2. Geração de energia portátil/ aplicação (câmera, laptop)
3. Poder para transporte / aplicação móvel

As células a combustível são dispositivos formados por eletrodos porosos (ânodo e cátodo) e um eletrólito denso localizado entre eles. As reações químicas que ocorrem em seu interior geram energia que é convertida em energia elétrica e suscitam como subprodutos água e calor (Wendt, 2000).

Existem vários tipos de células que se diferenciam, principalmente, pelo tipo de eletrólito e trabalham em uma variada faixa de temperaturas. Dentre essas células, têm-se as células a combustível de óxido sólido (CaCOS), que tem como eletrólito uma cerâmica sólida condutora de íons. As CaCOS apresentam alta eficiência na geração de energia, operação silenciosa, baixa emissão de gases do efeito estufa. No entanto, as CaCOS operam em faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C, o que dificulta o seu uso e reduz a durabilidade da célula. Para reduzir a temperatura de operação dessas células, estão sendo estudadas as células a combustível de óxido sólido condutoras de prótons (PCFC), que têm a vantagem de trabalhar em temperaturas intermediárias (400°C a 600°C), pois o íon a ser conduzido pelo eletrólito é o próton (H^+), que apresenta tamanho reduzido e elevada mobilidade, permitindo uma cinética de reação elevada (Vinke, 2010).

Materiais com estrutura da perovskita, que possui elevada capacidade de substituição de cátions possibilitando a inserção de uma série de dopantes, são utilizados como eletrólitos em células a combustível de óxido sólido condutoras de prótons. Estudos revelam que a perovskita do tipo cerato de bário apresenta elevada condutividade protônica trabalhando em temperaturas intermediárias, mas possui baixa estabilidade dimensional e química. As perovskitas do tipo zirconato de bário são quimicamente estáveis mais possuem baixa condutividade protônica quando não dopada. A adição de ítrio nesse material provoca a formação de vacâncias de oxigênio as quais favorecem o transporte dos prótons (Afif et al., 2016a; Azad; Irvine, 2008; Ishihara, 2009; Tao; Irvine, 2006).

Uma maneira de alcançar um equilíbrio entre condutividade e estabilidade é proporcionar uma mistura entre cerato e zirconato de bário dopado com ítrio. Elaborando uma composição $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY27), pode-se conseguir um

material cuja condutividade de prótons seja elevada e apresente estabilidade química e física suficientes (Li et al., 2013).

Muito se tem a estudar sobre as células a combustível, desde a composição até o processamento do eletrólito. A utilização de um método simples de síntese facilita as etapas de fabricação e reduz o custo de produção destes dispositivos.

O presente trabalho objetiva o estudo da influência dos aditivos de sinterização e de duas rotas de processamento dos pós. A composição estudada para o eletrólito $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) foi acrescida de aditivos como zinco, ferro e manganês para composições obtidas pelo método Pechini modificado e de zinco e ferro para a síntese do pó via reação no estado sólido.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização do eletrólito $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) acrescido de aditivos de sinterização como óxidos de zinco, ferro e manganês para composições obtidas pelo método Pechini modificado e óxidos de zinco e ferro para composições obtidas por reação em estado sólido.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Sintetizar das composições BCZY27 pelo método Pechini modificado, com aditivos de sinterização ZnO , Fe_2O_3 e Mn_2O_3 .
- Sintetizar das composições BCZY27 pelo método da reação no estado sólido, com aditivos de sinterização ZnO , Fe_2O_3 .
- Sinterizar das composições BCZY27 obtidas pelos dois métodos de síntese.
- Caracterizar por difração de raios X (DRX) com análise Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), densidade e porosidade aparente e espectroscopia de impedância.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. HISTÓRICO – RETROSPECTIVA E AVANÇOS NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

As primeiras pesquisas em células a combustível ocorreram há aproximadamente dois séculos quando, William Robert Grove, utilizando conhecimentos de eletrólise da água, propôs a reversão desta reação para produção de eletricidade. Ele percebeu que se a eletrólise poderia decompor a água em hidrogênio e oxigênio, então o oposto seria verdade. A bateria de gás, como foi chamada inicialmente, era composta por dois eletrodos de platina. Uma extremidade dos eletrodos foi imersa em uma solução de ácido sulfúrico, enquanto as outras duas foram seladas em recipientes separados de hidrogênio e oxigênio, assim uma corrente constante fluía entre os eletrodos (Andújar; Segura, 2009).

Mond e Langer, em 1889, relataram suas experiências ao tentarem construir a primeira célula funcional utilizando ar e gás de carvão industrial. Eles verificaram diversas dificuldades quando utilizavam eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólitos em estado sólido (Upreti et al., 2012).

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, um dos cientistas fundadores da físico-química, determinou experimentalmente as funções dos vários componentes de uma célula a combustível: eletrodos, eletrólito, agentes de oxidação e redução, cátions e ânions. Ele contribuiu com muitas das teorias sobre as células a combustível (Upreti et al., 2012). Apenas em 1900, Walther Nernst usou pela primeira vez o eletrólito sólido de zircônia (Andújar; Segura, 2009).

Na década de 60, a NASA utilizou a célula a combustível nos projetos espaciais Apollo e Gemini (Melo, 2007). Além de ser uma fonte de energia eficiente, e que utilizava um combustível leve e com grande densidade de energia, o hidrogênio líquido, elas também tinham a vantagem de ter como subproduto a água pura, que tripulantes poderiam consumir (Gusso, 2008). 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 (Mendonça, 2014).

Em 1993, foi desenvolvido o primeiro veículo comercializável movido à célula a combustível pela empresa Ballard, utilizando a tecnologia da célula a combustível de

membrana trocadora de prótons (Gross, 2010). Devido a sua melhor eficiência e possibilidade de cogeração de calor em operação a elevadas temperaturas, o desenvolvimento dos sistemas de células a combustível de carbonato fundido e de óxido sólido se intensificaram (Ormerod, 2003).

Em 2014, a Toyota lançou o modelo sedan de quatro lugares, Mirai, que foi equipado com um sistema de propulsão movido a célula a combustível renovável. O veículo contém dois tanques de hidrogênio com capacidade de aproximadamente 142 litros sob alta pressão (cerca de 87,5 MPa) e apresenta uma autonomia de 502 km (Nichols, 2024).

Montadoras asiáticas – Toyota, Hyundai e Honda lançaram em 2016 veículos com células a combustível de hidrogênio (FCV). Os FCV são automóveis elétricos que usam, no lugar da bateria tradicional, um sistema que não depende de recargas na tomada. Esses veículos contêm células a combustível movidas a hidrogênio, que é armazenado sob alta pressão em um tanque reforçado, e seu funcionamento gera eletricidade e o único subproduto da reação é o vapor de água. A autonomia pode chegar até 500 km e o tempo de reabastecimento é cerca de três minutos. Além disso, a célula a combustível não se degrada com o tempo (Bessel, 2016).

Em 2018 começou a operar na Alemanha o trem mais limpo do mundo. Ainda em fase de testes, o veículo está equipado com células a combustível que convertem hidrogênio e oxigênio em eletricidade e não emitem nenhum tipo de poluente. A viagem é silenciosa, mas não tão rápida, com velocidade máxima de 140 km/h. Os trens são abastecidos em uma estação móvel de hidrogênio gasoso, e possuem uma autonomia total de mil quilômetros (Galileu, 2018).

Com início da produção por volta de 2020, a General Motors e a Honda anunciaram a primeira joint-venture da indústria automotiva para produção em massa de um sistema avançado de células a combustível de hidrogênio que será utilizado nos futuros produtos das duas marcas (Bessel, 2016).

Como o hidrogênio não é encontrado em estado puro na natureza, importantes inovações no seu processo de produção recebem destaque. Em novembro de 2016, cientistas da Universidade de Stanford, nos EUA, criaram uma forma potencialmente barata e sustentável de extrair o gás. O chamado “separador de água” consiste em eletrodos imersos que, quando iluminados pela luz do sol, transformam o líquido em hidrogênio e oxigênio. A grande inovação no processo está em uma camada ultrafina de níquel que cobre os eletrodos, feitos de silício para evitar o desgaste do dispositivo.

Hoje, mais de 50 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas anualmente a partir de combustíveis fósseis, especialmente gás natural (Bessel, 2016).

Estudiosos apontam que o Brasil possui grande potencial de geração de hidrogênio, pois pode ser obtido a partir da reforma do etanol. A estimativa é que até 2050 grande parte do hidrogênio será proveniente da mistura do hidrogênio verde (produzido utilizando fontes renováveis) e do hidrogênio azul (extraído do gás natural, somente de houver captura de CO₂)(Lima, 2024).

3.2 CONCEITO – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível consiste em um dispositivo de conversão de energia que transforma a energia química, diretamente, em energia elétrica e calor, como resultado da reação química entre combustível (H⁺) e agente oxidante (O₂). Esta operação ocorre por meio da oxidação do combustível, sendo gases de hidrocarbonetos leves e hidrogênio os mais utilizados, que acarreta liberação de elétrons, resultando em uma corrente elétrica e tendo como produtos da reação calor e a formação de CO₂ e H₂O, dependendo do combustível utilizado (Steele; Heizel, 2001).

Nas células a combustível condutoras de prótons, os prótons resultantes da oxidação do combustível (equação 1) são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo, onde ocorre a entrada do gás oxigênio. Os elétrons provenientes da corrente gerada, os prótons e o oxigênio reagem e formam como produto dessa reação água e calor (equação 2). A formação da molécula de água gera uma variação negativa de entalpia e libera calor, o que caracteriza uma reação exotérmica.



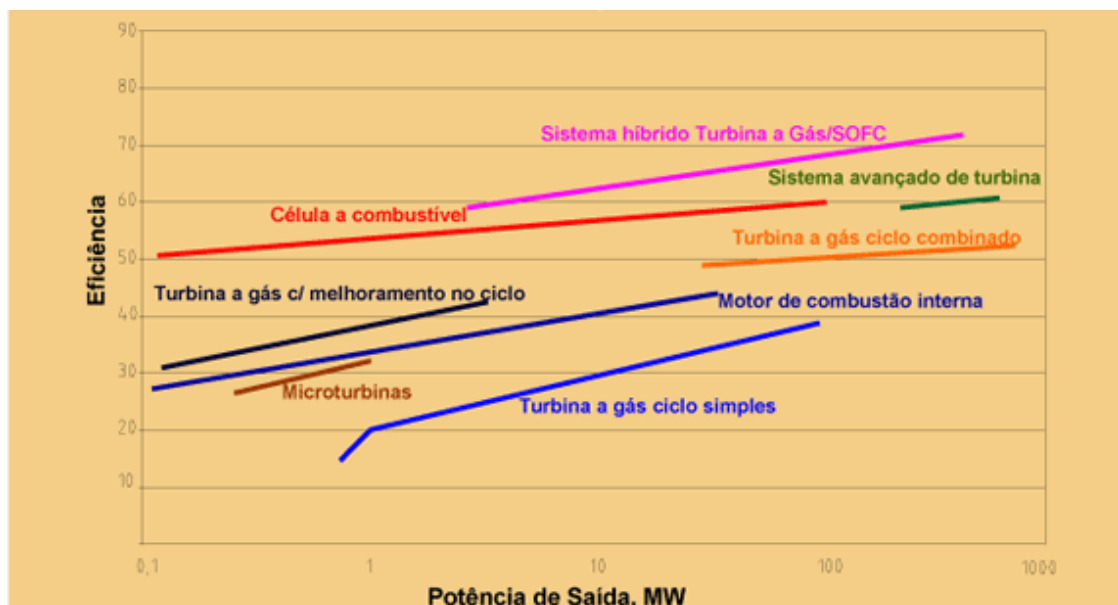
A célula a combustível não requer recarga e não pode armazenar energia, e funciona desde que, tanto o combustível quanto o oxidante sejam fornecidos aos eletrodos.

Uma célula unitária é formada por três elementos básicos: os eletrodos (cátodo e ânodo), e um eletrólito condutor de íons. Existem várias configurações de células a

combustível, as quais se diferenciam, principalmente, pelo tipo de eletrólito, mas todas consistem em dois eletrodos que devem ser porosos, e entre eles um eletrólito que deve ser denso para evitar o contato entre os eletrodos e permitir o fluxo de íons negativos ou prótons (Haile, 2003; Milewski, et al, 2007).

Sendo assim, o processo não está sujeito às restrições do ciclo de Carnot, onde ocorrem perdas de energia na forma de calor e trabalho. Como consequência, a célula a combustível é capaz de produzir energia elétrica com maior eficiência, silenciosamente, sem poluição e com maior autonomia (Energy, 2000). A figura 1 mostra a eficiência de conversão de vários sistemas em energia elétrica.

Figura 1- Comparação das eficiências de conversão de várias tecnologias em energia elétrica



Fonte: adaptado de ENERGY, D. OF. **Fuel Cell Handbook**. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, 2000.

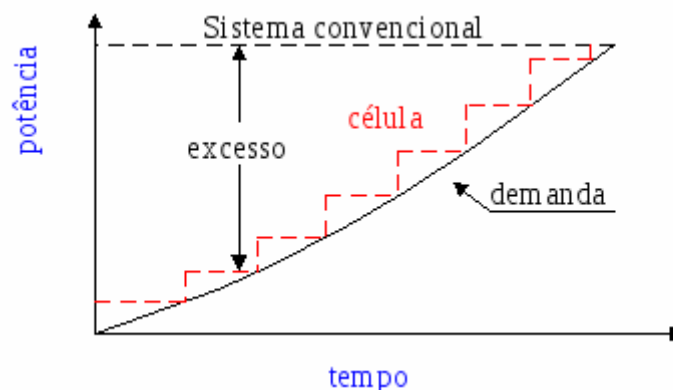
Uma célula a combustível é inerentemente um dispositivo de alta eficiência. Ao contrário das máquinas de combustão interna, nas quais um combustível é queimado, a célula a combustível converte energia química diretamente em energia elétrica. Devido a essa característica fundamental, as células a combustível podem converter combustíveis em energia útil em uma eficiência de até 60%, enquanto o motor de combustão interna é limitado a eficiências próximas a 40% ou menos (Energy, 2000).

A alta eficiência significa que há necessidade de menos combustível e um recipiente de armazenamento menor para uma necessidade de energia fixa. Por essa razão, as células a combustível são uma fonte de energia atrativa para missões

espaciais de duração limitada e para outras situações em que o combustível é muito caro e difícil de suprir (Britannica Academic, 2018).

A célula a combustível apresenta-se como um dos melhores sistemas de potência quando aspectos de crescimento da demanda são levados em consideração. A característica modular possibilita uma adequação perfeita ao crescimento do mercado consumidor (figura 2) (Lopes, 1999).

Figura 2- Adequabilidade do sistema célula a combustível à demanda



Fonte: LOPES. Célula Combustível, Departamento de engenharia agrícola da Universidade Federal de Viçosa – MG. Janeiro 1999.

Uma ampla gama de combustíveis líquidos e sólidos pode ser usada, como hidrogênio, gás natural reformado (isto é, metano que foi convertido em gás rico em hidrogênio) e metanol os quais são os principais combustíveis disponíveis para as células atuais. Para ser competitivo, um sistema de células a combustível deve atingir um bom equilíbrio de projeto com baixas perdas elétricas internas, eletrodos resistentes à corrosão, um eletrólito de composição constante, baixo custo de catalisador e combustíveis ecologicamente aceitáveis (Iwahara et al., 1981; Vinke, 2010).

Um desafio técnico que deve ser superado no desenvolvimento de células a combustível é montar um eletrodo que permita que o combustível gasoso entre em contato com o eletrólito, já que há uma mudança de meios sólidos e esse transporte deve ocorrer rapidamente. Se o compartimento do eletrólito ficar cheio de gás ou vapor e o gás oxidante também atingir o eletrólito pode ocorrer uma explosão, da mesma forma que se o gás combustível entrar no compartimento de gás oxidante. Portanto, para manter a operação estável em uma célula a combustível em funcionamento, um

projeto cuidadoso, construção e controle de pressão são essenciais (Britannica Academic, 2018).

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 determinará, já que a classificação das células depende exatamente do tipo de eletrólito utilizado. Estudos têm mostrado um crescente interesse pela elaboração de células a combustível de óxido sólido que trabalhem a temperaturas intermediárias e sejam condutoras de prótons (Azad et al., 2008; O'hayre, 1996).

Para ser utilizado como eletrólito em células a combustível de óxido sólido, um material, além de elevada condutividade iônica, compatibilidade química e térmica com os materiais dos eletrodos, deve apresentar elevada densidade ($\geq 95\%$ da densidade teórica), evitando que ocorra fluxo de gás entre os eletrodos, e ser o mais fino possível a fim de minimizar perdas ôhmicas (resistência por área específica) (Will et al., 2000).

Os eletrodos devem ter permeabilidade ao combustível e ao oxidante 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 impermeáveis ao eletrólito para que este não impeça o acesso dos gases à zona de reação (Amado, 2007).

3.3 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são geralmente categorizadas pelas propriedades químicas do eletrólito usado como condutor iônico na célula e podem ser classificadas segundo a temperatura de operação.

Uma comparação das temperaturas de operação e as eficiências dos tipos de células são apresentadas no quadro 1.

Quadro 1-Principais tipos de células a combustível

	BAIXA TEMPERATURA					TEMPERATURA INTERMEDIÁRIA		ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	HT-PEFC	DMFC	PAFC	PCFC	TI-CaCO ₃	MCFC	CaCO ₃
ELETRÓLITO	ALCALINO	POLIMÉRICO	POLIM. DE ALTA TEMPERATURA	POLIM. METANOL DIRETO	ÁCIDO FOSFÓRICO	PEROVSKITA	CERÂMICO CÉRIA	CARBONATO FUNDIDO	CERÂMICO ZIRCÔNIA
TEMPERATURA	80-200°C	80-100°C	120-180°C	80-100°C	200°C	400-600°C	500-700°C	650°C	700-1000°C
COMBUSTÍVEL	H ₂	H ₂	H ₂ /CO	Metanol	H ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ /CO/CH ₄	H ₂ /CO/CH ₄
EFICIÊNCIA	50-60%	40-45%	40-50%	25-30%	40-45%	50-60%	50-55%	50-55%	50-55%

Fonte: adaptado KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003. VINKE, I. **An introduction to Fuel Cells**. Rio de Janeiro: 2010

3.3.1 Célula a Combustível Alcalina (AFC- Alkaline Fuel Cell)

São as células a combustível mais antigas, e foram utilizadas principalmente em aplicações militares. São dispositivos que possuem uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como eletrólito. O combustível é quase sempre gás hidrogênio, com oxigênio (ou oxigênio no ar) como o oxidante, sendo que 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. Os eletrodos podem ser de níquel, prata ou metais nobres (EG&G Technical Services, 2004; Ormerod, 2003; Wendt, 2000).

3.3.2 Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEFC- Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

O eletrólito das Células a Combustível de Eletrólito Polimérico é uma membrana de troca iônica condutora de prótons. Ela utiliza hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante. A temperatura de operação é tipicamente entre 80 e 90°C. Os eletrodos são feitos de carbono e platina, no entanto o CO é um contaminante, mesmo em pequenas quantidades, por isso o gás combustível deve ser livre de CO (EG&G Technical Services, 2004; Ormerod, 2003). As Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (HT-PEFC) de alta temperatura são um tipo de célula no qual a membrana é modificada usando poliamidas, o que permite operar a

temperaturas de até 180°C, e reduzir drasticamente a sensibilidade ao CO (Vinke, 2010).

3.3.3 Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC- Direct Methanol Fuel Cell)

São um tipo particular de células de membranas poliméricas, que podem ser alimentadas diretamente com metanol líquido. Estas células usam eletrodos de platina, que são afetados pelos produtos de decomposição do metanol, tanto no ânodo, como no cátodo. Apresentam as menores eficiências entre as células a combustível, mas com a vantagem de não precisar reformar o metanol (EG&G Techninical Services, 2004).

3.3.4 Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC-Phosphoric Acid Fuel Cell)

Essas células têm um eletrólito de ácido ortofosfórico. Devido à temperatura de operação, entre 75 e 200°C, permite a cogeração de energia. Pode usar como combustível o hidrogênio contaminado com dióxido de carbono catalisado e um oxidante de ar ou oxigênio. Os eletrodos consistem em carbono catalisado e são dispostos em pares, lado a lado para criar um circuito de geração em série. A estrutura de enquadramento para este conjunto de células é feita de grafite, o que aumenta significativamente o custo (Britannica Academic, 2018; EG&G Techninical Services, 2004).

3.3.5 Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell)

Para essas células o eletrólito é uma mistura de carbonatos (alcalinos) contidos numa matriz de cerâmica de LiAlO_2 . Em alta temperatura, o carbonato fundido é um ótimo condutor iônico, nesse caso, a temperatura operacional é de cerca de 650°C. 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 gás hidrogênio, gás metano ou uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono gerada a partir de água e um

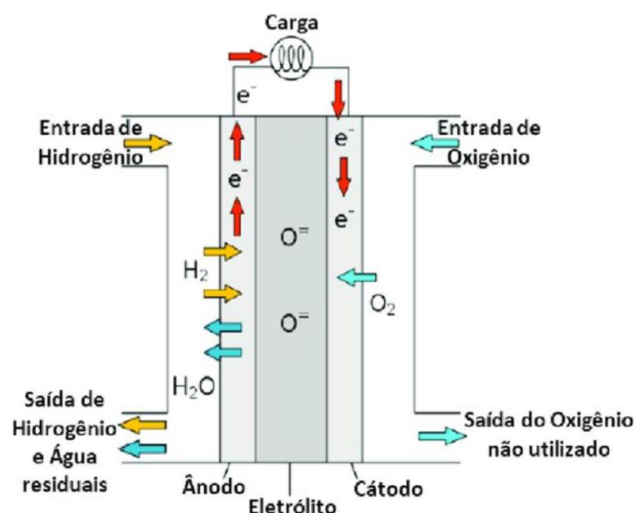
combustível fóssil. Os eletrodos são de níquel no ânodo e óxido de níquel no cátodo(O'hayre, 1996; Ormerod, 2003).

O aquecimento até as temperaturas operacionais pode levar várias horas, e a operação em altas temperaturas cria um problema de projeto para peças e juntas do sistema de vida longa, especialmente se as células precisarem ser aquecidas e resfriadas com frequência. Esse tipo de célula apresenta boa eficiência, podendo atingir 45%, mas a operação com sais corrosivos em altas temperaturas é a principal desvantagem (Britannica Academic, 2018; EG&G Technical Services, 2004).

3.3.6 Célula a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS)

Na célula a combustível de óxido sólido convencional, o eletrólito é um material cerâmico denso que transporta íons de oxigênio. De acordo com a figura 3, o combustível, H_2 é alimentado no lado do ânodo e sofre oxidação, onde os elétrons são liberados para o circuito na direção do cátodo(Afif et al., 2016b; Tarôco, 2009).

Figura 3- Célula Combustível de óxido sólido condutora de íons oxigênio



Fonte: RIBEIRO, et al. State of the art of the use of fuel cells for hybrid electric propulsion in aircraft. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 7, 2022.

O oxigênio flui através da superfície do cátodo. O cátodo poroso permite a difusão de espécies de oxigênio após sua redução. O oxigênio se difunde no eletrólito e reage com o hidrogênio (H^+) no ânodo. A partir desta reação, a água é produzida no ânodo, em contraste com a célula a combustível de óxido sólido condutor de prótons(Afif et al., 2016b; Tarôco, 2009).

Um sistema de conversão ou dispositivo que produz eletricidade e calor da reação química entre um combustível (por exemplo, gás natural, biodiesel, H_2 e etanol) e agente oxidante (O_2) é conhecido como célula a combustível de óxido sólido (CaCOS). Em outras palavras, a CaCOS permite a passagem do transportador de carga e a transferência de carga na interface, resultando na conversão de energia química em energia elétrica (Minh, 2004).

As células a combustível de óxido sólido, são células sólidas, de material cerâmico, composta por eletrodos porosos (ânodo e cátodo) e um eletrólito denso que é condutor iônico em altas temperaturas. Nernst foi o primeiro a demonstrar os óxidos usados em 1899, que geralmente são uma mistura de ítria e zircônia (ZEI). A temperatura típica de funcionamento é de cerca de 800-1000°C, onde certos eletrólitos de óxido se tornam altamente condutores de íons de oxigênio (Stambouli; Traversa, 2002; Steele; Heizel, 2001).

Na maioria dos casos, a CaCOS funciona a temperaturas elevadas, isso requer não apenas energia extra para aquecimento, mas também a estabilidade e o desempenho dos materiais nessas temperaturas de operação precisam ser considerados (Kreuer, 2003). As CaCOs 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 (Minh, 1993).

São células que operam com altas eficiências e que são resistentes ao gás carbônico, sendo possível usar hidrocarbonetos como combustíveis, mas por causa da alta temperatura tem problemas de compatibilidade entre os materiais, e de corrosão dos componentes metálicos, resultando em altos custos de manutenção e produção levando a algumas preocupações práticas e fenômenos adversos como formação de fase de isolamento e interação de materiais (EG&G Technical Services, 2004; Haering et al., 2005; Liu et al., 2009; Singhal, 2000; Yokokawa et al., 2001).

A alta temperatura de operação gera sistemas de alto custo e aplicabilidade comprometida pois limita a seleção de materiais para sua confecção e favorece a reatividade entre eletrodo e eletrólito, além de problemas causadas pela expansão térmica dos componentes da célula. Estudos buscam a redução na temperatura de operação da célula para aumentar o tempo de vida, reduzindo assim os custos do sistema total e mantendo um bom desempenho, ampliando a possibilidade de materiais que podem ser usados em sua fabricação (Ahmed et al., 2008; Azad; Irvine, 2009; Huijsmans, et al., 1998; Norby, 2001).

3.3.7 Célula a Combustível de Óxido Sólido Condutor de Prótons (PCFC- Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cell)

Estudos mais recentes trazem uma tecnologia de célula a combustível pode ser oferecida pelos condutores de prótons de óxido sólido. Esses eletrólitos condutores funcionam como células a combustível a temperaturas intermediárias (400-600°C) e desempenham papéis importantes, especialmente tratando-se de economia de combustível hidrogênio (Afif et al., 2016b; Iwahara et al., 2004; Radenahmad et al., 2016a). A redução da temperatura de operação dos eletrólitos permite uma alta condutividade iônica na temperatura intermediária (Huijsmans et al., 1998; Park et al., 2014).

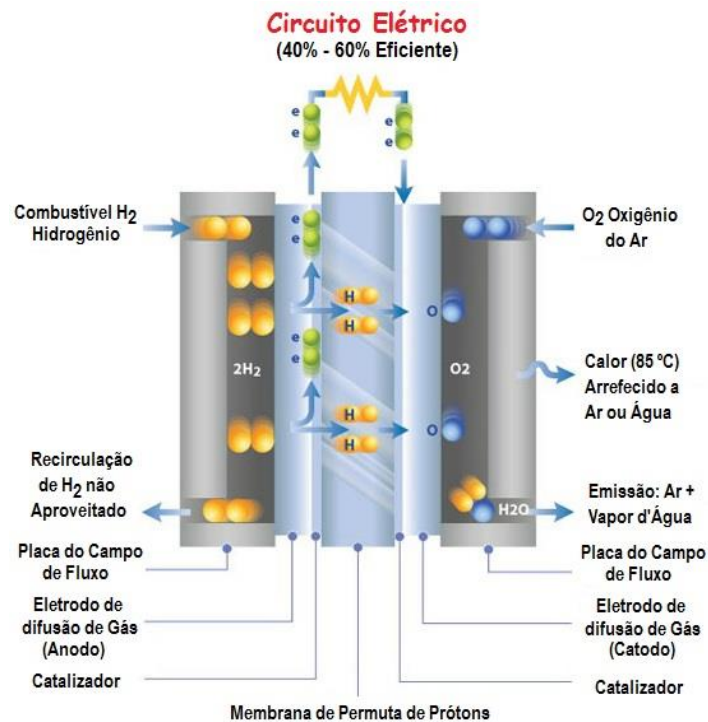
Os materiais condutores de prótons apresentam elevado destaque, especialmente nos dispositivos que usam como fonte de energia o hidrogênio, porque é um combustível renovável e de elevada densidade de energia. Nesse contexto, densidade de energia está relacionada a massa de um corpo com a energia nele armazenada, ou seja, quanto mais alta a densidade de energia, mais energia pode ser armazenada ou transportada pela mesma quantidade de massa (Souza; Muccillo, 2010).

Nas células a combustível de óxido sólido condutora de prótons (figura 4), o combustível hidrogênio é alimentado no ânodo e sofre reação de oxidação, liberando elétrons conforme representada pela equação 3.



Os elétrons gerados são liberados para o circuito externo na direção do cátodo, produzindo uma corrente contínua. A combinação das reações eletrocatalíticas, que tem como força motriz o gradiente de concentração existente, permite que o sistema se mantenha e a energia elétrica seja obtida e coletada por meio de coletores de corrente fixados na superfície de ambos os eletrodos. O eletrólito deve ser condutivo o suficiente para transportar o próton H^+ . As espécies H^+ produzidas ao mesmo tempo que os elétrons são liberados, e espalhadas através da membrana do condutor de prótons até o cátodo (Minh, 1993; Singhal; Kendall, 2002).

Figura 4-Célula Combustível de óxido sólido condutora de prótons



Fonte: adaptado de ALI.D, et al. Sulfonating PVA membrane for PEM hydrogen fuel cell. The 9th International Renewable Energy Congress (IREC 2018). **Anais**. 2018.

A equação 4 representa a redução do oxigênio que acontece no cátodo.



Com a presença de oxigênio e elétrons do circuito externo, o próton reagirá com os íons O^{2-} que levam à formação de vapor de água no cátodo, conforme a equação 5.



Ao contrário da célula de óxido sólido convencional, não há moléculas de água geradas no lado do ânodo, portanto, este é um dos benefícios de uso do eletrólito condutor de prótons na célula a combustível de óxido sólido, onde, a circulação de combustível é desnecessária e, portanto, o combustível no ânodo permanece puro (Souza; Muccillo, 2010; Iwahara et al., 2004). O único resíduo do processo é água, o que mostra que a geração de energia elétrica pela célula a combustível é limpa por não emitir poluentes. Porém, para que a reação ocorra é necessário o

contato entre os gases, ou seja, é necessário que um dos íons migre através do eletrólito, passando de um eletrodo ao outro (Souza; Muccillo, 2010).

As células de condução protônica têm se tornado promissoras devido a sua eficiência; baixo impacto ambiental; excelente condutividade protônica, devido ao próton ser pequeno e apresentar alta mobilidade; é termodinamicamente estável e por isso permite uma diminuição significativa na temperatura de operação (Azad; Irvine, 2009; Norby, 2001).

Uma das características que o eletrólito deve possuir para que a condução iônica ocorra é a geração de vacâncias de oxigênio no material, responsáveis pela condução dos íons. O mecanismo de condução protônico mais aceito é o mecanismo de Grotthuss, já verificado em compostos a base de cerato de bário, no qual os íons H^+ são conduzidos por meio de saltos entre O^{2-} adjacentes formando e reorientando as hidroxilas OH^- . Compostos cerâmicos que apresentam este tipo de condução possuem, quase sempre, estrutura do tipo perovskita ABO_3 (Kreuer, 1996; Longo et al., 2006; Meulenberg, et al., 2006; Ouzaouit et al., 2006; Suksamai; Metcalfe, 2007).

Em muitos casos, os condutores de prótons apresentam condutividade mais alta do que os condutores de íons, especialmente na faixa de temperatura intermediária. No entanto, os dados da literatura compilados por Norby (Norby, 1999) mostram a existência de uma lacuna dentro da faixa de temperatura intermediária, na qual nenhum material demonstra alta condutividade de prótons. Diminuir essa lacuna seria muito vantajoso do ponto de vista técnico. Ao entender os fatores-chave que influenciam fortemente a condutividade do próton, deve ser possível melhorar as propriedades condutoras dos materiais e prever novos materiais que exibam alta condutividade de prótons (Hossain et al., 2017).

Estudos mostram que a redução da temperatura de operação das células pode causar perdas por polarização, reduzindo a cinética de operação. Sendo assim, Wachsman e Lee (Wachsman; Lee, 2011) trazem como opção a fabricação de eletrólitos mais finos e compostos de materiais que apresentem maior condutividade em temperaturas intermediárias, conseguindo assim reduzir a temperatura de funcionamento para 500°C.

As células a combustível do tipo planar apresentam a característica de geralmente utilizar o ânodo como suporte, sendo esse responsável por conferir resistência mecânica, proporcionando assim a possibilidade de reduzir a espessura dos demais componentes da célula. (Wachsman ; Lee, 2011)

3.4 COMPONENTES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

3.4.1 Eletrólito

O eletrólito é o componente que separa os eletrodos, estando encarregado de garantir que os íons se difundam do ânodo até o cátodo. Deve, portanto, apresentar elevada condutividade iônica (maior que 10^{-1} S/cm a 900°C) e baixa condutividade eletrônica (menor que 10^{-3} S/cm a 900°C) tornando possível a geração de um fluxo de elétrons pelo circuito externo e, portanto, eletricidade. Caso esses requisitos não sejam cumpridos ocorrerá um curto circuito e consequentemente a queda da eficiência da célula (Martínez, 2013; Park et al., 2014).

Para condutores protônicos, os valores de condutividade podem ser elevados a temperaturas mais altas, no entanto a mobilidade dos prótons depende da estrutura da cerâmica e do tipo de dopagem. Para a composição BaZrO_3 dopado com íons de cério ou outros cátions, os valores de condutividade podem apresentar valores de 10^{-2} a 10^{-3} S/cm variando a temperatura de 500°C a 800°C . Cerâmicas do tipo BaCeO_3 também apresentam valores de condutividade de 10^{-2} a 10^{-3} S/cm para temperaturas acima de 500°C . Para composições BCZY as condutividades variam entre 10^{-2} a 10^{-3} S/cm para temperaturas de 600°C , podendo atingir 10^{-2} S/cm a temperatura de 800°C e a 1000°C podendo chegar a 10^{-2} a 10^{-1} S/cm. Em temperaturas abaixo de 600°C a condutividade do BCZY é geralmente na ordem de 10^{-3} a 10^{-4} S/cm, no entanto essa faixa de temperatura ainda oferece um bom desempenho em comparação com outros materiais cerâmicos (Iwahara, 1992; Matsuzaki, 2005; Nowick; Du, 1995; Pelaez et al., 2021).

Segundo Holze (Holze, 2009) o eletrólito é o principal componente nos materiais eletrolíticos condutores protônicos, e ele deve possuir alguns requisitos indispensáveis, como: a) dimensionamento estável, sendo que a estrutura cúbica da fase formada é a mais estável; b) quimicamente estável em presença de atmosferas redutoras e oxidantes durante a operação; c) altamente denso para evitar a mistura dos gases redutores e oxidantes, enquanto que os eletrodos devem ser porosos para o transporte de gás; d) conduzir prótons com eficiência; e) elevada resistividade eletrônica; f) resistência ao choque térmico; g) ser de baixo custo e durável.

Na CaCOS convencional o eletrólito depositado tem uma espessura de 50-150 μm e esta espessura torna a sua resistência ôhmica elevada, portanto, tais células são apropriadas para operar em torno de 1000°C. No entanto, com um eletrodo sendo o suporte, a espessura do eletrólito pode ser muito menor, geralmente 5-20 μm e isso faz com que sua resistência ôhmica seja menor, portanto, torna-os adequados para operação em temperaturas mais baixas (Hossain et al., 2017).

3.4.2 Cátodo

O cátodo exerce a função de reduzir e ionizar o agente oxidante da forma de gás (O_2) a íon oxigênio (O^{2-}). Assim, é essencial que o cátodo possua boa condutividade eletrônica e iônica, possibilitando o transporte rápido dos gases. Além disso, a microestrutura do cátodo deve ser porosa para permitir o rápido transporte de gases (Ishihara, 2009).

O cátodo é o eletrodo onde ocorre a reação de redução do oxigênio, então o material deve ter atividade catalítica na decomposição do oxigênio, alta condutividade elétrica, estabilidade química e dimensional, coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula, apresentar elevada área superficial (Florio et al., 2004).

O cátodo deve ser um material onde as três fases (gás, cátodo e eletrólito) devem estar finamente dispersas, interconectadas e ocupando volumes similares, com o fim de maximizar a ocorrência de contornos de fase tripla, o qual constitui um desafio do ponto de vista de processamento (Florio et al., 2004).

Devido ao alto custo dos materiais do cátodo, este eletrodo não é uma alternativa prática para suportar a célula, e sua espessura tipicamente se encontra na faixa de 20 a 80 μm (Hossain et al., 2017).

3.4.3 Ânodo

O ânodo é o eletrodo no qual se produz a oxidação do combustível. Na célula é um material compósito formado por uma fase cerâmica que apresenta alta condutividade iônica, e formado por uma fase metálica que além de ser condutora elétrica, apresenta atividade catalítica na decomposição do combustível. É também

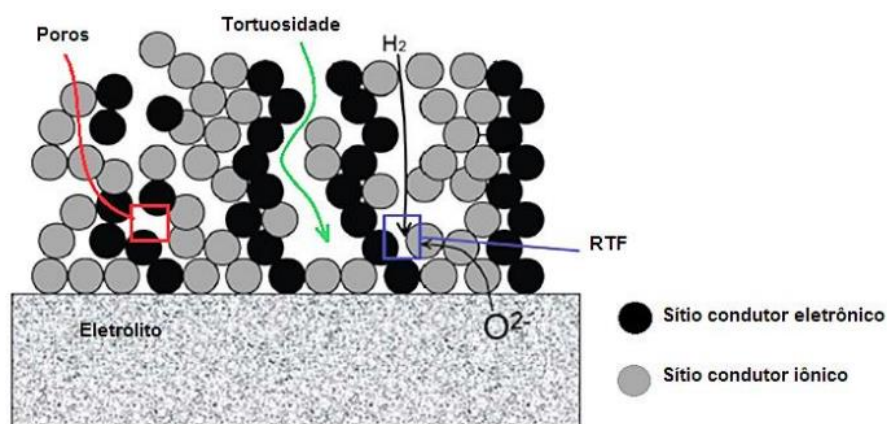
necessário que o ânodo seja poroso para permitir a difusão do combustível até os pontos com atividade catalítica e a posterior saída dos produtos (Almeida, 2014).

O ânodo tem a função de facilitar a conversão do combustível em energia elétrica, fornecendo os sítios responsáveis em promover a reação de oxidação eletroquímica do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do cátodo. Para alcançar tal objetivo, o ânodo precisa possuir elevado grau de porosidade (para permitir a entrada dos reagentes e a saída dos produtos da reação eletrocatalítica), apresentar estabilidade mecânica adequada, elevada condutividade elétrica, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha e apresentar elevada quantidade de sítios eletrocatalíticos (Bove; Ubertini, 2006).

A presença de sítios eletrocatalíticos dentro da célula é chamada de região de fase tripla (RTF) e é a mais importante dentro da célula, pois nela as reações eletrocatalíticas efetivamente ocorrem. Trata-se do local onde o eletrólito, o eletrodo poroso e os gases reagentes coexistem. Estas RTF encontram-se espalhadas ao longo de toda a interface eletrólito/eletrodo e no próprio volume do ânodo, conforme apresentado na figura 5 (Bove; Ubertini, 2006).

A fase cerâmica do ânodo é em geral do mesmo material do eletrólito, enquanto a fase metálica pode conter um ou vários metais adicionados. A espessura varia de 10 μ m para células suportadas no eletrólito e 1000 μ m para células suportadas no ânodo (Hossain et al., 2017).

Figura 5 - Representação esquemática da região de fase tripla



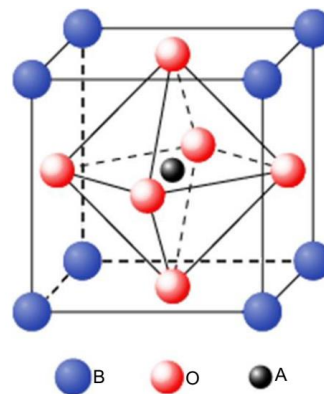
Fonte: adaptado de BOVE, R.; UBERTINI, S. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1 SPEC. ISS., p. 543–559, 2006.

3.5 MATERIAIS PARA AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO CONDUTORA DE PRÓTONS

3.5.1 Perovskitas

A família de óxidos perovskita, de fórmula geral ABO_3 , possui uma grande variedade de combinações de elementos químicos devido aos elementos com pequeno raio iônico que ocupam os sítios A da rede cristalina e os elementos com grande raio iônico que ocupam os sítios B (Souza; Muccillo, 2010), conforme figura 6.

Figura 6-Estrutura da Perovskita



Fonte: CHIBA, R.I.; VARGAS, R.A.I.; ANDREOLI, M.J.; SEO, E. S. Catodo para célula combustível de óxido sólido: Síntese e caracterização de manganito de lantânio dopado com estrôncio. **Revista Matéria**, v. 12, n. 3, p. 428–437, 2007.

A estrutura da perovskita é cúbica, com os cátions do sítio A presentes nos vértices do cubo, os cátions do sítio B presentes no centro e os íons oxigênios nas faces. A maioria das perovskitas são consideradas compostos iônicos, e os íons que os compõem podem ser considerados numa primeira aproximação como esferas com raios iônicos (r). Entretanto, devido a grande diferença de raios iônicos dos elementos que compõe a estrutura e ainda a diferentes condições de temperatura e pressão, existem variações na estrutura da perovskita, podendo passar de cúbica para ortorrômbica ou romboédrica, pois vários elementos químicos encaixam-se bem na estrutura cristalina, além dessa estrutura ser altamente tolerante a espaços (Iwahara et al., 2004; Knight, 2001).

Na estrutura da perovskita, a dopagem é responsável pela formação de defeitos que levam a uma distorção da estrutura e provocam mudanças na estabilidade. A distorção da estrutura ideal da perovskita pode ser descrita pelo fator de tolerância de

Goldschmidt, t , baseado na geometria e no balanço de cargas. O fator de Goldschmidt pode ser descrito na equação 6, sendo r_A o raio iônico do elemento que ocupa os sítios A, r_B o raio iônico do elemento que ocupa os sítios B e r_O o raio iônico do oxigênio.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (6)$$

Em compostos do tipo perovskita, o valor t encontra-se entre aproximadamente 0,80 e 1,10. Quanto mais próximo o valor do fator de tolerância está da unidade, mais próximo esse composto está da estrutura cúbica de uma perovskita ideal (ISHIHARA, 2009). É importante notar que o valor de t não é um guia inequívoco devido a outros fatores que não o tamanho dos íons, mas sim interações entre metal e metal, grau de covalência, e defeitos de pares isolados que desempenham um papel na definição do grupo espacial ou na estrutura adotada (Hossain et al., 2017).

A distorção na estrutura da perovskita pode ter quatro mecanismos de acordo com Knight (Knight, 2001), ou seja: a) distorções dos octaedros BO_6 ; b) torcer ou inclinar os octaedros BO_6 ; c) substituição ou deslocamento do sítio A por outro cátion; d) substituição ou deslocamento do sítio B dentro do octaedro. O terceiro e quarto mecanismo são distorções típicas observadas em $BaTiO_3$. O segundo mecanismo é tipicamente observado em $BaCeO_3$, onde o cátion Ba que ocupa o sítio A é muito pequeno para o sítio dodecaédrico (Souza; Muccillo, 2010).

Inicialmente, em 1935 Hoffman (Hoffmann, 1935), alegou que $BaCeO_3$ apresentava a estrutura cúbica da perovskita. Mas, Jacobson et al (1972) descobriu a existência de uma distorção ortorrômbica neste óxido. Este material tem sido amplamente estudado e investigado por muitos outros pesquisadores após esta descoberta (Jacobson et al., 1972). Segundo o estudo de Iwahara (1990), foi provado que dopado, o $BaCeO_3$ tem o potencial para ser um material eletrólito ideal em células a combustível de óxidos sólidos (Iwahara, Uchida, 1990).

Em termos de estabilidade estrutural, a dopagem com elementos de menor tamanho e dopantes eletronegativos, aumentará o fator de tolerância Goldschmidt que melhora a estabilidade estrutural de $BaCeO_3$. Para essa finalidade pode ser usado receptores (Ga^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}), isovalentes ($Ti^{4+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}$) e até doadores (Nb^{5+}, Ta^{5+}) (Iwahara, 1990).

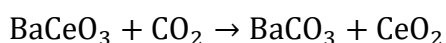
A condutividade destes óxidos do tipo perovskita também depende das condições atmosféricas. Sob atmosfera livre de oxidação de hidrogênio ou vapor de água, as cerâmicas apresentam condução eletrônica em elevadas temperaturas. No entanto quando eles são expostos a atmosfera contendo hidrogênio ou vapor de água, a temperaturas elevadas, a condutividade eletrônica diminui e a condução iônica ou protônica aparece (Holze, 2009; Ishihara, 2009; Iwahara, 1990; Iwahara et al., 1981).

3.5.2 Ceratos e Zirconatos de Bário

O material do tipo perovskita à base de cerato apresenta a mais alta condutividade de prótons entre todas as cerâmicas que foram estudadas, mas em termos de estabilidade, isto é, resistência química e mecânica, as cerâmicas de óxido a base de zircônio são melhores do que as cerâmicas a base de cerato (Yajima et al., 1992).

Apesar do BaCeO_3 e BaZrO_3 serem bons condutores protônicos, exibindo condutividades iônicas na ordem de 10^{-2} S/cm em temperaturas de 600 a 700°C (Azad; Irvine, 2007; Ikeda et al., 1985; Lefebvre-Joud et al., 2009), existem algumas vantagens e desvantagens para ambas as cerâmicas. Estudos comprovam que a condutividade não é o único parâmetro para aplicação do eletrólito de condução protônica em células combustíveis de óxido sólido em temperaturas intermediárias. Como mencionado anteriormente, o zirconato de bário possui a característica de não se decompor em atmosfera de CO_2 e H_2O , porém, não possui condutividade protônica tão elevada, além de necessitar de temperatura maior para sua sinterização, comparado ao cerato de bário⁸⁶. O BaCeO_3 , por sua vez, tem alta condutividade em relação ao BaZrO_3 , mas forma facilmente carbonatos e hidróxido na presença de H_2O , CO_2 e outros compostos ácidos e apresenta uma estrutura instável a uma temperatura inferior a 800°C (Afif et al., 2016a; Azad; Irvine, 2008; Baral et al., 2014; Ding et al., 2013; Fabbri et al., 2008; Hossain et al., 2017; Łacz; Pasierb, 2013; Sawant et al., 2012; Tao; Irvine, 2007; Wang et al., 2011; Shi et al., 2014).

Pesquisas mostram a instabilidade química do cerato de bário em atmosfera de CO_2 e H_2O mostrando que o composto decompõe-se segundo as equações 7 e 8 (Azad; Irvine, 2007; Lü et al., 2008; Ricote et al., 2009; Ryu; Haile, 1999).



(7)



Como as células a combustível operam sob condições severas, essas reações acabam por degradar o eletrólito limitando sua aplicação. Para resolver esse problema de baixa estabilidade, a inserção de alguns cátions como Nd^{3+} , Gd^{3+} e Zr^{4+} ao sistema melhoram significativamente sua estabilidade contra atmosferas de CO_2 e não afetaram a alta condutividade de prótons (Ryu; Haile, 1999).

Alguns artigos trabalharam com composições de BaCeO_3 e BaZrO_3 dopados e encontraram materiais para uso como eletrólitos sólidos mais adequados para as células a combustível de temperatura intermediária, devido às suas condutividades iônicas mais altas e menor energia de ativação comparada ao eletrólito condutor de íons de oxigênio típico (Afif et al., 2016a; Azimova; McIntosh, 2009; Park et al., 2014; Radenahmad et al., 2016b; Xie et al., 2009; Zhu et al., 1999).

Aumentos na condutividade do cerato de bário são atingidos quando os átomos de cério da rede cristalina são substituídos por cátions trivalentes, tais como ítrio, gadolínio e samário, devido a geração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo transporte dos íons dentro do material. Os principais dopantes são aqueles que possuem raio iônico próximo ao raio do Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}} = 0,97 \text{ \AA}$) (Souza; Muccillo, 2010).

O cerato de bário apresenta condutividade eletrônica do tipo p, ou seja, se dá através de vacâncias geradas na rede cristalina, em atmosfera oxidante desde que não contenha hidrogênio ou vapor de água, ao contrário, se for submetido a essa atmosfera com o aumento da temperatura, ocorre a redução da condutividade eletrônica e o surgimento da condução protônica (Iwahara, 1992). A alta condutividade protônica do cerato de bário torna-o promissor para aplicação em dispositivos como sensores de hidrogênio e eletrólito sólido em células a combustível (Hrenechen, 2011).

Para que o processo de sinterização destes compostos seja realizado é necessária uma temperatura muito elevada (acima de 1600°C), além de um longo período de exposição a esta temperatura. Portanto, o processo de sinterização apresenta algumas desvantagens como, elevada temperatura e longo período de exposição da amostra; evaporação de óxido de bário da rede, diminuindo assim a condutividade; o crescimento anormal dos grãos, resultando em propriedades mecânicas heterogêneas e o alto custo do processo. Além de todas as desvantagens,

existe um problema que é a redução do cério a elevadas temperaturas, conforme mostra a equação 9, fazendo com que dois estados de oxidação estejam presentes no material (Ce^{4+} e Ce^{3+}) (Ryu; Haile, 1999).



Logo, temperaturas de sinterização muito elevadas propiciam o aumento da condutividade eletrônica, devido à redução do cério, indesejável para aplicação do composto, onde a condutividade protônica é o critério principal. Assim, fica evidente a necessidade de diminuir a temperatura de sinterização. Diversos estudos mostram que a inserção de metais de transição no composto, como níquel, zinco, cobalto, cobre e ferro, auxiliam o processo de sinterização a temperaturas mais baixas, e aumentam a densidade aparente do composto (Ryu; Haile, 1999).

Tendo em vista a alta condutividade protônica do cerato de bário e a boa estabilidade química do zirconato de bário, diversos estudos têm sido feitos com uma mistura destes compostos visando um material que apresente ambas as características, resultando num composto de fórmula geral $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, onde x deve ser um número entre 0 e 1 (Azad; Irvine, 2007; Lü et al., 2008; Ricote et al., 2009; Ryu; Haile, 1999).

A cerâmica composta por uma mistura de zirconato e cerato de bário dopada com ítrio (BCZY) é estável em atmosfera de dióxido de carbono e possui uma elevada condutividade de prótons de cerca de 10^{-3} S/cm a 350°C e 10^{-2} S/cm acima da temperatura de 400°C (Baral et al., 2014). Composições dopadas contendo ítrio, são altamente recomendadas para uso em materiais para eletrólitos, pois apresentam condutividade de prótons considerável, com baixa energia de ativação na faixa de temperatura intermediária. O ítrio tem sido considerado o candidato mais promissor para a dopagem de BaCeO_3 , principalmente devido ao seu baixo raio atômico e alta eletronegatividade que demanda menor energia no caso da substituição do cério (Bassano et al., 2009; Hibino et al., 2001; Kulkarni et al., 2015; Ma, 1998; Wu et al., 2005).

O quadro 2 mostra um comparativo para valores de condutividade de compostos a base de cerato e zirconato de bário de alguns autores, mostrando a composição BCZY como promissora na aplicação em eletrólitos.

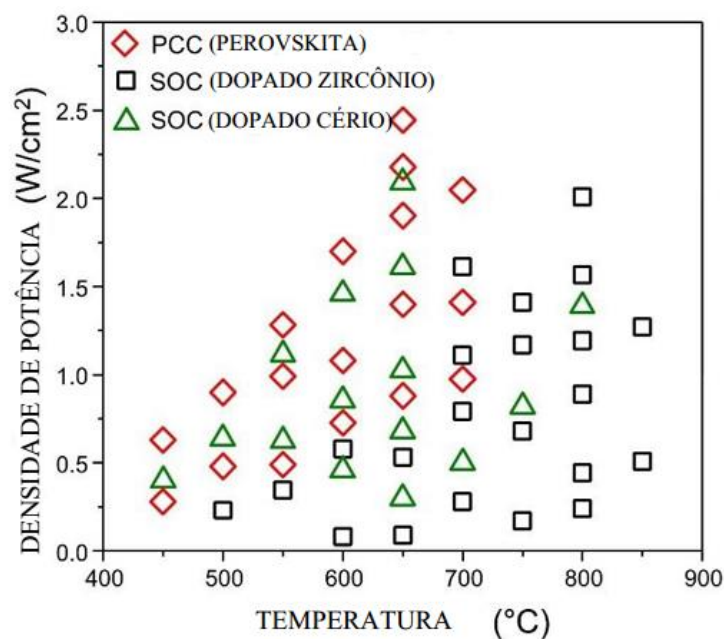
Quadro 2-Comparativo para valores de condutividade

MATERIAL	ATMOSFERA	TEMPERATURA	CONDUTIVIDADE	REFERÊNCIA
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	5% H_2 +95% A_r (úmida)	600°C	$2,42 \times 10^{-3} S/cm$	(FU; WENG, 2014)
$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	H_2 (~3% H_2O)	700°C	$8,5 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$	(XIE et al., 2009)
$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	H_2 (~3% H_2O)	600°C	$2,04 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$	(SHI et al., 2014)
$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	H_2 (~3% H_2O)	700°C	$1,3 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$	(LUO, 2015)

Fonte: a autora

Kim et al.(2023) faz referência em seu artigo, a trabalhos que apresentaram desempenho significativo nas últimas décadas na faixa de temperatura baixa a intermediária, sendo feita uma comparação entre a densidade de potência de células cerâmicas protônicas do tipo perovskita e dopadas com zircônio e cério, conforme figura 7.

Figura 7-Comparação entre densidade de potência de células cerâmicas protônicas (perovskita) com células de óxido sólido (dopadas com zircônio e cério)



Fonte: adaptado de KIM et al. Advances and challenges in developing protonic ceramic cells. **Materials Today Energy**, v. 36, p. 101365, 2023.

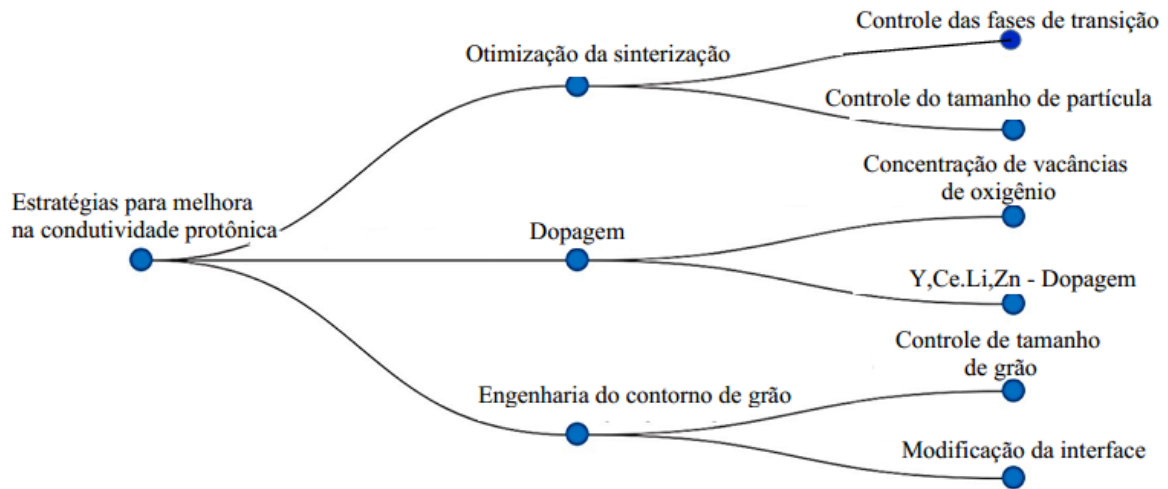
3.5.3 Aditivos de Sinterização

Os aditivos de sinterização são largamente utilizados para reduzir a temperatura de sinterização sendo estes, geralmente metais de transição. Eletrólitos de células a combustível de óxido sólido requerem altas densidades, no entanto isso não é tão simples de se conseguir. Os pós devem apresentar partículas de tamanho ideal para garantir o empacotamento durante a prensagem e serem submetidos a temperaturas de sinterização próximas a 1600°C e longos tempos de sinterização, o que geralmente resulta em uma alta resistência intrínseca ao contorno dos grãos, limitando o desempenho final. Essas altas temperaturas de sinterização causam perda de bário devido à vaporização, afetando as propriedades e a estabilidade do eletrólito. Assim diminuir a temperatura de sinterização desses materiais é crucial para sua aplicação (Azad; Irvine, 2009; Babilo; Haile, 2005).

A substituição dos sítios B da perovskita por zircônio e cério permite a obtenção de eletrólitos com alta condutividade de prótons e boa estabilidade química, no entanto maiores temperaturas de sinterização são necessárias para uma densificação adequada dessa perovskita. Para reduzir a temperatura de sinterização é possível usar auxiliares de sinterização. Nesse sentido pequenas quantidades de metais de transição, como por exemplo, Cu, Ni, Co, In, Zn entre outros foram relatados na literatura para melhorar a sinterabilidade desses materiais (Babilo; Haile, 2005; Park et al., 2010; Tao; Irvine, 2006, 2007).

Tayyab et al. (Tayyab, 2024) traz um esquema mostrando uma visão geral através de quais estratégias é possível melhorar a condutividade de prótons, conforme apresentado na figura 8, sendo elas: controle de tamanho de grão, espessura de contorno de grão e controle da formação de fases durante a sinterização, com objetivo de facilitar os caminhos disponíveis para o movimento dos prótons; dopagem do material com elementos específicos que criam vacâncias dentro da estrutura cristalina e otimiza os caminhos para a condutividade de prótons, aumentando a eficiência.

Figura 8- Estratégias para a melhora na condutividade protônica



Fonte: Adaptado de TAYYAB, M. ET AL. Breaking barriers: Novel approaches to proton-conducting oxide materials. **Ceramics International**, v. 50, p. 40526–40552, 2024.

Entre os auxiliares de sinterização relatados na literatura, o óxido de zinco (ZnO) foi o mais promissor a reduzir a temperatura de sinterização. Acredita-se que a razão pela qual o zinco é auxiliar de sinterização mais efetivo do que os outros metais de transição esteja relacionado ao raio iônico similar de Zn^{2+} (0,74Å) e Zr^{4+} (0,72Å), portanto os íons Zn^{2+} são mais fáceis de entrar na estrutura da perovskita (Tao; Irvine, 2006; Ding et al., 2013; Park et al., 2010; Tayyab et al., 2024).

Tao e Irvine (Tao; Irvine, 2007) estudaram a influência de agentes sinterizantes em zirconato de bário dopado com ítria utilizando 4% em mol de zinco, obtendo o composto $\text{Ba}_{0,97}\text{Zr}_{0,77}\text{Y}_{0,19}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$, para diminuir a temperatura de sinterização. A temperatura de sinterização utilizada para a amostra sem zinco foi de 1700°C, muito maior que a temperatura de 1325°C utilizada para a amostra contendo zinco. As amostras dopadas e não dopadas com zinco apresentaram densidade de 96% e 68%, respectivamente. De maneira semelhante, também trabalhando com zinco como agente sinterizador, Zhang et al (Zhang et al., 2009) obtiveram densidade aparente de 97,3% para o $\text{Ba}_{1,03}\text{Zr}_{0,5}\text{Zn}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sinterizado a 1300°C por 10 horas, com adição de 1% em massa de ZnO, muito superior que os 50,4% para o composto sem a adição de zinco sob as mesmas condições de sinterização.

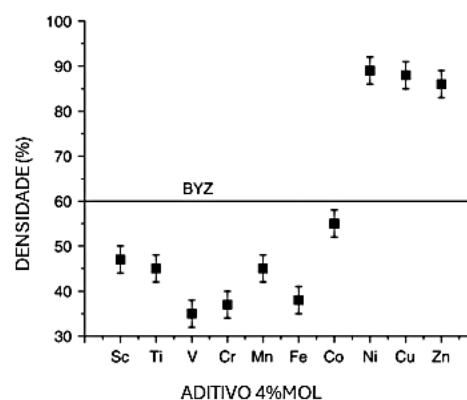
Amsif (2014) estudou os efeitos da adição de nitrato de zinco na estrutura e propriedades de compostos BCZY. Com a utilização em 4% de nitrato de zinco como

auxiliar de sinterização e após sinterização a 1325°C, conseguiu-se uma densidade relativa de 97%. (Amsif et al., 2014). Outros autores também usaram 4% em mol de óxido de zinco como auxiliar de sinterização do BZY, e atingiram uma densidade de mais 93% em relação a densidade teórica, sinterizando a uma temperatura de 1300°C. (Babilo; Haile, 2005)

Shimura et al (Shimura et al., 2005) estudaram a adição de metais de transição como dopantes: Mn, Fe e Co. Entre as amostras dopadas, as contendo Mn apresentaram menor condutividade e maior energia de ativação. No entanto nenhuma apresentou resultado promissor, sendo que os autores justificam supondo a geração de um estado de impureza dentro da banda proibida. Amsif et al (Amsif et al., 2011), estudou a influência da quantidade de Co, Cu, Ni, Zn e Fe na microestrutura e condutividade da composição. Os resultados mais promissores são encontrados quando ocorre adição de óxido de zinco as composições, auxiliando na redução da temperatura de sinterização e melhor densificação devido ao baixo ponto de fusão do zinco.

Composições $\text{BaZr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (BYZ) acrescidas em 4% em mol de metais de transição, estudadas por Babilo e Haile (Babilo; Haile, 2005), mostram a eficiência de Ni, Cu e Zn para elevar a densificação. Outros aditivos utilizados no mesmo trabalho, mostram que Mn e Fe em contraste, pioraram o comportamento relacionada a densificação, conforme mostrado na figura 9. Mesmo assim, após análise de estrutura, a única fase presente foi a da perovskita (Babilo; Haile, 2005; Hong, 2011).

Figura 9-Efeitos dos óxidos de metais de transição como aditivos de sinterização para BYZ



Fonte: adaptado BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2362–2368, 2005.

Possíveis metais de transição podem ser adicionados a formulação da perovskita, no entanto, muitas pesquisas trazem apenas informações superficiais sobre os efeitos de alguns deles, mostrando que em alguns pontos são promissores, mas, não trazendo a fundo as investigações necessárias a utilização em células BCZY. A única exceção é o zinco, que é vastamente explorado pela comunidade científica, pois frequentemente se tem relatos sobre seu efeito de densificação.

3.6 SÍNTESE DOS PÓS VIA MÉTODO PECHINI MODIFICADO E VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

O método de síntese dos pós permite obter materiais com propriedades controladas e está ligada a questões de custo, capacidade de produção industrial, gasto energético entre outras questões que podem ou não tornar esses métodos viáveis.

O método Pechini consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico, sendo que a presença de etilenoglicol permite promover uma reação de polimerização durante o aquecimento. Após o tratamento térmico adequado, a parcela orgânica é eliminada obtendo-se a fase desejada. (Hoyos, 2017)

Apresentado diversas vantagens, o método Pechini permite obter pós com distribuição homogênea, controle preciso na composição e controle sobre o tamanho de partícula o que afeta positivamente na composição resultando em materiais mais uniformes e com melhores propriedades finais. No entanto o método é um processo complexo e que demanda tempo, pois a preparação do gel e a etapa de calcinação são mais demoradas e exigem um controle de parâmetros. O tempo de processo e o custo dos precursores metálicos e dos reagentes orgânicos pode elevar os custos desse método de síntese e ainda embora eficiente em escala laboratorial, o método Pechini é mais difícil de ser adaptado para a produção em larga escala. (Farou, 2011)

Uma alternativa ao método Pechini é a reação via estado sólido, onde reduz-se o tempo e custos de processamento e proporciona aplicação em larga escala devido sua simplicidade. A reação no estado sólido tem como objetivo obter materiais policristalinos a partir de reagentes sólidos.

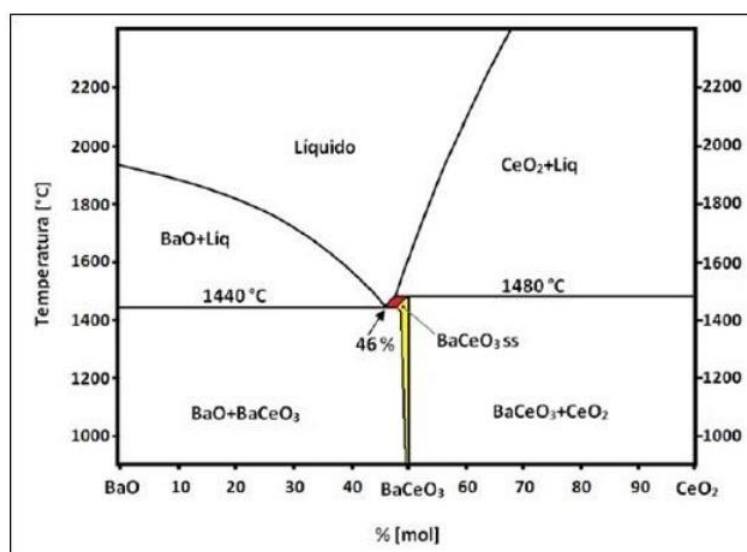
As reações no estado sólido geralmente resultam em materiais cerâmicos de alta pureza e controle na composição, isso ocorre porque as reações podem ocorrer diretamente entre sólidos, evitando contaminações. Os produtos das reações no estado sólido geralmente possuem maior estabilidade térmica e química em comparação com compostos formados em soluções líquidas. A simplicidade dos equipamentos reduz os custos operacionais e facilita a implementação em processos industriais. (Sanseverino, 2000)

3.7 SINTERIZAÇÃO DO BCZY VIA FASE LÍQUIDA

A sinterização via fase líquida envolve a formação de um líquido durante o processo de sinterização do material, onde ele é submetido a elevadas temperaturas. O líquido pode ser formado devido à presença de fases secundárias, como fusões dos componentes da mistura ou aditivos, que têm um ponto de fusão inferior ao dos componentes principais da cerâmica. Isso promove uma densificação mais eficaz pois facilita a movimentação das partículas cerâmicas (Kim et al., 2023).

Guha e Kolar (Guha; Kolar, 1971) mostram em seu trabalho que compostos contendo bário e cério formaram uma única fase BaCeO_3 . Na temperatura de 1480°C ocorre a formação de CeO_2 e fase líquida e em 1440°C , na presença de um eutético entre BaO e BaCeO_3 , forma-se BaO e fase líquida, conforme mostra a figura 10.

Figura 10-Diagrama de equilíbrio $\text{BaO} - \text{CeO}_2$



Fonte: RAMOS, K. **Sinterabilidade, desenvolvimento microestrutural e caracterização elétrica do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ nanométrico obtido por mistura de óxidos**. Universidade Federal de São Carlos, 2018. Adaptado de GUHA, J.; KOLAR, D. Phase Equilibria in the System $\text{BaO}-\text{CeO}_2$. **Journal Materials Science Technology**, v. 6, n. 9, p. 1174–1177, 1971.

Deste modo, é possível observar que compostos formados por bário e cério apresentam sinterização via fase líquida, trazendo a vantagem desse processo ser mais ágil e resultar em uma densificação mais elevada e uniforme, pois o líquido proporciona molhabilidade suficiente para as partículas sólidas durante a sinterização (Barsoum, 2003; Rahaman, 2003).

A incorporação de um aditivo de sinterização é comumente utilizada em materiais que requerem sinterizações a elevadas temperaturas, pois eles formam uma fase líquida antes da fase matriz. O processo envolve três estágios: rearranjo dos grãos gerando um empacotamento mais favorável impulsionada pela ação capilar do líquido de fusão, precipitação da solução e densificação final da rede sólida. Segundo Liu et al. (Liu et al., 2013), para que o processo de formação de fase líquida seja favorecido, a fase principal deve ser pelo menos ligeiramente solúvel na fase líquida durante o processo de sinterização, e o aditivo de sinterização deve liquefazer antes de que qualquer sinterização ocorra na rede de partículas sólidas, para garantir o rearranjo dos grãos.

O mecanismo de sinterização via fase líquida foi estudado para perovskita $\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com adição de 4% em peso de Zn sinterizada a 1250°C . Segundo os autores, a formação da fase líquida ocorre devido a existência de um eutético no diagrama $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$ e a difusão dos átomos de bário é impulsionada pela pressão capilar do líquido que se infiltra e cobre as partículas. Ainda a quantidade de fase líquida formada em temperaturas mais elevadas e a redução de sua viscosidade promove o crescimento dos grãos e pode resultar na formação da estrutura desejada (Liu et al., 2013).

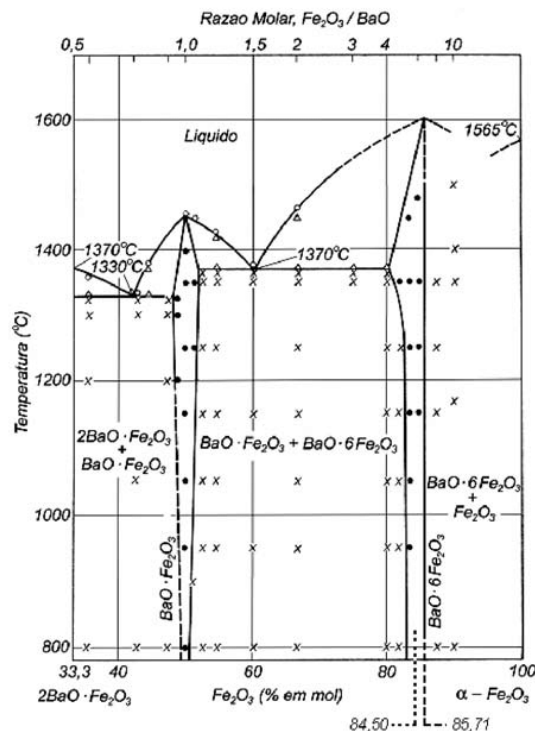
Wang et al. (Wang et al., 2009) também explica a densificação das cerâmicas $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ dopadas com ítrio e com óxido de zinco como aditivo de sinterização na temperatura de 1300°C por 10 horas. Os autores observaram perdas significativas de zinco e bário em sua composição e justificam esse fato considerando o diagrama de fases de $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$. Para eles, o ponto de fusão do ZnO (1969°C) e BaO (1918°C) é alto o suficiente para impedir a vaporização desses óxidos, mas um eutético se forma entre eles e pode ser responsável pela perda vaporizada de zinco e bário (Jing et al., 2022; Wang et al., 2009).

Uematsu et al. (Uematsu, 1989) também revelam que a adição de ZnO como um auxiliar de sinterização em BaO levou a grãos arredondados sugerindo que uma

fase líquida aparece nos contornos de grão. Wendler(Wendler, 2018) em seu trabalho propõe que o aditivo zinco atua no eutético do diagrama de fases BaO-ZrO₂ em 1335°C, promovendo a densificação via fase líquida. A proporção de fase secundária foi reduzida, o que mostra que o aditivo efetivamente atua na formação de fases e proporciona uma maior conversão da fase perovskita desejada.

O efeito de metais de transição (Zn, Fe, Co, Mn e Cu) são estudados em células a combustível, em geral resultando em reduções nas resistividades do contorno de grão (Antunes, 2004; Xu, 2010) .Goto e Takada(Goto; Takana, 1960), desenvolveram o diagrama de fases para a composição BaO-Fe₂O₃, presente na figura 11 . Nele observaram a presença de dois eutéticos. O primeiro na temperatura de 1330°C com composição de 41,2% em mol de Fe₂O₃ e a temperatura de 1370°C com composição de 60% em mol de Fe₂O₃. No entanto na literatura não são encontrados trabalhos que fazem uso de óxido de ferro como aditivo de sinterização efetivo em perovskitas BCZY.

Figura 11- Diagrama de fases para BaO- Fe₂O₃



Fonte: YASUDA, M, ET AL. Effect of stoichiometric variation on the BaM ferrite production by SHS and traditional ceramic processes. **Cerâmica**, v. 53, p. 404–410, 2007.

Com relação ao Mn₂O₃, outro aditivo de sinterização estudado neste trabalho, não são encontradas referências na literatura sobre o uso dele em perovskitas BCZY.

Pesquisas com BaMnO₃ mostram que essa composição forma uma estrutura do tipo perovskita cúbica e apresenta comportamento semicondutor devido a vacâncias de oxigênio (Balaguer et al., 2022).

3.8 CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

Com o objetivo de reduzir a temperatura de funcionamento da célula, alguns pontos são fundamentais, como alta condutividade protônica e condutividade eletrônica insignificante, estabilidade química, mecânica e térmica dos materiais considerando que estão suscetíveis a uma ampla faixa de temperatura durante o funcionamento e variações na pressão parcial de oxigênio (Fergus et al., 2009).

A determinação da condutividade de prótons depende da introdução de defeitos na estrutura da perovskita e sua distribuição na estrutura cristalina (Hossain et al., 2017). Embora apresente baixa condutividade de prótons, a estrutura cúbica é estável e, portanto, a formação de defeitos na estrutura é significativa para ajudar a aumentar a condutividade. Atmosfera e tamanho do dopante são os fatores que podem afetar as formações dos defeitos (Hossain et al., 2017).

Como a mobilidade do próton é muito sensível, quando a simetria cristalográfica é reduzida, afeta a condutividade. Na estrutura da perovskita o efeito de dopagem causa a formação de vacâncias por onde os prótons caminharão, isso pode levar a um aumento ou redução na taxa de transporte de prótons de longo alcance (Souza; Muccillo, 2010).

A equação 9 mostra que a energia para produzir uma vacância de íon-oxigênio ($E(V_O^{\circ\circ})$), a energia relacionada com a substituição de O²⁻ pela hidroxila do grupo OH⁻ (E_{OH}) e a energia da reação de transferência de prótons em fase gasosa (E_{PT}) estão relacionadas a entalpia de incorporação de vapor de água no meio (Souza; Muccillo, 2010).

$$\Delta H_{H_2O} = 2E_{OH} - E(V_O^{\circ\circ}) + E_{PT} \quad (9)$$

A incorporação de água, entalpia de água, muda com o tipo de dopante e podem ocorrer com diferentes quantidades de dopantes. A associação entre próton e

cátion pode também ser um fator limitante para a mobilidade de prótons em compostos com altos níveis de dopantes (Souza; Muccillo, 2010).

A condução protônica em altas temperaturas foi sugerida após a descoberta da existência de prótons em materiais como CuO, NiO e ZrO₂ em atmosfera contendo hidrogênio a altas temperaturas. Posteriormente, uma alta condutividade protônica foi relatada em óxidos cerâmicos com estrutura do tipo perovskita, tais como o cerato de bário e o cerato de estrôncio. Outros compostos com diferentes estruturas, tais como óxido de ítrio também apresentam condutividade protônica, embora esta não seja tão alta quanto a presente nas perovskitas (Iwahara et al., 1981; Norby, 1993).

A condutividade protônica em óxidos sólidos como o cerato de bário depende de alguns fatores, tais como, o tipo de atmosfera e sua pressão parcial. É relatado que em atmosferas de hidrogênio ou vapor de água, a altas temperaturas, a condutividade eletrônica diminui e a condutividade protônica aumenta. Quando expostos a atmosfera de hidrogênio, estes compostos adquirem condutividade quase puramente protônica, chegando a ordem de 10^{-2} S/cm a 1000°C (Bonanos, 1992; Norby, 1999).

Para melhorar as características do cerato de bário, pesquisas têm mostrado que íons dopantes com carga +3 quando colocados na posição do cério ou do zircônio cuja carga é +4, levam a formações de vacâncias e podem aumentar a condutividade de prótons. Se considerarmos a substituição do cátion A com carga +2 dopado com um elemento de carga +3, a reação consome vacâncias de oxigênio em vez de criar e, portanto, diminui a condutividade protônica (Hossain et al., 2017).

A condutividade de uma espécie iônica apresenta uma dependência com a temperatura descrita pela equação 10.

$$\sigma \cdot T = A e^{-E_a/k_B T} \quad (10)$$

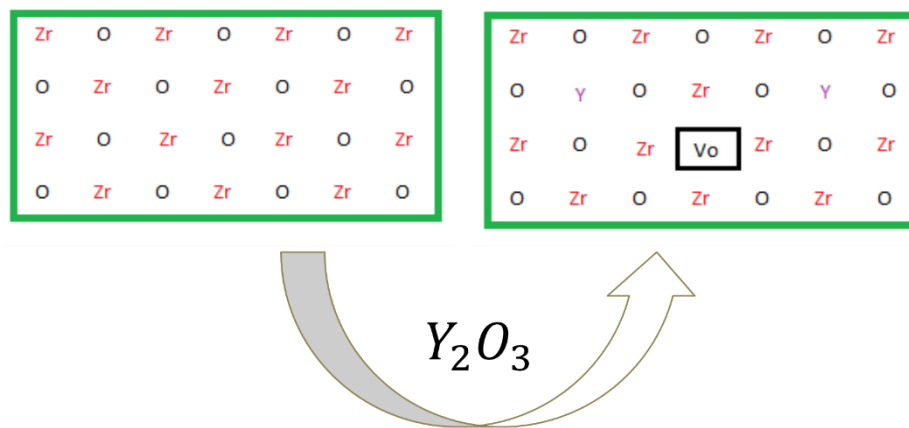
A equação 10 é conhecida como equação de Arrhenius, na qual σ representa a condutividade, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e A é uma constante. A partir da equação 10 pode-se determinar a energia de ativação do transporte iônico como mostra a equação 11.

$$\ln(\sigma \cdot T) = \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln A \quad (11)$$

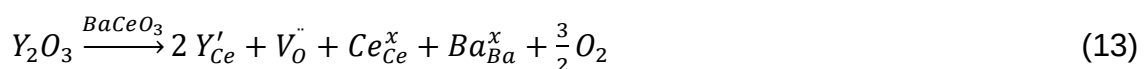
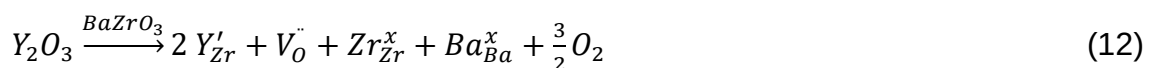
Em perovskitas baseadas em cerato ou zirconato de bário, a temperaturas intermediárias (400°C a 700°C), sob a atmosfera de vapor de água, a condutividade eletrônica pode ser considerada desprezível e a protônica considerada predominante, apresentando energia de ativação variando entre 0,4 e 0,6 eV (Iwahara et al., 1993; Nowick, 1995).

Visando uma combinação de características do cerato e zirconato de bário, é possível dopar o composto com cátions trivalentes como Y^{+3} , Gd^{+3} e Nd^{+3} devido a geração de vacâncias de oxigênio neste processo. A incorporação do dopante e a consequente geração de vacâncias de oxigênio podem ser observadas na representação bidimensional (figura 12), onde a cada dois átomos de zircônio (ou cério) que deixam sua posição de rede e são substituídos por átomos de ítrio, gerando um desbalanceamento de carga, sendo necessária a geração de uma vacância de oxigênio. É possível ainda utilizar a notação de Kröger e Vink, para representar a reação de geração de vacâncias em uma estrutura contendo zircônio (equação 12) e uma estrutura contendo cério (equação 13) (Matsumoto et al., 2006).

Figura 12-Representação bidimensional da geração de vacâncias



Fonte: a autora

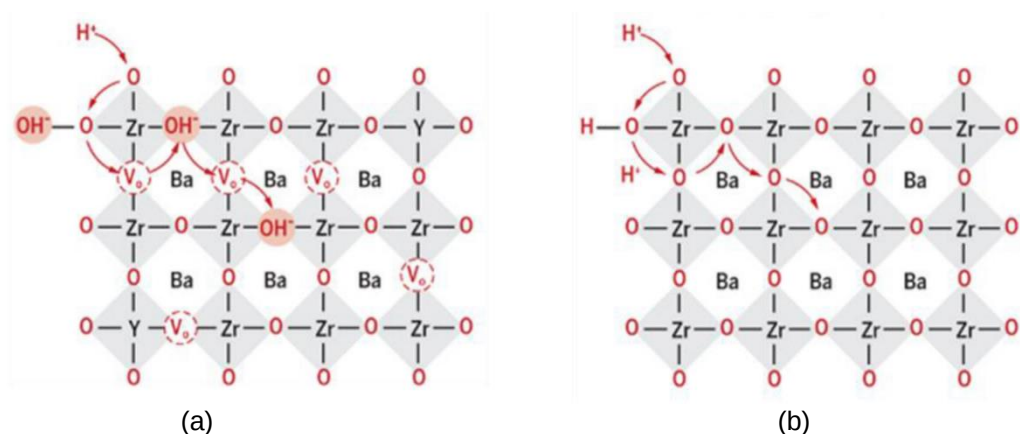


Quando esses materiais são expostos à atmosfera de vapor de água, as vacâncias de oxigênio são preenchidas pelos grupos hidroxila provenientes das moléculas de água, de acordo com a equação 14.



Segundo Kim et al. (Kim, 2023) os prótons são conduzidos através de defeitos protônicos por meio de dois mecanismos de condução representativos. No primeiro mecanismo, chamado de mecanismo de veículo, os prótons são conduzidos na forma $OH^{\bullet}$ pelas vacâncias seguintes de oxigênio, acoplando-se a íons de oxigênio. Em contraste, no mecanismo de Grotthuss, a condução dos prótons é realizada através destes grupos de hidroxila inseridos na rede cristalina do material, fazendo com que o próton na presença de atmosfera úmida, em temperaturas intermediárias, migre de uma hidroxila para a subsequente, gerando uma corrente protônica. Este mecanismo de condução protônica é o mais aceito pela maioria dos autores (Kreuer, 1996; Longo et al., 2006; Meulenberg et al., 2006; Ouzaouit et al., 2006; Suksamai; Metcalfe, 2007). Representado na figura 13 tem-se a representação do mecanismo de veículo na figura 11(a) e o mecanismo de Grotthuss na figura 13(b).

Figura 13-Representação do mecanismo de condução protônica



Fonte: KIM et al. Advances and challenges in developing protonic ceramic cells. **Materials Today Energy**, v. 36, p. 101365, 2023.

Quanto maior for a quantidade de dopante inserido na rede do material condutor protônico, mais vacâncias de oxigênio são geradas e consequentemente, em atmosfera de vapor de água, mais grupos hidroxila ocupam o lugar das vacâncias.

Logo, de acordo com essa teoria, quanto maior a concentração de dopante no material, maior será a condutividade. Entretanto, este fenômeno não acontece. Alguns autores relatam que este fato pode estar relacionado a interação elétrica entre os prótons e os cátions existentes no material, além da possibilidade das vacâncias ficarem presas em impurezas, o que dificulta a mobilidade dos defeitos protônicos. Portanto, a condutividade protônica aumenta até certo teor de dopante, decaindo para quantidades superiores a esse teor (Minh, 1993).

Materiais com estrutura do tipo perovskita, como o cerato de bário e zirconato de bário possuem condutividade protônica dependente da temperatura, tendo em vista que os prótons são termicamente ativados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do eletrólito foram sinterizados os pós de composição: $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ acrescido de óxido de zinco, ferro e manganês usando a rota de processamento Pechini modificado e $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ acrescido de óxido de zinco e ferro pelo processo de reação no estado sólido.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para obtenção das composições $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ os precursores estão discriminados na tabela 1, sendo esses utilizados no método Pechini modificado e no processo de reação no estado sólido.

Tabela 1-Reagentes utilizados para obtenção da composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99%	VETEC
Nitrato de cério hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC
Oxicloreto de zircônio	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99,5%	VETEC
Nitrato de ítrio hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	ALDRICH

Fonte: a autora

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção dos Pós $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ Via Método Pechini Modificado

Para a síntese do pó de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27) pelo método Pechini modificado, quantidades estequiométricas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em água destilada. A mistura foi submetida, continuamente a agitação e aquecida a temperatura de 90°C. Após a completa dissolução dos precursores foram adicionados ácido cítrico (Dinâmica-99,5%) e

etilenoglicol (Vetec-99,5%) na proporção de 60:40. Na sequência para ajuste do pH em 8, foi adicionada amônia para evitar a precipitação do nitrato de bário. A formação da resina foi alcançada em aproximadamente 5 horas.

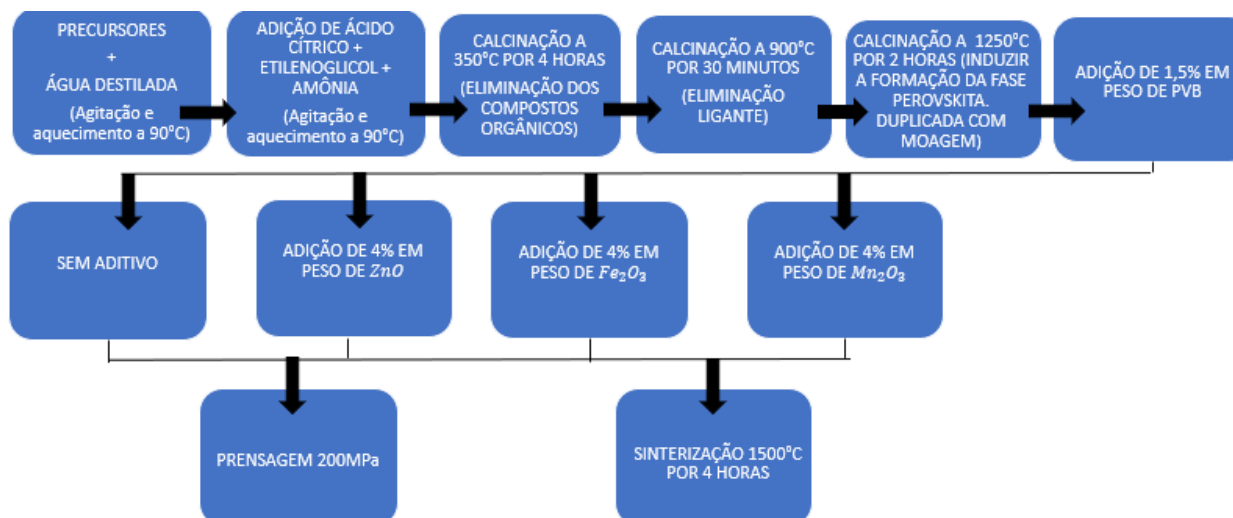
Após a obtenção da composição desejada, o material foi colocado em um forno do tipo mufla EDG 3P-S, para calcinação. A primeira etapa de calcinação ocorreu por 4 horas a 350°C, para eliminação dos compostos orgânicos. Posteriormente foi feita uma calcinação a 900°C para eliminação do ligante por 30 minutos com aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10°C/min. Na sequência o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado novamente a 1250°C por 2 horas, sendo esse processo repetido por duas vezes, com uma etapa de moagem entre eles, para quebra dos aglomerados e melhora na reatividade do material. Para a moagem, o material foi colocado em moinho excêntrico por duas horas em um jarro de polietileno com bolas de zircônia na proporção de 5:1 com relação a massa das bolas e do pó, acrescido de álcool isopropílico até cobrir o material usado para moagem. Após o término do processo, o álcool isopropílico foi eliminado utilizando fluxo de ar quente e o pó passado em malha 80 mesh.

Após a calcinação, foram adicionados aos pós BCZY27 1,5% em peso de PVB (polivinil butiral), e os aditivos de sinterização: ZnO (Aldrich-99%), Fe₂O₃ (Aldrich-99%), Mn₂O₃ (Aldrich-99%), sendo estes em quantidades de 4% em peso em composições separadas. Essa mistura foi preparada em moinho excêntrico (BP Intruments modelo BC2-T) utilizando álcool isopropílico como meio por 6 horas, com bolas de zircônia.

A literatura traz o PVB como um aditivo muito utilizado em misturas de óxidos cerâmicos, pois possui a função de estabilizar as suspensões, além de atuar como ligante oferecendo resistência mecânica a verde, considerando a eliminação do solvente no processo de conformação e secagem. Portanto a escolha desse ligante se deve ao fato de ele ser compatível com o solvente e os precursores utilizados, conferir elevada resistência mecânica ao sólido conformado e ser facilmente pirolisado. (Brito et al., 2007)

O fluxograma da figura 14 traz de maneira esquemática o procedimento experimental relatado para obtenção do pó pelo método Pechini modificado.

Figura 14 - Fluxograma da obtenção do pó pelo método Pechini modificado



Fonte: a autora.

4.2.2 Obtenção dos Pós BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} Via Reação no Estado Sólido

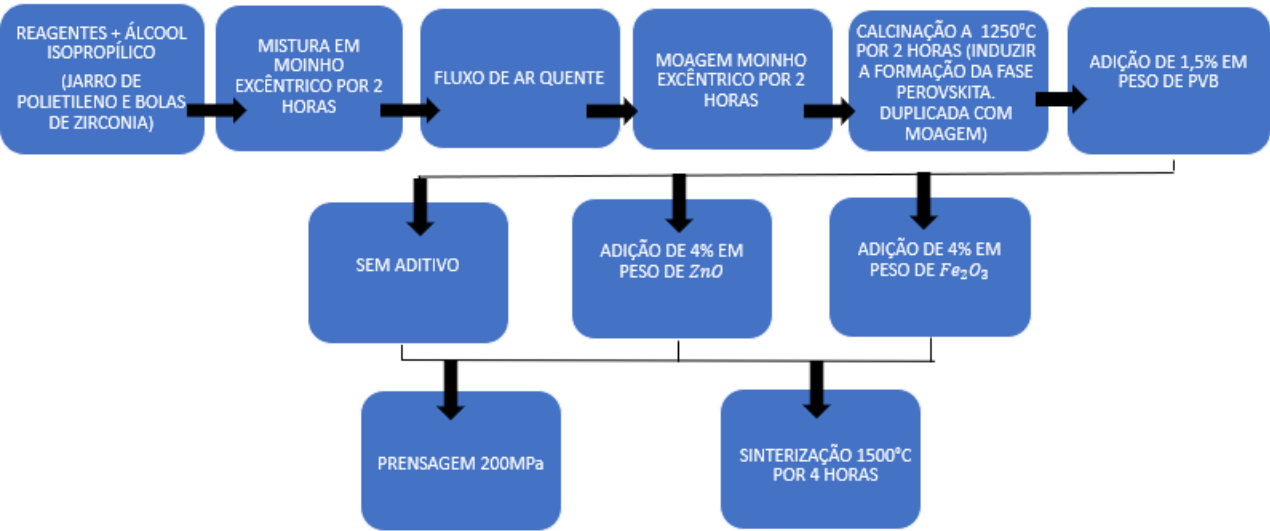
Para a produção de BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ} via reação no estado sólido, foram colocados em um jarro de polietileno os precursores, descritos tabela 1, de forma estequiométrica, e bolas de zircônia em uma proporção de 5:1 com relação a massa das bolas e do pó, sendo que este total não ultrapassou 55% do volume do jarro. Acrescido aos precursores foi colocado álcool isopropílico até cobrir o material usado para a moagem e o jarro foi colocado em moinho excêntrico por 2 horas. Posteriormente o álcool isopropílico foi eliminado utilizando fluxo de ar quente.

Devido ao pó resultante apresentar muitos aglomerados, foi estabelecida uma etapa de moagem. Para moagem o material foi colocado em moinho excêntrico por duas horas em um jarro de polietileno com bolas de zircônia na proporção de 5:1 com relação a massa das bolas e do pó, acrescido de álcool isopropílico até cobrir o material usado para moagem. Após o término do processo, o álcool isopropílico foi eliminado utilizando fluxo de ar quente e passado em malha 80 mesh. Após essa etapa a composição foi calcinada a temperatura de 1250°C.

Para obtenção do BCZY27 adicionou-se 1,5% em peso de PVB (polivinil butyral) e o aditivo de sinterização desejado. Os aditivos usados foram ZnO (Aldrich – 99%) e Fe₂O₃ (Aldrich – 99%) em uma quantidade de 4% em peso. A mistura foi levada ao moinho de bolas (BP Instruments model BC2-T) em meio a álcool isopropílico por 6 horas com bolas de zircônia.

O fluxograma da figura 15 traz de maneira esquemática o procedimento experimental relatado para obtenção do pó via reação no estado sólido.

Figura 15- Fluxograma da obtenção do pó pelo método de reação no estado sólido



Fonte: a autora.

4.2.3 Identificação das Amostras

Para facilitar a comparação entre as composições foi criada uma denominação específica variando com a composição (aditivos de sinterização) e o método de síntese, e identificadas segundo a tabela 2.

Tabela 2- Denominação das composições estudadas

COMPOSIÇÃO	ADITIVO	MÉTODO DE SÍNTESE	DENOMINAÇÃO
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	---	Pechini (modificado)	P-BCZY27
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	Pechini (modificado)	P-BCZY27-Zn
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	Fe ₂ O ₃	Pechini (modificado)	P-BCZY27-Fe
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	Mn ₂ O ₃	Pechini (modificado)	P-BCZY27-Mn
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	---	Reação no estado sólido	M-BCZY27
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	Reação no estado sólido	M-BCZY27-Zn
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	Fe ₂ O ₃	Reação no estado sólido	M-BCZY27-Fe

Fonte: a autora

4.2.4 Conformação e Sinterização

Os pós obtidos foram prensados em um molde metálico com diâmetro de 8mm, em uma prensa hidráulica com pressão de 200MPa. Após as prensagens mediram-se as dimensões geométricas e a massa de todos os corpos de prova para caracterização.

As composições foram sinterizadas a 1500°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, em forno Lindberg Blue M, sob atmosfera ambiente. Sob e sobre as pastilhas prensadas foi colocado pó BCZY calcinado a 1250°C para evitar contaminação do sinterizado com a barquinha e evitar a evaporação de bário a altas temperaturas.

4.2.5 Caracterização

4.2.5.1 Densidade e porosidade aparente

Para verificar a densificação obtida após a sinterização, foram realizadas as medidas de densidade aparente e porosidade aparente, de acordo com a norma ASTM C 20 (2000). Para isso, as pastilhas foram pesadas e mantidas imersas em água por 24 horas. O peso imerso e o peso úmido foram medidos e com isso foi possível determinar a densidade aparente de acordo com a equação 15.

$$d = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot d_{\text{fluido}} \quad (15)$$

Onde d é a densidade da amostra, m_s é a massa seca da amostra antes da imersão, m_u é a massa úmida, m_i a massa imersa e d_{fluido} a densidade do fluido utilizado, ou seja, água deionizada.

Os valores de densidade aparente foram apresentados como percentual da densidade teórica, portanto como densidade relativa. A porosidade aparente (PA) é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra e foi determinada a partir da equação 16. (Montanheiro, 2004)

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100 \quad (16)$$

4.2.5.2 Difractometria de raios X e refinamento Rietveld

As amostras sinterizadas foram moídas com auxílio de pistilo e almofariz de ágata e analisadas no difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$ em um intervalo angular de 2θ de 5° a 90° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise foi feita com auxílio do programa Crystallographica Search-Match usando as fichas de padrão ICSD.

Com o objetivo de obter um refinamento estrutural das amostras, com o auxílio do programa FullProf Suite, versão janeiro de 2021, foi possível fazer um refinamento Rietveld.

4.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS)

A microestrutura foi analisada com auxílio do microscópio eletrônico de varredura Mira 3/Tescan com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado. Para a análise da microestrutura, inicialmente as pastilhas sinterizadas foram fraturadas e submetidas a polimento da superfície de fratura com auxílio de lixas d'água 400, 600, 1200 e 1500 mesh com posterior polimento na politriz usando pasta de diamante com granulometria de $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $0,25\mu\text{m}$. Posteriormente foi realizado um ataque térmico na amostra em forno modelo Lindenberg Blue M. a uma temperatura de 100°C abaixo da temperatura de sinterização, com taxa de aquecimento e resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, por 10 minutos, para revelar a microestrutura. Para evitar efeitos de carregamento nas imagens, com auxílio do equipamento Shimadzu IC-50 foi realizado o recobrimento da superfície com uma fina camada de ouro.

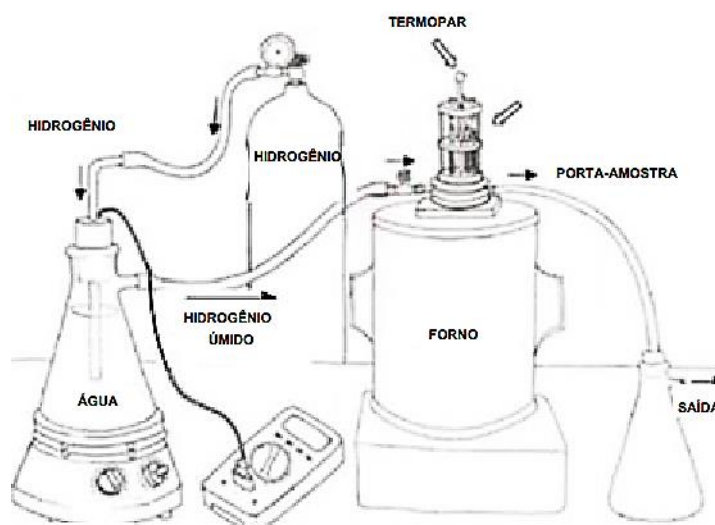
4.2.5.4 Espectroscopia de impedância

A análise da condutividade elétrica da amostra foi investigada usando a espectroscopia de impedância sob atmosfera de hidrogênio seca e úmida. As medidas das amostras hidratadas foram realizadas através de um fluxo de hidrogênio, passando por um kitasato contendo água destilada a uma temperatura de 80°C . Após

percorrer esse caminho, o fluxo de ar era forçado a passar pelo porta amostra acoplado ao forno entrando em contato com a amostra. Esse tratamento foi feito a 550°C por 2 horas antes de iniciar as medidas em atmosfera úmida e mantido durante todas as medições sob essas condições até 150°C.

A figura 16 mostra o esquema de hidratação da amostra e medidas em atmosfera úmida.

Figura 16-Esquema hidratação do eletrólito para medidas de espectroscopia de impedância



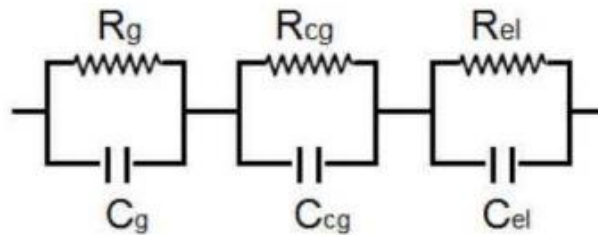
Fonte: adaptado RAMOS, K. **Sinterabilidade, desenvolvimento microestrutural e caracterização elétrica do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ nanométrico obtido por mistura de óxidos**. Universidade Federal de São Carlos, 2018.

Nas superfícies inferior e superior das pastilhas foram pintados eletrodos de platina e, para aderir a superfície, foram queimados a 1100°C por 30 minutos. As medidas foram realizadas no potenciostato Autolab PGSTAT30. O intervalo de frequência variou de 1 Hz a 1.2 MHz, com temperaturas de 150° até 550 °C com intervalos de 50 °C. A análise dos resultados foi realizada utilizando o software Zview® para cálculos dos elementos do circuito equivalente fornecendo valores de resistência e capacitância do grão, do contorno de grão e do eletrodo, podendo ser determinada a resistência total de cada amostra analisada, de acordo com a temperatura na qual a amostra foi exposta.

A resposta do eletrólito ao estímulo elétrico, fornece semicírculos que apresentam as contribuições associadas ao eletrodo e a seus contatos, contorno de grão e interior do grão. A resposta de cada semicírculo é associada a um circuito

equivalente construído considerando um resistor em paralelo com ($R//C$) um elemento de fase constante (CPE), como mostra a figura 17. A partir do valor da resistência R determina-se o valor da condutividade.

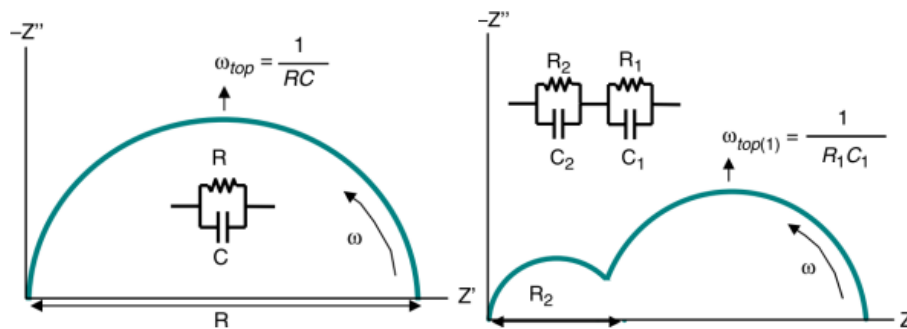
Figura 17-Circuito equivalente considerando interior de grão, contorno de grão e eletrodo



Fonte: KREUER, K. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 125, n. n. 1-4, p. 285–302, 1999.

O espectro de impedância (gráfico de Nyquist) apresenta uma forma semicircular para cada resistência em paralelo com um capacitor. O diâmetro do arco representa a resistência e o topo do arco representa a frequência angular que é o inverso da constante de tempo para o circuito, conforme mostrado na figura 18.

Figura 18 - Gráfico de Nyquist



Fonte: KIDNER, et al. The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model. **Journal American Ceramic Society**, v. 91, n. n.6, p. 1733–1746, 2008.

Para determinar qual circuito equivalente é referente a contribuição do eletrodo, a literatura considera para o circuito $R//C$ uma capacitância na ordem de 10^{-6} a 10^{-5} F, para contribuição do contorno de grão utiliza-se capacitâncias de 10^{-9} a 10^{-8} F e para o grão de 10^{-12} a 10^{-11} F. (Kidner et al., 2008)

Os espectros de impedância analisados por meio de softwares que calculam valores de resistência e capacitância para o grão, contorno de grão e eletrodo. A condutividade elétrica macroscópica para o grão e para o contorno de grão em cada

temperatura pode ser determinada pela equação 17 (Huang et al., 2007; Shi; Wang, 2011), onde σ é a condutividade elétrica, R é a resistência elétrica, l a espessura da amostra e A a área da superfície do eletrodo.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (17)$$

A condutividade do contorno de grão pode ser calculada de acordo com a equação 18, onde σ_{cg} é a condutividade no contorno de grão, C_g é a capacitância do grão, R_{cg} é a resistência do contorno de grão, C_{cg} a capacitância do contorno de grão, l é a espessura da amostra e A a área da superfície do eletrodo metálico.

$$\sigma_{cg} = \frac{C_g}{R_{cg} C_{cg}} \cdot \frac{l}{A} \quad (18)$$

Como a condutividade elétrica é um processo termicamente ativado, ela segue a equação de Arrhenius, representada pela equação 19, sendo que T é a temperatura absoluta em Kelvin (K); E_a é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} m^2 K g s^{-2} K^{-1}$) (Huang et al., 2007; Shi; Wang, 2011).

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{k \cdot T} \right] \quad (19)$$

Utilizando os circuitos equivalentes, a cada temperatura obtida, foi calculada a condutividade sendo então construído um gráfico de Arrhenius ($\ln (\sigma \cdot T) \times 1000/T$). A partir da reta obtida neste gráfico foi possível obter o coeficiente angular (E_a/k), e assim calcular o valor da energia de ativação (E_a).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 BCZY COM ADIÇÃO DE ZINCO, FERRO E MANGANÊS OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

5.1.1 Caracterização do Pó Obtido pelo Método Pechini Modificado por Difração de Raios X

A figura 19 apresenta a difração de raios X do pó de BCZY27 calcinado na temperatura de 1250°C obtido pelo método Pechini modificado. Os picos de difração podem ser atribuídos à fase desejada da perovskita (BCZY), de acordo com a ficha ICSD 239800 e a uma fase secundária presente em menor quantidade que é o $BaCO_3$ (ICSD 15196). A fase $BaCO_3$ possivelmente está associada a reação incompleta do BaO residual do nitrato de bário com CO_2 da atmosfera conforme as equações 20 e 21. A literatura sugere que são necessárias temperaturas elevadas para obter uma estrutura de perovskita pura (Balaguer et al, 2022; Hakin et al., 2015). Nasani et al. (2021) relatam a eliminação de traços de $BaCO_3$ a uma temperatura de calcinação a 1350°C, enquanto Chien et al. (2010) observam sua eliminação a 1400°C.

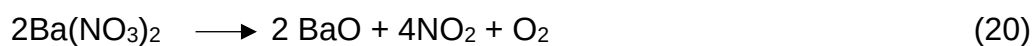
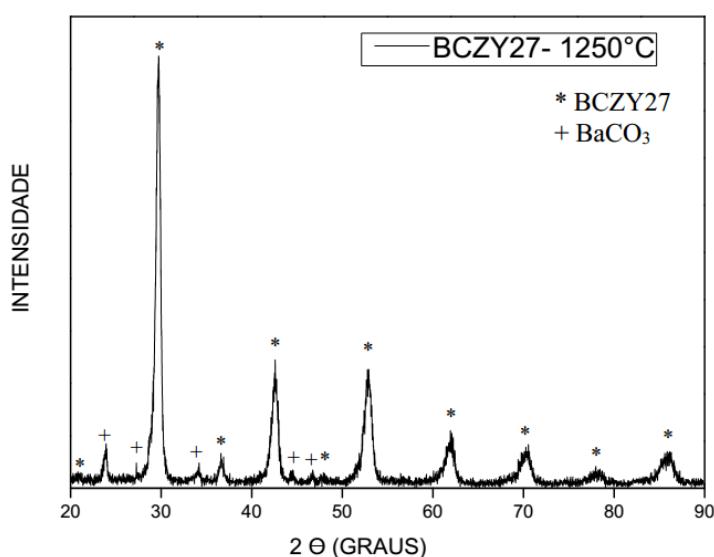


Figura 19 - DRX do BCZY obtida pelo método Pechini e calcinada a 1250°C

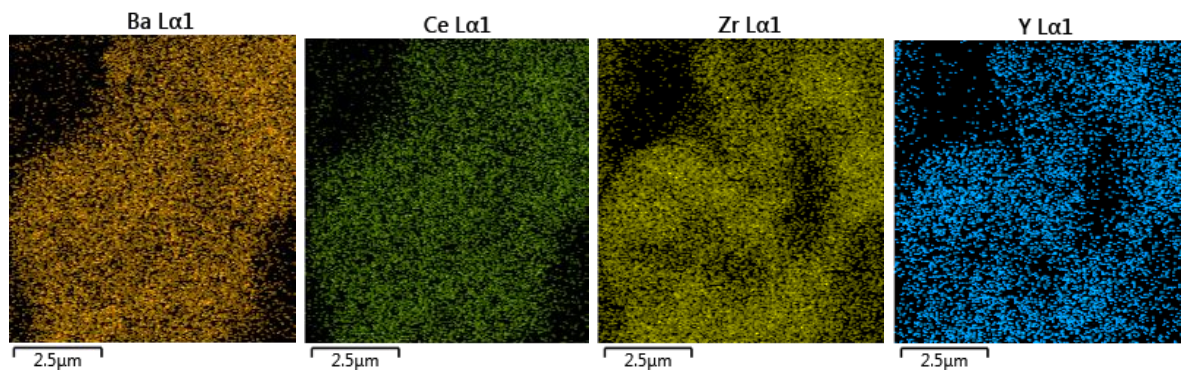
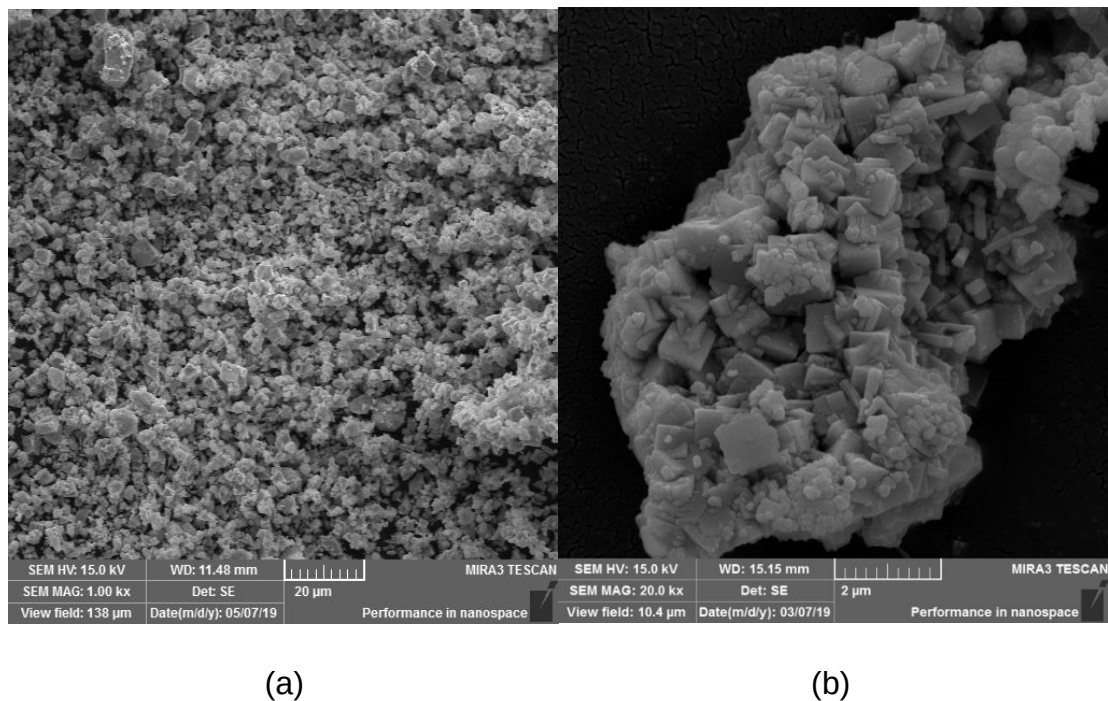


Fonte: a autora

5.1.2 Caracterização do Pó Obtido pelo Método Pechini Modificado por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A figura 20 mostra a imagem do pó obtido para a composição BCZY27 após a calcinação em 1250°C, com dois aumentos distintos e o mapeamento dos elementos feitos a partir dos EDS referentes a figura 18(b). Observa-se que o pó apresenta aglomerados de partículas finas e a distribuição dos elementos na composição encontra-se uniforme, garantindo que houve uma boa dispersão dos precursores durante a síntese.

Figura 20- Micrografia do pó da composição BCZY27 após a calcinação em 1250°C obtida pelo método Pechini modificado com mapeamento por EDS.



Fonte: a autora

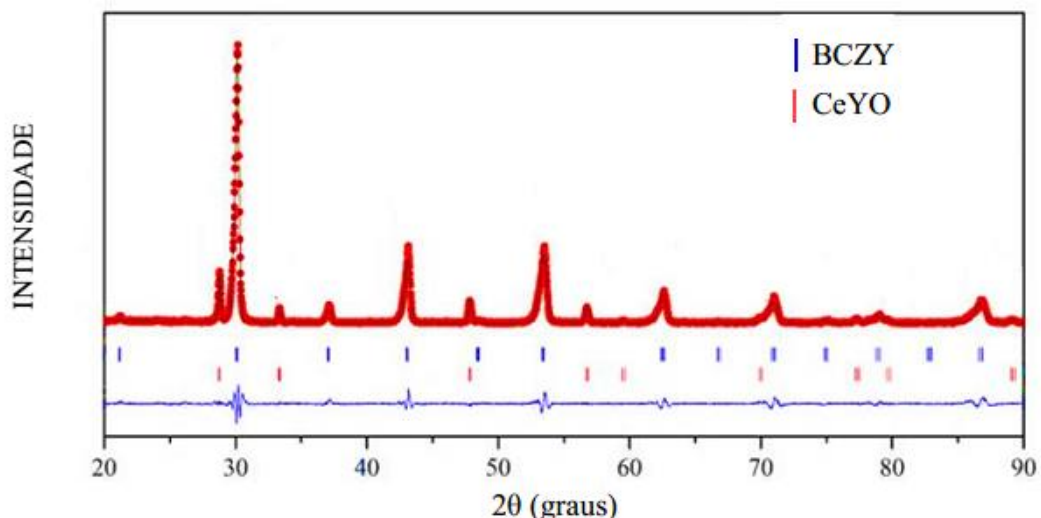
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

5.2.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

As difrações de raios X feitas para as amostras P-BCZY27, P-BCZY27-Zn, P-BCZY27-Fe, P-BCZY27-Mn, sinterizadas a 1500°C, foram submetidas ao refinamento Rietveld. Em todas as amostras a fase principal identificada foi uma estrutura do tipo perovskita de simetria cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

A figura 21 mostra a análise Rietveld para o P-BCZY27. Nessa composição foi identificada a formação de duas fases, uma majoritária BCZY, a mesma encontrada no espectro da amostra calcinada a 1250°C e outra fase $Ce_{0,6}Y_{0,4}O_2$ (CeYO) com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com ficha ICSD 28811. A formação da fase secundária pode estar relacionada a segregação de Y_2O_3 na interface dos grãos, pois a altas temperaturas, ocorre a interação entre os íons ítrio, cério e zircônio na estrutura perovskita. O Y_2O_3 tende a se formar quando o ítrio não se incorpora completamente na rede cristalina devido à alta energia de superfície ou a falta de estabilidade química e o mesmo ocorre com o CeO_2 . Devido a isso, supõem-se que ocorreu a formação da fase CeYO. Alguns autores observaram que a presença de picos de CeO_2 , podem indicar uma redução na quantidade de bário do material. Na prática essa mudança de fase na estrutura interior da composição, pode afetar negativamente a mobilidade do próton durante a condutividade (Balaguer et al., 1960).

Figura 21-Difratograma de raios X para a composição P-BCZY27 sinterizada a 1500°C



Fonte: a autora.

Os padrões DRX de P-BCZY27-Zn, encontrados na figura 22 mostraram a presença dos picos de difração da perovskita desejada BCZY, com simetria cúbica $Pm\bar{3}m$. Zhang et al. (Zhang et al., 2009), em seu estudo, percebeu a presença de outras fases ao exceder a adição de 3% em peso de ZnO, porém para a composição de estudo isso não ocorreu.

Como o óxido de zinco não aparece como uma fase, considera-se que ele foi incorporado a estrutura da perovskita, acomodando-se nas posições intersticiais. Segundo dados da literatura, (Amsif et al., 2014; Hagy et al., 2023; Reddy; Bauri, 2018) o zinco entra na estrutura, promove solução sólida e favorece a formação de uma estrutura monofásica, evitando a formação de vacâncias nos sítios B, conforme mostrado nas equações 22 e 23.

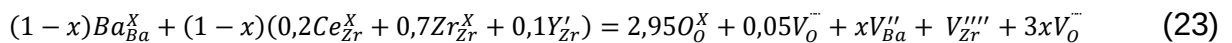
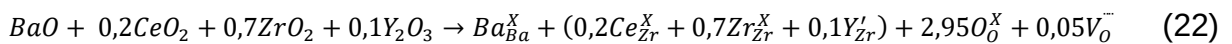
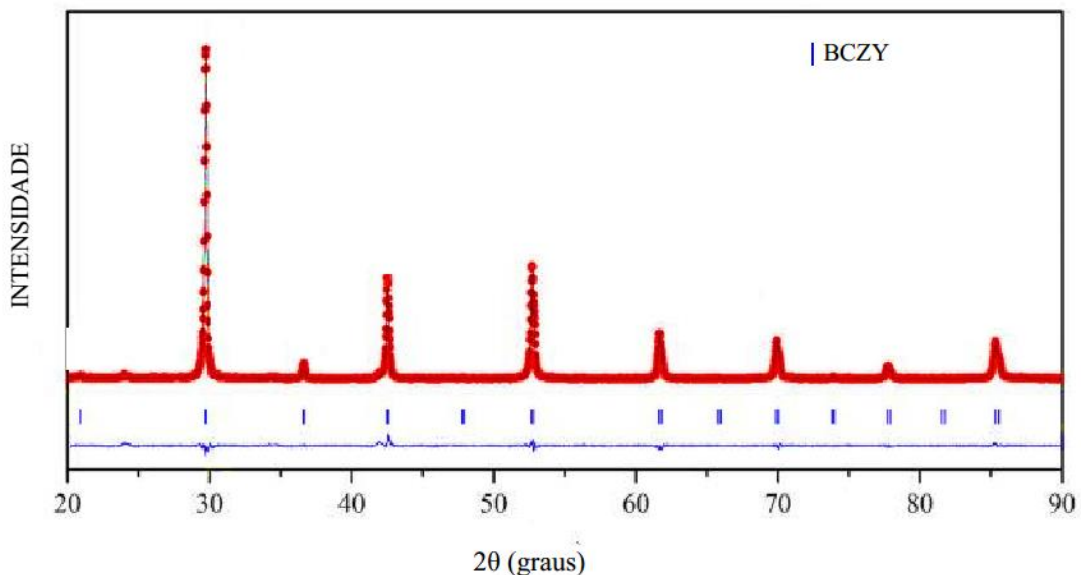


Figura 22- Difratoograma de raios X para a composição P-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C.



Fonte: a autora

O refinamento da composição P-BCZY27-Fe, apresentado na figura 23, revelou a presença de duas fases perovskitas semelhantes. Uma delas é a perovskita desejada BCZY, enquanto a outra fase contém ferro em solução sólida, e foi identificada como $BaFe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\sigma}$ (BFZY), com ficha ICSD 230419. O BFZY

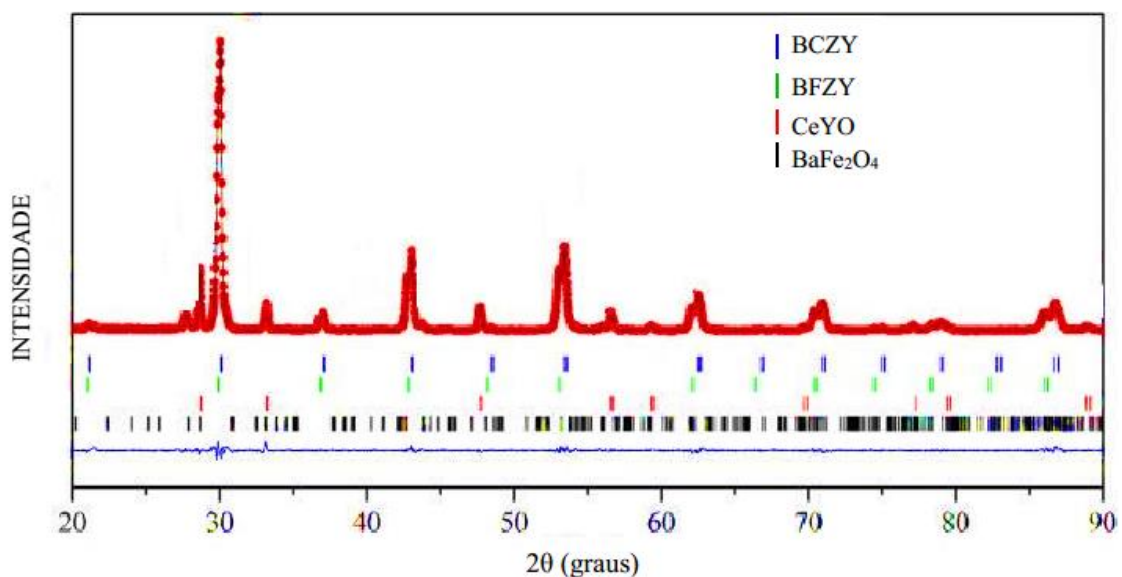
possui estrutura do tipo perovskita com simetria cúbica e pertence ao grupo espacial $Pm - 3m$. Possivelmente, a formação desta fase ocorreu devido a evaporação de bário a altas temperaturas e a instabilidade do ferro e do zircônio durante a sinterização. Na literatura, tem-se estudos usando como precursor $BaFeO_{3-\sigma}$ com adição de zircônio ou cério em diferentes proporções, com o objetivo de formar uma perovskita com aplicação para condutividade de íons oxigênio (Watanabe et al., 2009).

Picos de difração correspondentes à fase $BaFeO_4$, com ficha ICSD 2769, também foram identificados no DRX, sugerindo que esta pode ter sido formada a partir de uma reação com $BaCO_3$ remanescente dos pós calcinados, conforme mostrado nas equações 24 e 25.



Esse composto é formado pela junção do bário e do ferro formando um composto de estrutura ortorrômbica, sendo usado em composições onde ocorre a condução por oxigênio (Goto, 1960).

Figura 23-Difratograma de raios X para a composição P-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C.



Fonte: a autora.

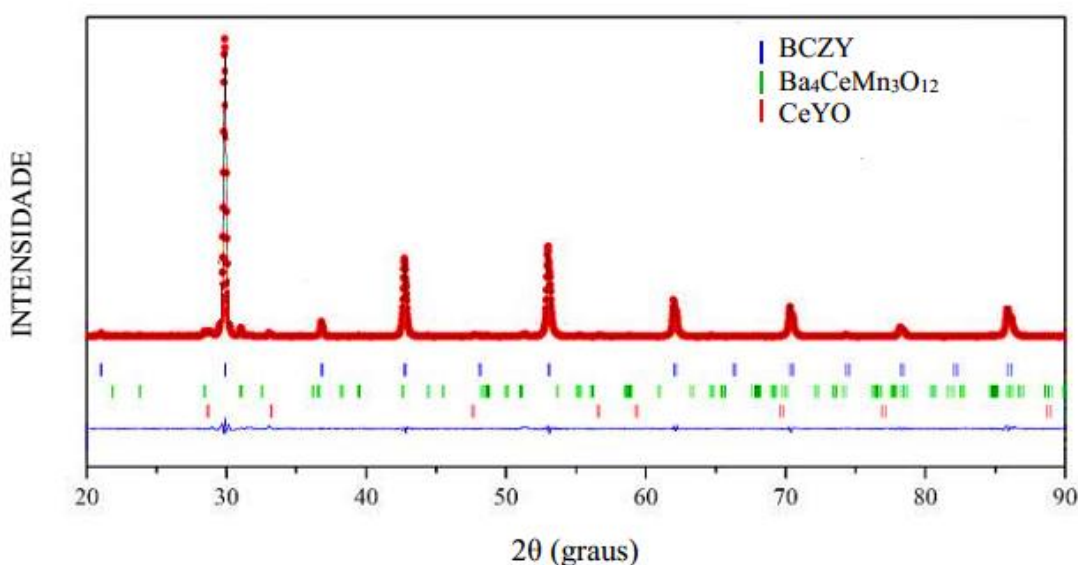
Outra fase observada em P-BCZY27-Fe é $CeYO$, também presente na composição P-BCZY27, oriunda da reação de óxido de ítrio e cério não incorporados

à perovskita.

A adição de Mn_2O_3 também resultou na formação de fases secundárias como mostra o refinamento apresentado na figura 24, para a composição P-BCZY27-Mn. Além da fase perovskita desejada BCZY, com a adição de Mn_2O_3 também foi observado a presença das fases $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ com ficha ICSD 99661 e $(\text{CeYO})\text{Y}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_2$. A formação das fases contendo bário e manganês pode ser atribuída à solubilidade limitada do manganês nas perovskitas à base de zirconato de bário. Segundo Balaguer et al. a substituição do Mn no local do Y nos sítios B para $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ é de apenas 10% em mol (Balaguer et al., 2022).

Outro fator a ser considerado é que estudos mostram que a adição de manganês na perovskita BZY a transforma em um condutor misto protônico-eletrônico, isso justifica-se pois o número de vacâncias de oxigênio está relacionado aos íons de Y^{3+} ocupando as posições do Zr^{4+} , mas na presença de manganês estes também ocupam os sítios Zr^{4+} . No entanto o manganês apresenta múltiplos estados de oxidação como Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , sendo assim quando apresentam carga 2+ e 3+ são como o ítrio que atuam como responsáveis pela geração de vacâncias de oxigênio, enquanto o Mn^{4+} teria um efeito neutro no balanço de cargas. A variação de estados de oxidação do manganês contribuem para a condutividade mista, conforme mencionado (Balaguer et al., 2022).

Figura 24-Difratograma de raios X para a composição P-BCZY27-Mn sinterizada 1500°C



Fonte: a autora

Os parâmetros de refinamento para as composições P-BCZY27, P-BCZY27-Zn, P-BCZY27-Fe e P-BCZY27-Mn são apresentados na tabela 3. A qualidade dos resultados dos refinamentos é dada pelos fatores X^2 e R. As densidades teóricas foram determinadas usando a densidade calculada de cada fase.

Tabela 3- Composição, % de fases, parâmetros de célula e densidade teórica das composições $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ obtidas pelo método Pechini modificado

COMPOSIÇÃO	FASE	%	GRUPO	X^2	R		DENSIDADE
					R_p	R_{wp}	
P-BCZY27	$BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	91,09	P m -3 m	3,27	9,55	12,3	6,354
	$Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$	8,91	Fm-3m				7,926
P-BCZY27-Zn	$BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	100	P m -3 m	1,78	7,10	9,93	6,133
P-BCZY27-Fe	$BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	51,21	P m -3 m	2,04	5,57	7,70	6,376
	$BaFe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	30,66	P m -3 m				6,115
	$BaFe_2O_4$	9,16	C m c 21				4,528
	$Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$	8,97	F m -3 m				7,580
P-BCZY27-Mn	$BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	94,86	P m -3 m	2,06	6,70	9,84	6,366
	$Ba_4CeMn_3O_{12}$	3,67	R -3 m				6,418
	$Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$	1,46	F m -3 m				9,460

Fonte: a autora.

Observa-se pelos dados da tabela 3 que à medida que ocorre a formação de fases intermediárias, o volume da estrutura diminui, o que pode ser atribuído à perda de bário nas composições P-BCZY27, P-BCZY27-Fe e P-BCZY27-Mn, onde a deficiência do sítio A da perovskita é normalmente compensado pela formação das vacâncias no sítio A, juntamente com vacâncias nos sítios B e vacâncias de O (Choi et al., 2014; Loken et al., 2014; Pelaez et al., 2021).

A relação entre a redução de volume e a perda de bário é evidente ao comparar as quantidades de $Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$ formadas em cada composição. As composições P-BCZY27 e P-BCZY27-Fe apresentaram maiores quantidades de $Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$, resultando em fases BCZY com menor teor de bário. Por outro lado, na composição P-BCZY27-Zn, que não contém $Ce_{0.6}Y_{0.4}O_2$, a estrutura apresenta o maior volume. Para essa composição, pode-se inferir que zinco foi incorporado a perovskita, estabilizando a fase e prevenindo a formação de vacâncias nos sítios B.

5.2.2 Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Densidade Relativa

A tabela 4, mostra a densidade aparente, porosidade aparente, densidade teórica (obtida a partir do refinamento das estruturas utilizando o método Rietveld) e densidade relativa dos compostos P-BCZY27, P-BCZY27-Zn, P-BCZY27-Fe e P-BCZY27-Mn sinterizados a 1500°C por 4 horas. Observa-se que, para o P-BCZY27 sem aditivos de sinterização a porosidade aparente é elevada, acompanhada de baixa densidade relativa. As composições com os aditivos de sinterização apresentaram densidades acima de 95% indicando que esses aditivos foram efetivos para promover a densificação do BCZY. Esse resultado é bastante interessante, pois esses valores de densidade são adequados para o uso desses materiais como eletrólito em células a combustível.

Aditivos como óxido de zinco, ferro e manganês já foram utilizados em outros trabalhos. Babilo e Haile (Babilo; Haile, 2005) adicionaram uma pequena quantidade desses óxidos para modificar condutores protônicos, enquanto Nikodemski et al. (Nikodemski et al., 2013) utilizaram o método de sinterização reativa no estado sólido com esses óxidos. Em ambos os casos, a densificação adequada foi alcançada com ZnO, mas foi observada densificação insuficiente com óxidos de ferro e manganês. Porém, observa-se, neste trabalho, que os três óxidos (Zn, Fe e Mn) contribuíram para uma densificação acima de 95%.

Tabela 4- Dados de porosidade aparente, densidade aparente, densidade teórica e densidade relativa para as composições obtidas por Pechini modificado

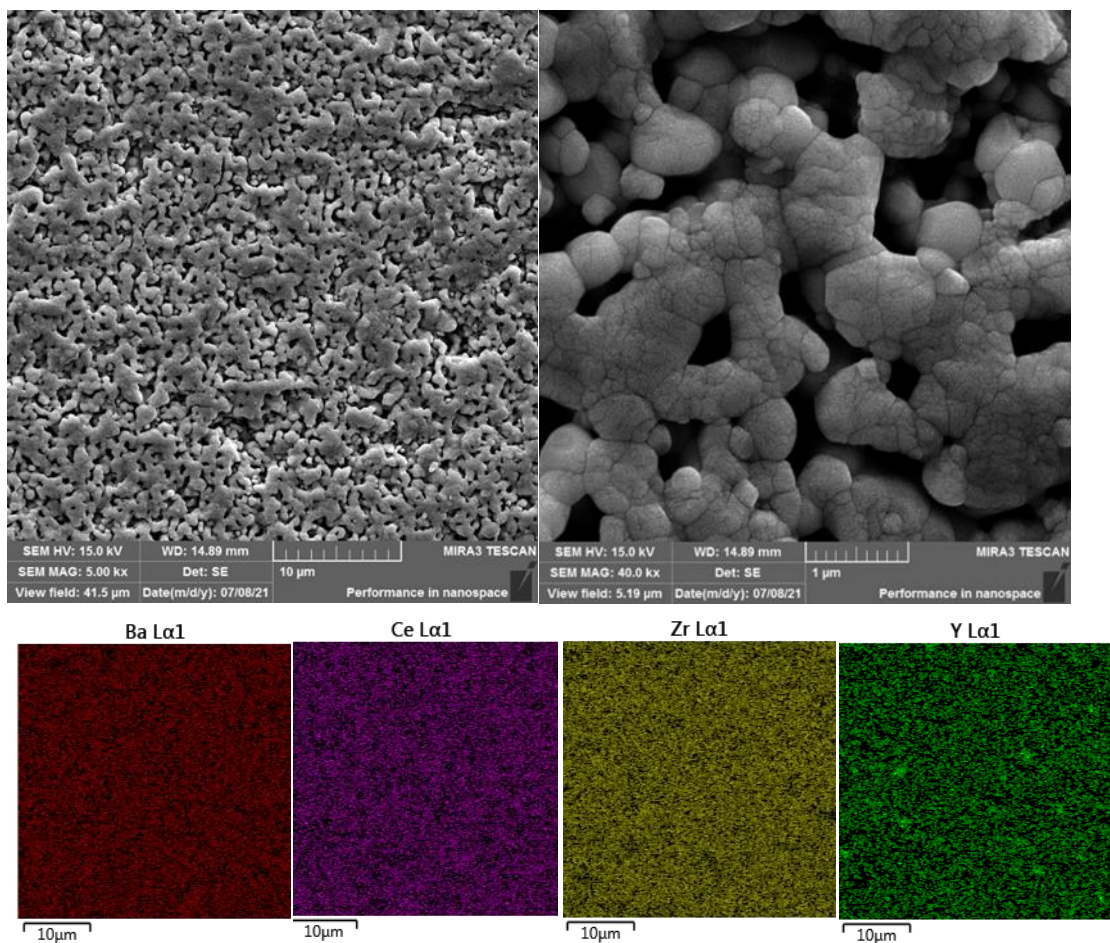
COMPOSIÇÃO	POROSIDADE APARENTE (%)	DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	DENSIDADE RELATIVA (%)
P-BCZY27	35.6 ± 0.4	4.18 ± 0.03	6,08	67,96 ± 0,03
P-BCZY27-Zn	3.37 ± 0.05	5.92 ± 0.04	5,99	98,10 ± 0,04
P-BCZY27-Fe	3.33 ± 0.06	6.01 ± 0.01	6,17	97,40 ± 0,01
P-BCZY27-Mn	2.14 ± 0.08	6.21 ± 0.05	6,24	99,52 ± 0,05

Fonte: a autora

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A figura 25 mostra as micrografias das composições P-BCZY27, utilizando dois aumentos diferentes, das superfícies polidas e atacadas termicamente, revelando uma microestrutura bastante porosa corroborando com os dados apresentados na tabela 4. O mapeamento dos elementos presentes obtidos por EDS a partir da microscopia com menor aumento mostra que eles estão bem distribuídos na amostra. Pode ser observado um pequeno aumento da quantidade de Y em alguns pontos do mapeamento. Isto pode estar relacionado a presença da fase CeYO.

Figura 25-Micrografia da composição P-BCZY27 sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS.



Fonte: a autora

A tabela 5 apresenta a fração molar teórica e obtida pelo EDS para a composição estudada. Estes resultados mostram que a quantidade dos elementos identificados pelo EDS está de acordo com a quantidade utilizada na síntese para se obter a fase BCZY, corroborando com os resultados da difração de raios X.

Tabela 5- Distribuição dos elementos baseada no EDS para P-BCZY27.

ELEMENTO	%TEÓRICA DO ELEMENTO	% MEDIDA DO ELEMENTO
Ba	50	56,4
Ce	10	13,1
Zr	35	25,4
Y	5	5,1

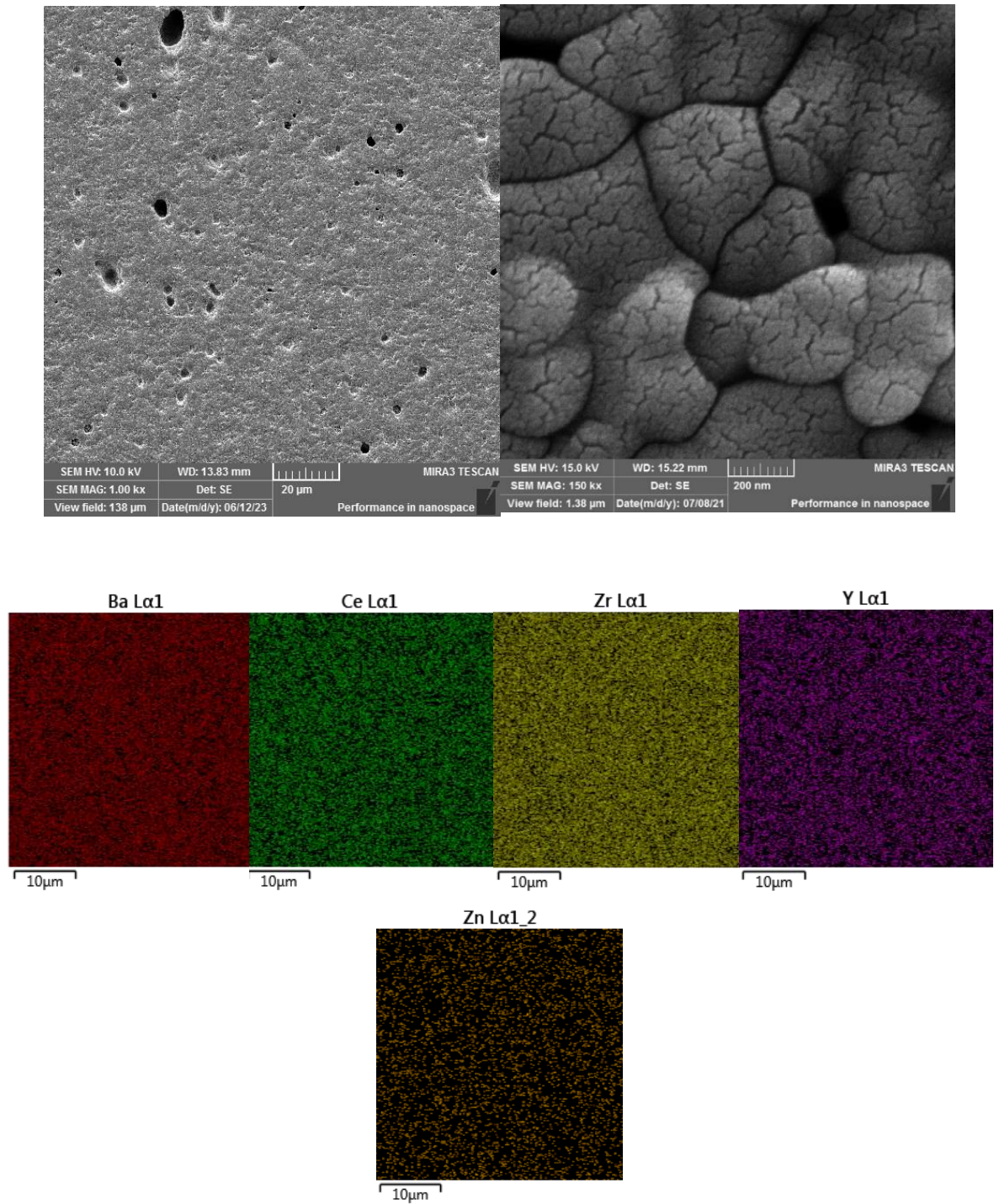
Fonte: a autora.

A figura 26 apresenta as micrografias da composição P-BCZY27-Zn e o mapeamento dos elementos identificados por EDS, relativos à figura com menor aumento. Nesta figura, pode-se verificar o impacto do aditivo de sinterização. Observa-se uma certa uniformidade na imagem no MEV, evidenciando alguns poros, mas em geral uma estrutura com grãos uniformes, confirmando as informações sobre o ZnO ser um auxiliar de sinterização eficaz, aumentando tanto a densificação quanto crescimento uniforme do grão(Babilo; Haile, 2005).

A melhoria da sinterabilidade promovida pela adição de ZnO pode ser atribuída a formação bem distribuída da fase eutética BaO-ZnO ao longo da amostra(Loureiro et al., 2009). Autores ainda citam que o zinco nas perovskitas é incorporado no sítio B, o que pode aumentar as concentrações de vacâncias de bário e oxigênio e isso pode ser responsável pelo aumento da mobilidade do contorno de grão, crescimento de grão e densificação(Babilo; Haile, 2005)

O mapeamento da análise de EDS mostra a presença de cada elemento encontrado na microestrutura, sendo possível observar que todos os elementos estão distribuídos uniformemente por toda a amostra, corroborando os resultados.

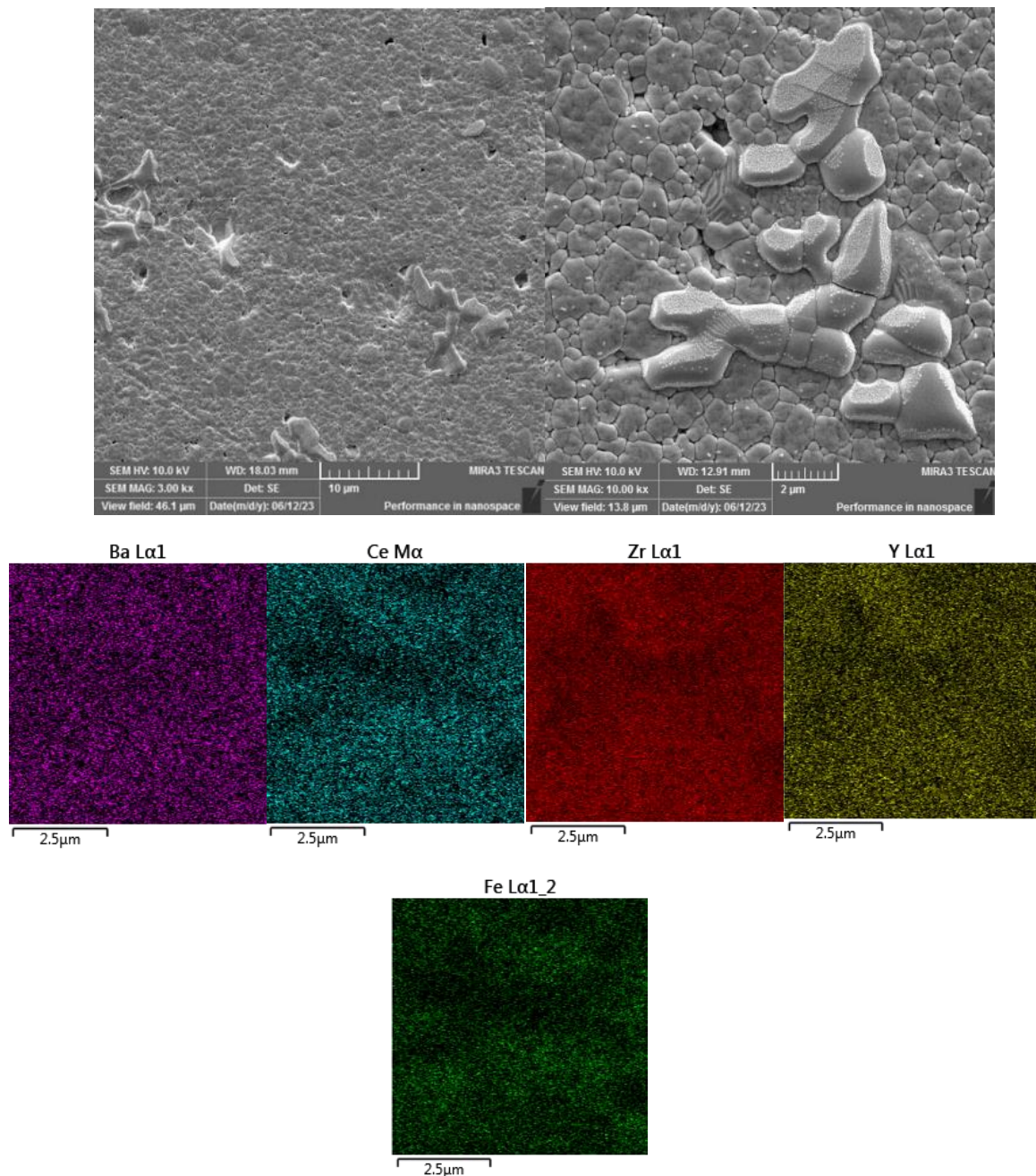
Figura 26-Micrografia da composição P-BCZY27-Zn, atacada e polida com mapeamento por EDS



Fonte: a autora.

Para a amostra P-BCZY27-Fe, as micrografias são apresentadas na figura 27.

Figura 27-Micrografia da composição P-BCZY27-Fe, atacada e polida com mapeamento por EDS.



Fonte: a autora.

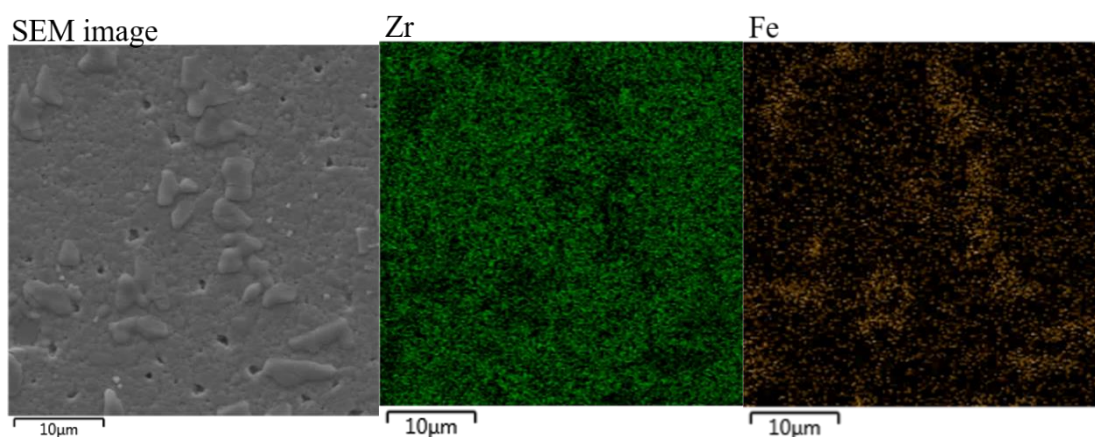
Na figura 27, observa-se a alta densificação da amostra condizente com os valores de densidade da tabela 4, que é de aproximadamente 97%. A melhoria na sinterabilidade nas amostras contendo Fe_2O_3 pode ser atribuída à formação de uma fase líquida resultante da reação de BaO com Fe_2O_3 resultando em BaFe_2O_3 , formando o líquido eutético a 1330°C e 1370°C , ambos abaixo da temperatura de 1500°C na qual a composição foi sinterizada, conforme indicado no diagrama $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ já apresentado neste trabalho (figura 11)(Goto; Takana, 1960).

Estas micrografias mostram, também, a presença de grãos com diferentes morfologias. Como estas amostras sofreram ataque térmico para revelar os grãos, é possível que estes grãos com morfologias diferentes tenham aflorado a partir de uma fase líquida formada pelas fases ricas em Fe durante o ataque térmico. Estes grãos possivelmente são formados pelas fases secundárias identificadas pelo resultado na difração de raios X, apresentado na figura 23.

O mapeamento mostra variações mais acentuadas na quantidade dos elementos Ce, Zr, Y e Fe que na quantidade do Ba. Assim, é possível afirmar que o Ba está presente em todas as fases, corroborando os resultados encontrados nas difrações de raios X.

O mapeamento elementar para Zr e Fe, mostrado na figura 28, confirma essa suposição. O ataque térmico na superfície polida permitiu a exposição de algumas fases ricas em Fe e pobres em Zr, contribuindo para a análise de como os aditivos de sinterização geram a fase líquida que pode ser observada pelo afloramento ocorrido no ataque térmico.

Figura 28- Micrografia e EDS dos elementos Zr e Fe na composição P-BCZY27-Fe polida e atacada termicamente.

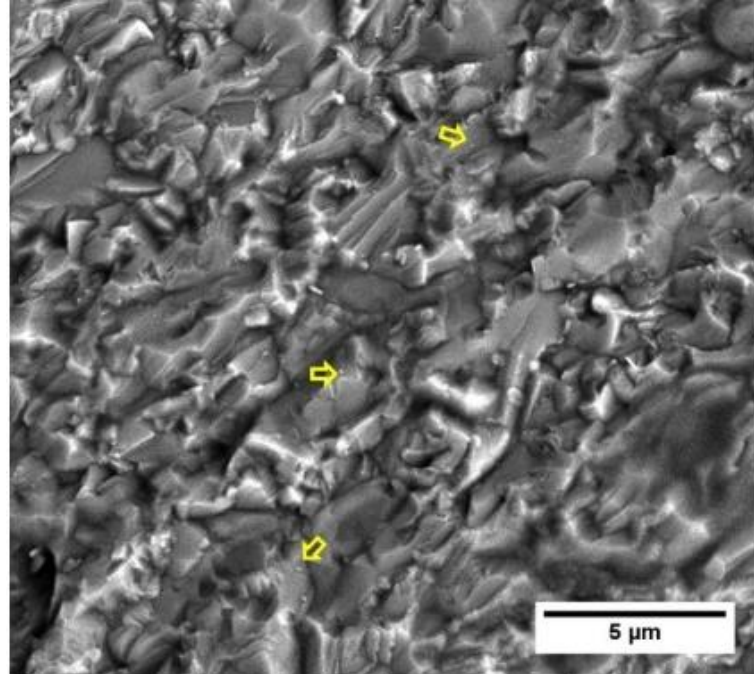


Fonte: a autora.

A imagem da figura 29 para a composição P-BCZY27-Fe obtida por meio da fratura e ataque térmico indica que a sinterização ocorreu via fase líquida, como mostra as setas na figura, justificada pela presença dos eutéticos, sendo que as vantagens da sinterização via fase líquida já foram apresentadas anteriormente. O ataque térmico da superfície polida permitiu a exposição de uma fase diferente do

BCZY contribuindo para a análise de como os aditivos de sinterização influenciam o comportamento de sinterização desse composto (Wendler et al., 2019).

Figura 29- Micrografia da composição P-BCZY27-Fe da superfície fraturada e atacada



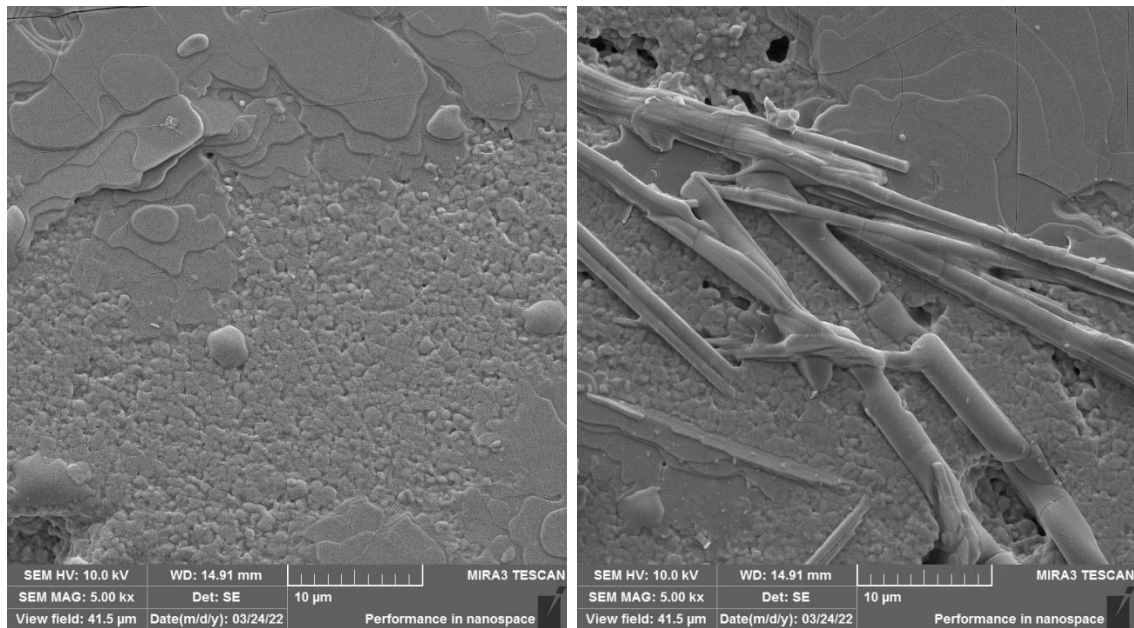
Fonte: a autora

Para a composição P-BCZY27-Mn, as micrografias apresentadas na figura 30 (a) e (b) apresentam o mesmo aumento, no entanto retratam regiões onde pode-se observar morfologias diferentes. Em ambas é possível observar a elevada densificação.

No mapeamento por EDS referente micrografia da figura 30 (b) é possível observar que os elementos Ce, Zr, Y e Mn não estão distribuídos uniformemente em toda a porção analisada. Já o Ba apresenta-se com uma distribuição mais uniforme, uma vez que o Ba está presente em todas as fases identificadas, de maneira análoga ao discutido para a composição que utilizou o Fe_2O_3 como aditivo de sinterização.

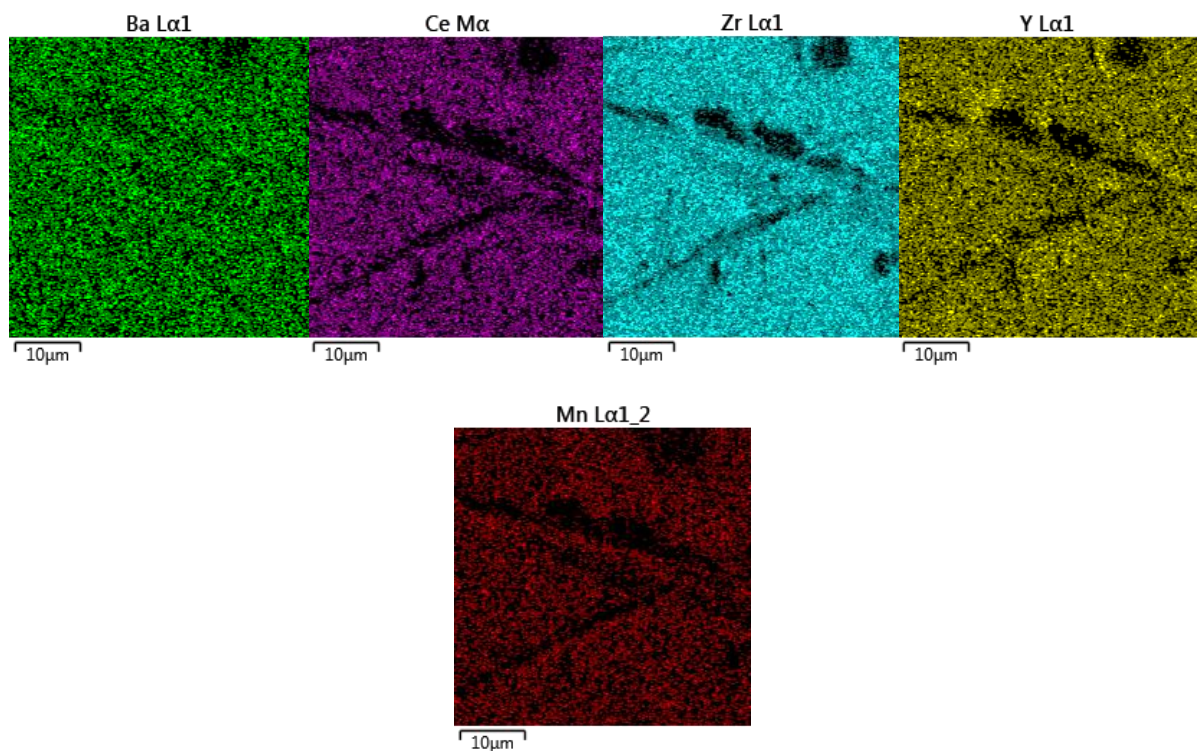
Estas fases com morfologias diferentes são reveladas durante o ataque térmico, mostrando que, de maneira análoga a composição P-BCZY27-Fe, a sinterização ocorreu por formação de fase líquida. A fase líquida surge da reação entre bário e manganês, onde ocorre a formação de um eutético na temperatura de aproximadamente 1150°C (Yasuda, 2007).

Figura 30-Micrografia da composição P-BCZY27-Mn, atacada e polida contendo o mesmo aumento e retratando diferentes regiões da amostra com mapeamento por EDS



(a)

(b)

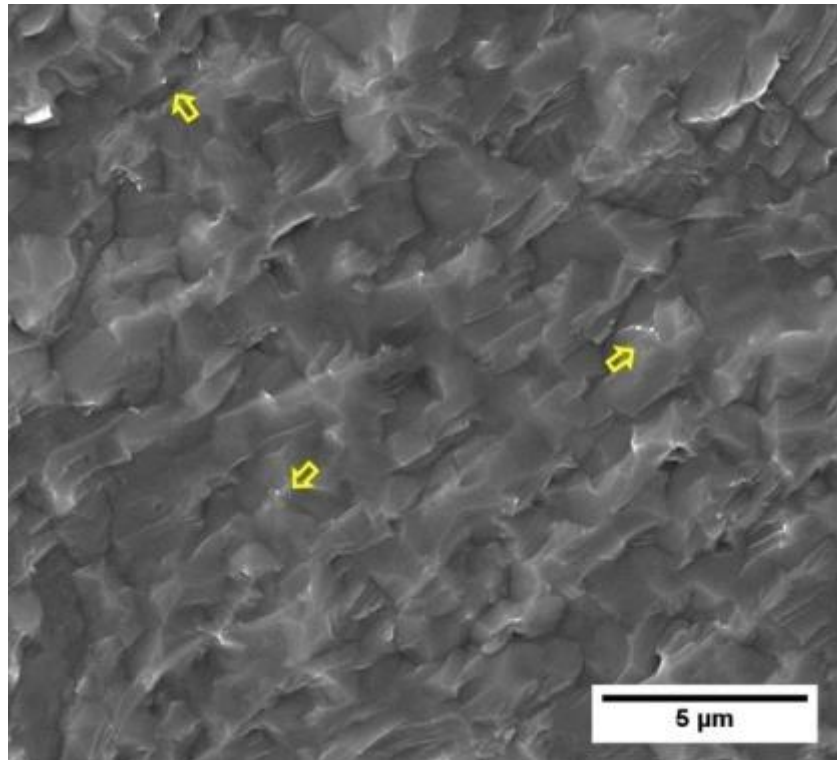


Fonte: a autora.

Na figura 31 é apresentada a micrografia da superfície fraturada e atacada termicamente. Nela é possível observar a presença da formação da fase líquida que auxilia a densificação, de maneira análoga a composição P-BCZY27-Fe. Esta fase

líquida da origem a fase formada por bário, cério e manganês, qual foi observada na análise de difração de raios X (figura 24).

Figura 31- Micrografia da composição P-BCZY27-Mn da superfície fraturada e atacada



Fonte : a autora.

5.2.4 Espectroscopia de Impedância

A figura 32 apresenta o diagrama de Arrhenius considerando a condutividade elétrica em função da temperatura para a composição contendo ZnO como aditivo, analisadas por impedância em atmosfera de hidrogênio sob condição úmida e seca. Essa composição apresenta energia de ativação dentro do esperado para a condutividade protônica, sendo 0,47eV sob atmosfera úmida e 0,48eV para atmosfera seca. Para a temperatura de 550°C a condutividade medida foi $1,07 \cdot 10^{-3}$ S/cm, enquanto em atmosfera seca, esse valor foi de $2,02 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Os valores de energias de ativação e condutividades ficaram muito próximo, uma vez que a atmosfera é de H₂ e isso já permite que sejam formadas hidroxilas gerando os H⁺.

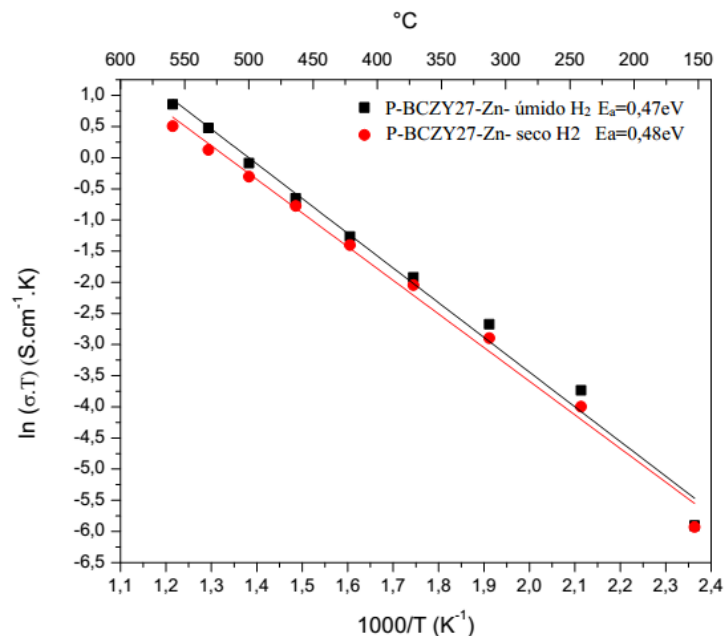
Para Babilo e Haile(Babilo; Haile, 2005), a mobilidade do contorno de grão em óxidos é limitada pela difusividade das espécies de movimento mais lento e no caso

de perovskitas, esses são os cátions. Nas regiões de contorno de grão acredita-se que o zinco é incorporado no sítio B da perovskita, o que pode aumentar as concentrações de vacâncias nos sítios Ba e oxigênio, como mostra a equação 26.



Este aumento da concentração de vacâncias de bário e de oxigênio pode ser responsável pelo aumento da mobilidade no contorno de grão, crescimento do grão e densificação, podendo justificar também a boa condutividade do material (Babilo; Haile, 2005).

Figura 32-Gráfico de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Zn.

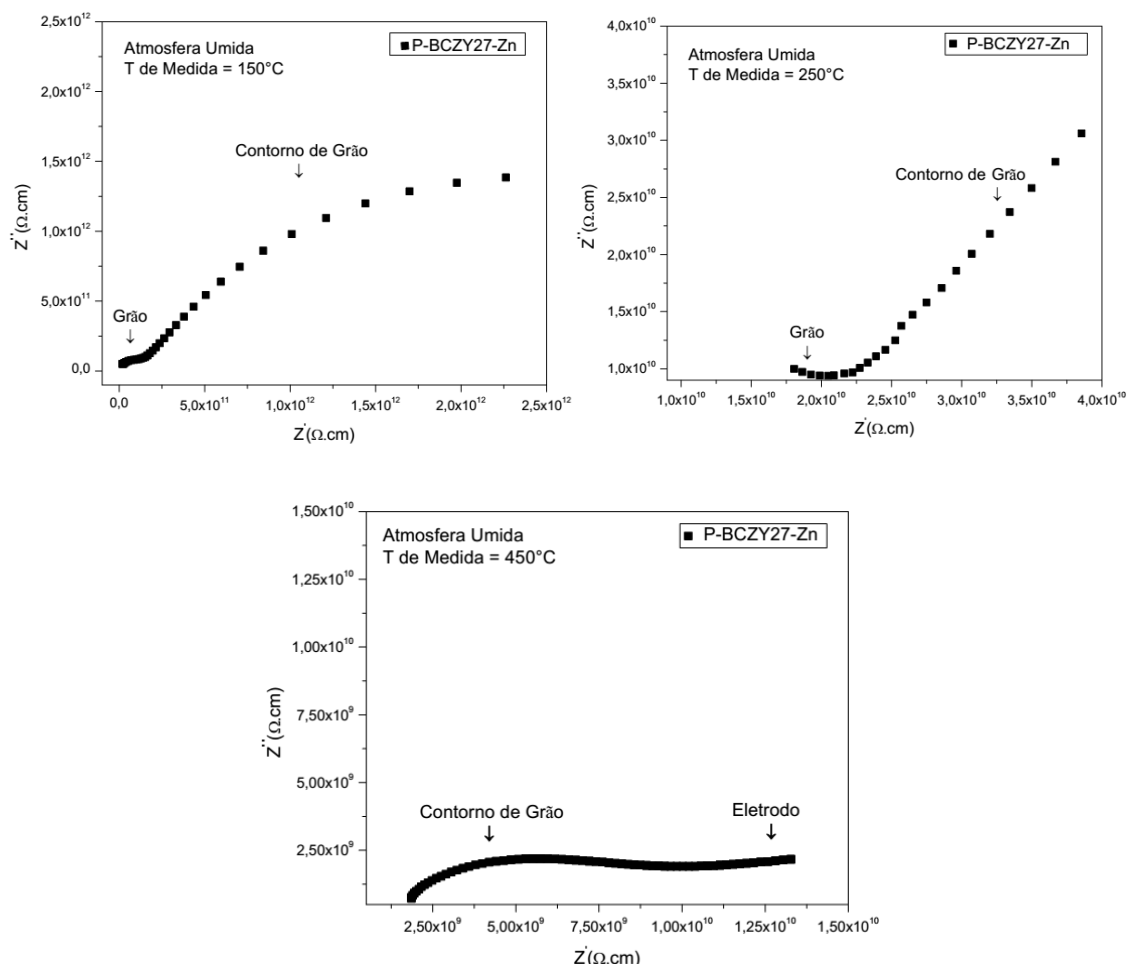


Fonte: a autora.

Na figura 33 pode-se observar o gráfico de Nyquist obtido para as amostras P-BCZY27-Zn cujas condutividades foram avaliadas sob atmosfera úmida em três temperaturas diferentes: 150, 250 e 550°C, mostrando o comportamento do grão, contorno de grão e eletrodo em função da temperatura. Temperaturas entre 150°C e 250°C apresentam espectro com um semicírculo com valores da capacitância, relativo ao circuito equivalente RC, entre 10^{-11} e $10^{-12} F$, o qual foi associado ao comportamento do grão, além de mostrarem parte do semicírculo com capacitância na faixa de 10^{-9} e $10^{-8} F$, o qual foi associado ao comportamento do contorno de grão. Na temperatura de 450°C não se observa mais o semicírculo associado ao grão,

sendo possível apenas observar o do contorno de grão e uma parte de um semicírculo com capacitância na ordem de 10^{-6} e 10^{-5} F, o qual é associado ao comportamento do eletrodo.

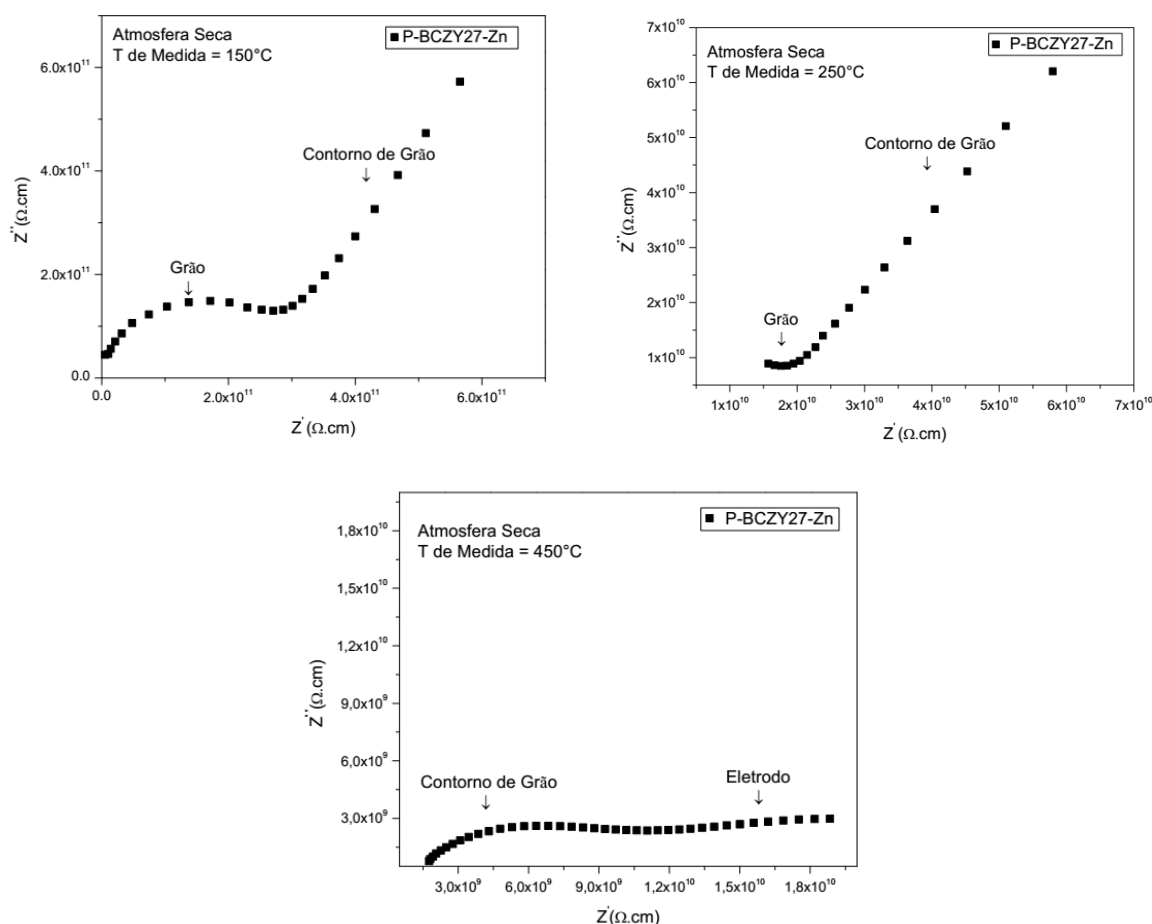
Figura 33- Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY27-Zn sob atmosfera úmida para as temperaturas de 150, 250 e 450°C.



Fonte: a autora.

Similarmente pode-se observar na figura 34, os gráficos de Nyquist para a composição P-BCZY27-Zn sob atmosfera seca nas mesmas temperaturas apresentadas anteriormente. Na temperatura de 150°C pode-se observar um semicírculo associado ao grão e uma parte do semicírculo associado ao contorno de grão. Já para a temperatura de 250°C é possível identificar uma parte do semicírculo associado ao grão e uma parte do semicírculo associado ao contorno de grão. A partir de 300°C não é mais possível observar semicírculo associado ao grão, apenas os semicírculos associados ao contorno de grão e ao eletrodo.

Figura 34-Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY27-Zn sob atmosfera seca para as temperaturas de 150, 250 e 450°C.



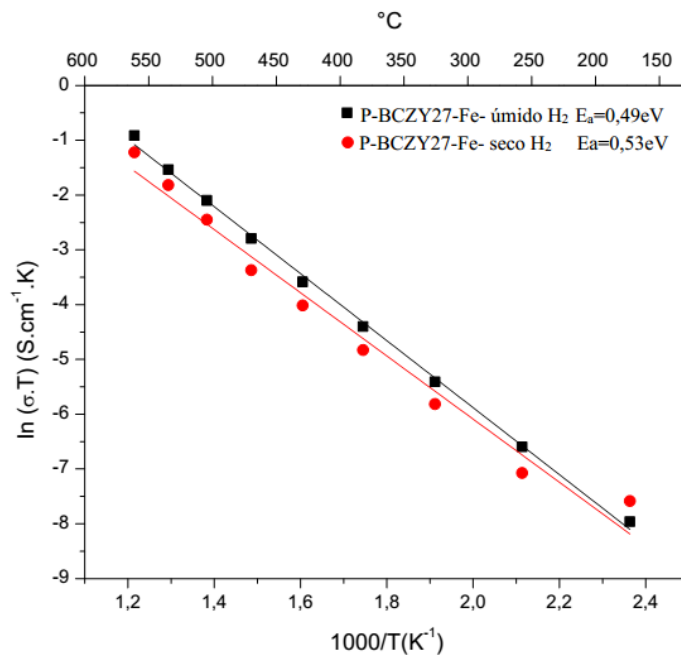
Fonte: a autora

Na figura 35 tem-se o gráfico de Arrhenius para a composição P-BCZY-Fe. Observa-se que as energias de ativação são muito próximas para atmosfera seca e úmida, e com valores dentro da faixa dos valores da literatura para condução protônica em óxidos com estrutura da perovskita, as quais ficam entre 0,40 e 0,60eV (Kreuer, 1999, 2003). No entanto variações nesses valores (podendo chegar a 0,80eV) podem ocorrer devido a deposição de impurezas ou segunda fase no contorno de grão, aumentando a resistividade.

Com a adição de óxido de ferro, na temperatura de 550°C, foi observado para a atmosfera úmida uma condutividade de $4,86 \cdot 10^{-4} S/cm$ e atmosfera seca $3,59 \cdot 10^{-4} S/cm$. As energias de ativação estão dentro da faixa característica da condução protônica do BCZY, sendo de 0,49eV para atmosfera úmida e 0,53eV para atmosfera seca. Energias de ativação mais elevadas e condutividades menores com relação ao P-BCZY27-Zn são justificadas pelas fases secundárias formadas durante

o processo de sinterização, criando barreiras para o transporte de prótons e interferindo negativamente na condutividade. Assim, estes resultados mostram que o uso de Fe_2O_3 como aditivo (P-BCZY27-Fe), gera uma fase secundária que não possui condutividade protônica, e portanto, leva a uma diminuição da condutividade desta composição.

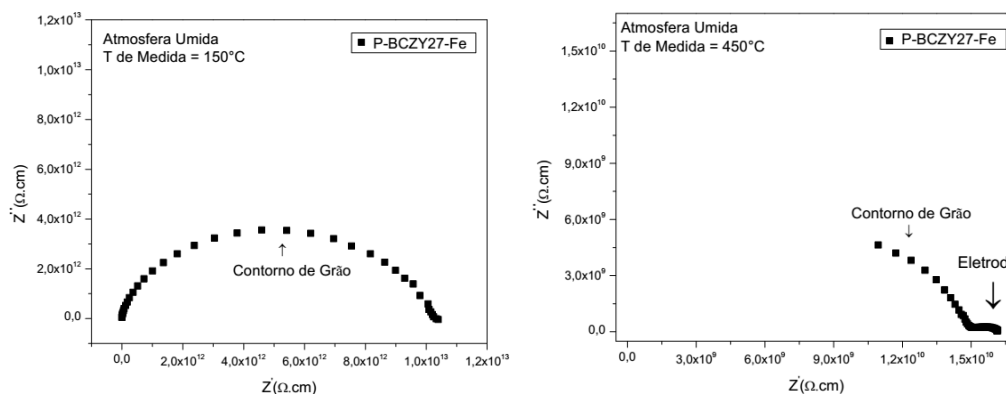
Figura 35- Gráfico de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Fe.



Fonte: a autora

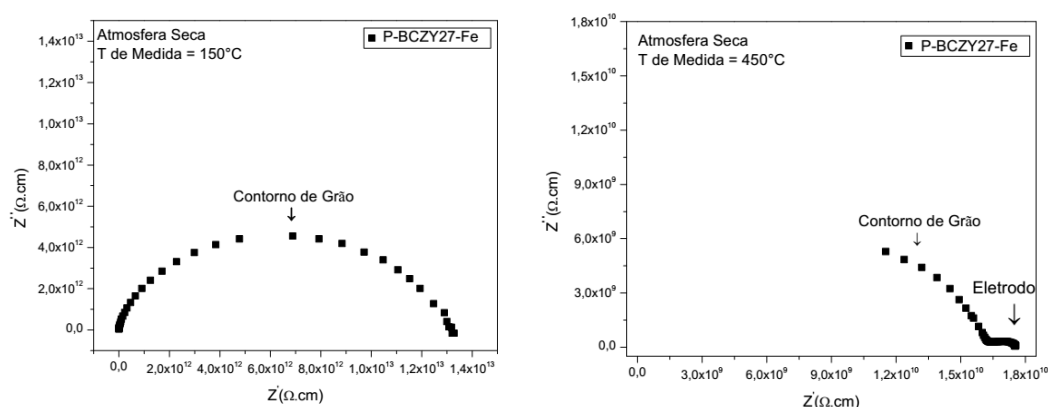
Gráficos de Nyquist para essa composição são apresentados na figura 36 sendo que a baixas temperaturas, 150°C , não é possível observar o semicírculo associado ao grão, apenas do contorno de grão. Em temperaturas maiores, além do semicírculo associado ao contorno de grão, observa-se também o semicírculo associado ao eletrodo. Para P-BCZY27-Fe sob atmosfera seca, figura 37, observa-se o mesmo o comportamento exibido nos gráficos de Nyquist, conforme figura 36.

Figura 36 - Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY-Fe nas temperaturas de 150 e 450°C sob atmosfera úmida.



Fonte: a autora.

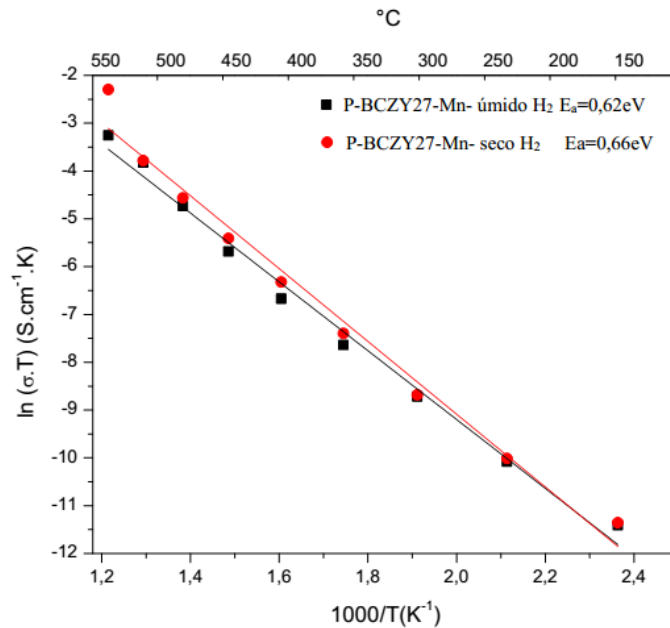
Figura 37-Diagrama de Nyquist para a composição P-BCZY-Fe nas temperaturas de 150 e 450°C sob atmosfera seca.



Fonte: a autora

Para a composição P-BCZY27-Mn (figura 38) observa-se energias de ativação maiores do que comparadas a P-BCZY27-Zn e P-BCZY27-Fe, no entanto, ainda características da condução protônica. Seus valores de condutividade são de $4,69 \cdot 10^{-5}$ S/cm e $1,23 \cdot 10^{-4}$ S/cm para atmosfera de hidrogênio úmida e seca, respectivamente. Estes resultados mostram que a formação de fases secundárias durante o processo de sinterização, atuam como uma barreira para a condutividade protônica, diminuindo sua condutividade e elevando as energias de ativação. As energias de ativação para atmosfera úmida e seca são de 0,62eV e 0,66eV, respectivamente, mostrando pequena variação diante da hidratação do material.

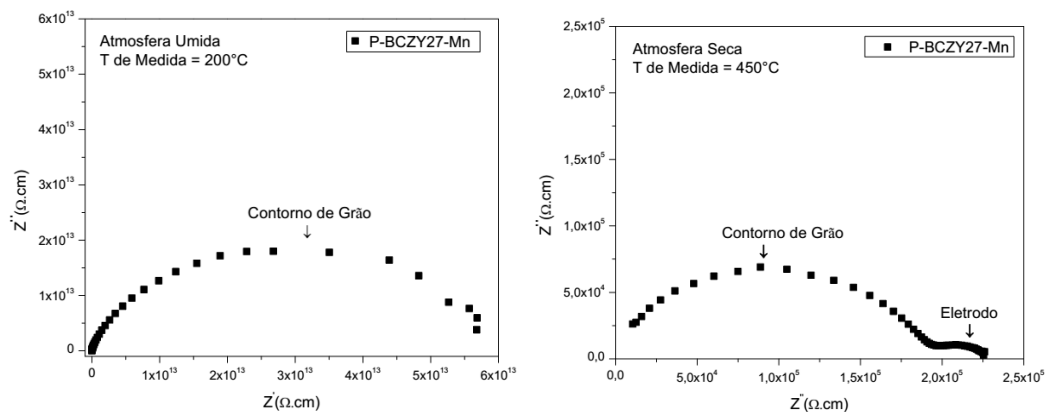
Figura 38-Diagrama de Arrhenius referente a condutividade total da composição P-BCZY27-Mn.



Fonte: a autora.

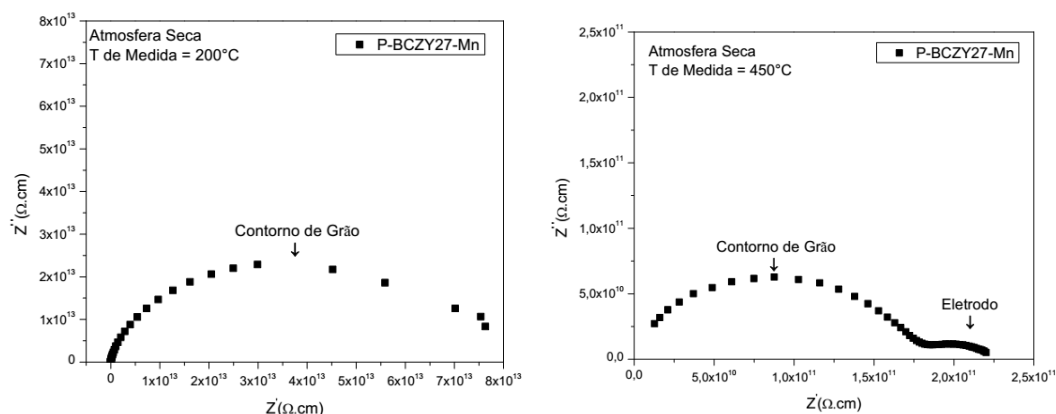
As figuras 39 e 40 apresentam os gráficos de Nyquist para a composição sob atmosfera úmida e atmosfera seca, respectivamente. Para ambos é observado a baixa temperatura apenas o semicírculo associado ao contorno de grão, enquanto para temperaturas maiores é possível observar os semicírculos associados ao contorno de grão e ao eletrodo.

Figura 39– Gráfico de Nyquist para composição P-BCZY27-Mn para temperaturas de 200 e 450°C sob atmosfera úmida



Fonte: a autora

Figura 40– Gráfico de Nyquist para composição P-BCZY27-Mn para temperaturas de 200 e 450°C sob atmosfera seca.



Fonte: a autora

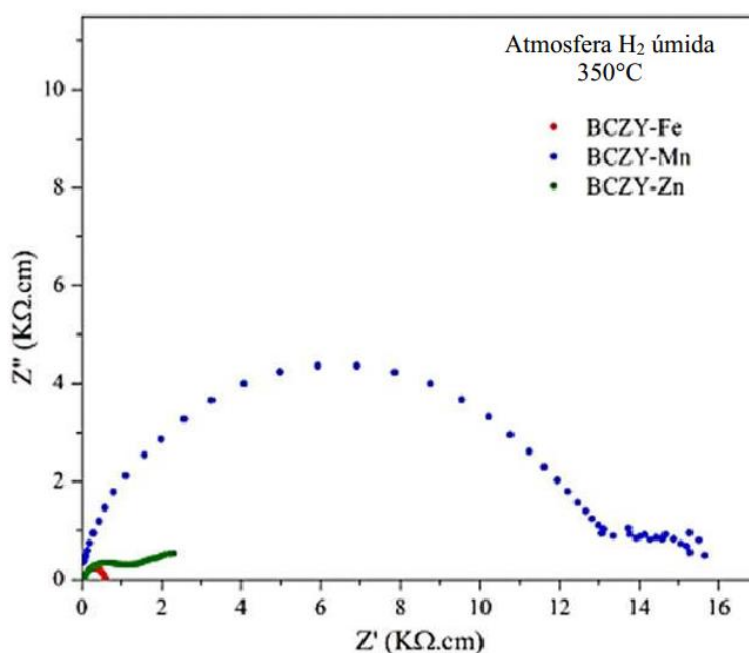
O gráfico de Nyquist obtido para as amostras P-BCZY27-Zn e P-BCZY27-Fe e P-BCZY27-Mn, em atmosfera úmida a 350°C são mostrados na figura 41.

Para P-BCZY27-Zn, além de dois semicírculos, uma resistência inicial pode ser determinada e foi associada a contribuição do grão. As capacitâncias calculadas para os dois semicírculos foram de $9 \cdot 10^{-9} \text{ F}$ em frequências médias e $2 \cdot 10^{-6} \text{ F}$ em frequências mais baixas, correspondendo a contribuição do contorno de grão e do eletrodo, respectivamente.

Para P-BCZY27-Fe, foi observado apenas um semicírculo em toda a temperatura medida considerando-se apenas a contribuição do grão, pois a capacitância calculada foi de $3 \cdot 10^{-11} \text{ F}$. Para P-BCZY27-Mn, foram identificados dois semicírculos. O cálculo de capacitância a altas frequências é de $9 \cdot 10^{-11} \text{ F}$ e a baixas frequências $5 \cdot 10^{-8} \text{ F}$ sendo consideradas relativamente a contribuição do grão e do contorno de grão respectivamente.

Para as composições contendo zinco e manganês foi possível observar os semicírculos referentes a contribuição do grão e do contorno de grão. Na literatura, a condutividade do contorno de grão é menor do que a do grão, indicando que a condutividade total é influenciada principalmente pelo contorno de grão (Gao; Guo, 2010; Kim et al., 2021; Nasani et al., 2021; Sun et al., 2019; Wallis et al., 2020). A maior resistividade no contorno de grão pode ser explicada pelo modelo de cargas espaciais. Neste modelo, o acúmulo de cargas positivas causada pela concentração de vacâncias de oxigênio, leva a uma diminuição na concentração de prótons, o que explicaria melhor a menor condutividade do contorno de grão em relação ao grão (Wang et al., 2009).

Figura 41-Gráfico de Nyquist para as composições obtidas pelo método Pechini modificado sob atmosfera de H_2 úmido a $350^\circ C$.



Fonte: a autora.

Na tabela 9 pode-se observar a comparação das composições obtidas pelo método Pechini modificado e suas respectivas energias de ativação e condutividade a $550^\circ C$.

Tabela 6-Energia de ativação e condutividade para composições obtidas por Pechini modificado.

COMPOSIÇÃO	ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)	σ (S/cm) em $550^\circ C$
P-BCZY27-Zn	úmida	0,47	$1,07 \cdot 10^{-3}$
P-BCZY27-Zn	seca	0,48	$2,02 \cdot 10^{-3}$
P-BCZY27-Fe	úmida	0,49	$4,86 \cdot 10^{-4}$
P-BCZY27-Fe	seca	0,53	$3,59 \cdot 10^{-4}$
P-BCZY27-Mn	úmida	0,62	$4,69 \cdot 10^{-5}$
P-BCZY27-Mn	seca	0,66	$1,23 \cdot 10^{-4}$

Fonte: a autora.

Observa-se, na tabela 9, que os melhores resultados de condutividade e energia de ativação foram encontrados para as composições que utilizaram o ZnO como aditivo de sinterização. Estes resultados mostram que a presença de fases secundárias nas composições que utilizaram os aditivos Fe_2O_3 e Mn_2O_3 , contribuíram

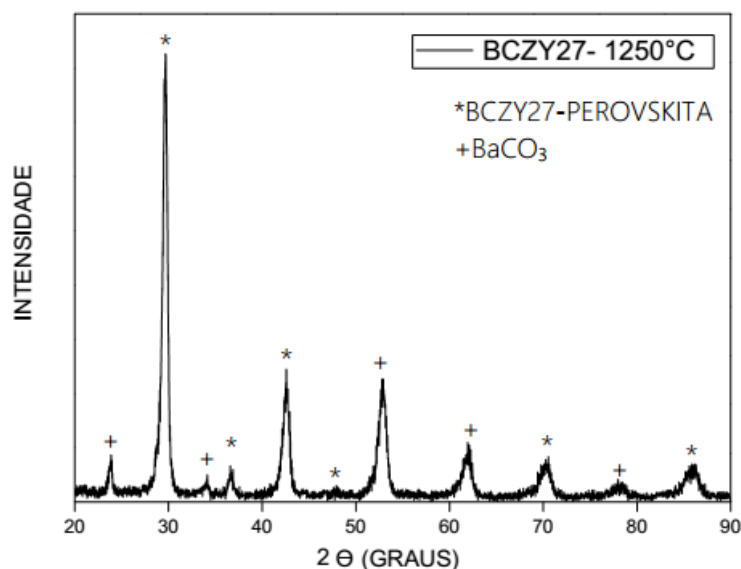
negativamente para os valores de condutividade e energia de ativação, uma vez que estas fases secundárias não apresentam condutividade protônica.

5.3 BCZY COM ADIÇÃO DE ZINCO E FERRO OBTIDO PELA SÍNTESE VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

5.3.1 Caracterização do Pó Obtido por Síntese Via Reação no Estado Sólido por Difração de Raios X

A difração de raios X do pó BCZY obtido pelo método de reação no estado sólido e calcinado na temperatura de 1250°C é apresentada na figura 42. Pode-se observar a presença de duas fases: a fase perovskita BCZY (ICSD 239800), e o carbonato de bário (ICSD 15196), uma fase intermediária resultante da transformação incompleta da fase em perovskita, que surge devido a reação do material com CO_2 do ambiente, conforme já relatado anteriormente para os pós obtidos pelo método Pechini modificado.

Figura 42- Difratoograma de raios X para BCZY27 calcinada a 1250°C

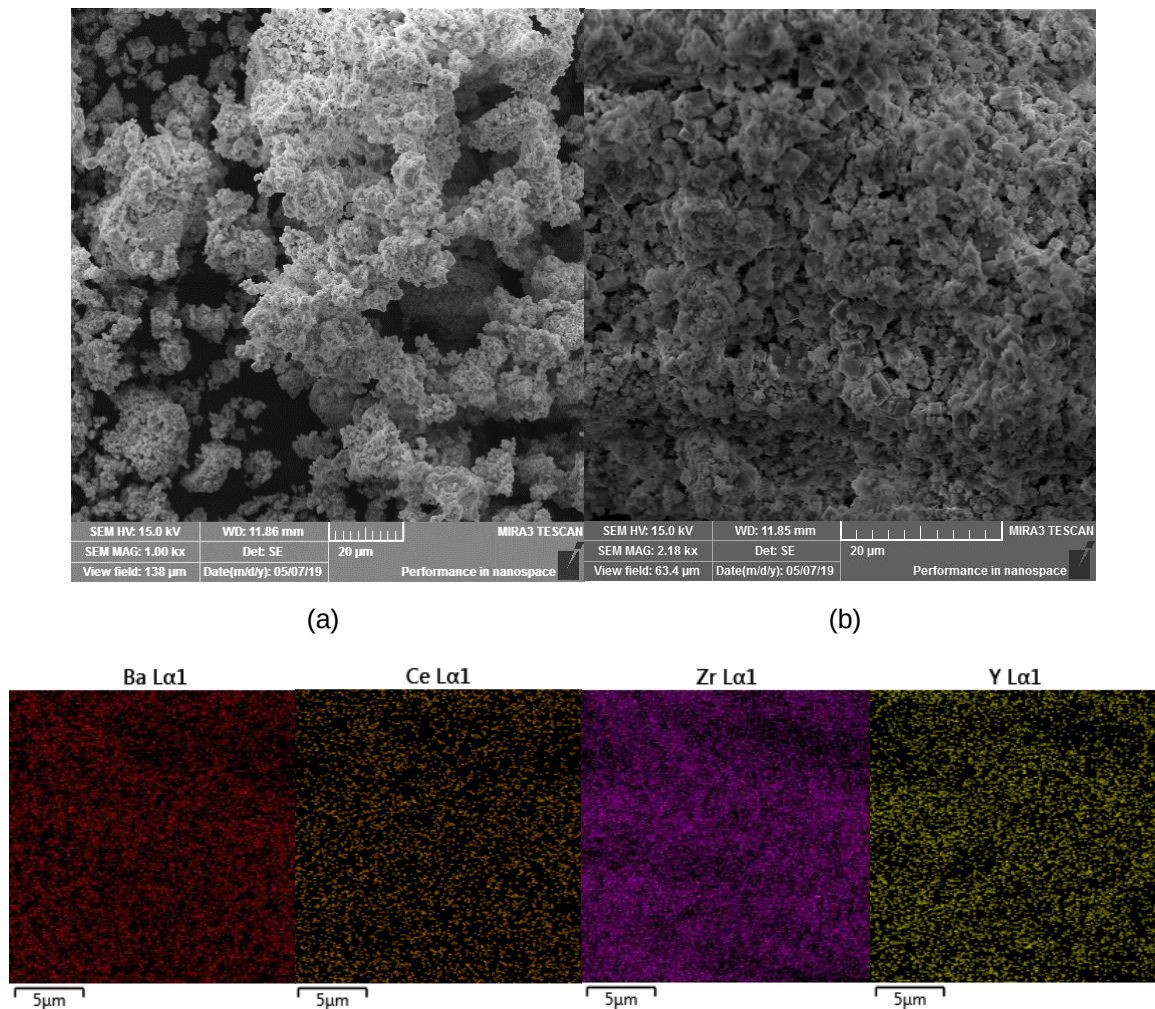


Fonte: a autora.

5.3.2 Caracterização do Pó Obtido por Síntese Via Reação no Estado Sólido por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Pela figura 43, é possível observar as imagens obtidas no MEV, com mapeamento dos elementos feitos a partir do EDS, para o pó BCZY27 obtido via reação no estado sólido calcinado a 1250°C. A figura 43(a) mostra o pó sem moagem onde observa-se a presença de aglomerados e partículas bem menos refinada do que em comparação ao pó moído representado na figura 43(b). O mapeamento dos elementos utilizando EDS (referente a figura 43 (b)), mostra uma distribuição uniforme dos elementos Ba, Ce, Zr e Y, sendo similar aos resultados encontrados para o pó obtido por Pechini modificado, apresentado na figura 20.

Figura 43 – Micrografia antes da moagem (a) e após a moagem do pó (b) com EDS para a composição BCZY27 obtida por reação no estado sólido.



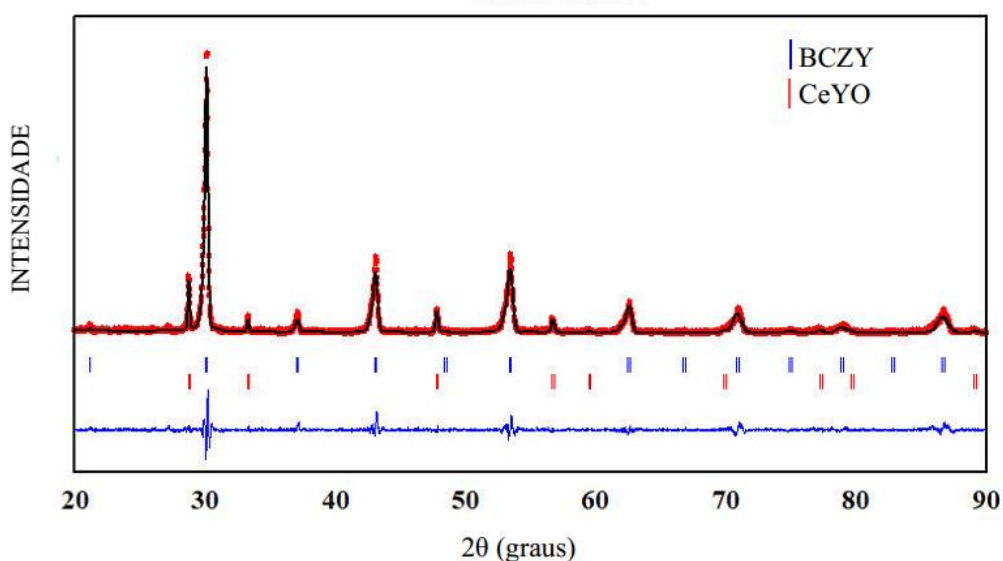
Fonte: a autora

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS OBTIDOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

5.4.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

A amostra M-BCZY27 sinterizada a 1500°C apresenta duas fases, conforme mostra a figura 44. A primeira delas, aparecendo majoritariamente é a perovskita BCZY, com cuja ficha ICSD 239800. A segunda fase que aparece é a da composição $\text{Ce}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{O}_2$ (ficha ICSD 28811). Conforme discutido na composição obtida por Pechini modificado, a altas temperaturas ocorre a segregação de Y_2O_3 na interface do grão e pode ocorrer a interação desse composto com cério devido a perda de bário durante a sinterização em alta temperatura.

Figura 44- Difratoograma de raios X para a composição M-BCZY27 sinterizada a 1500°C

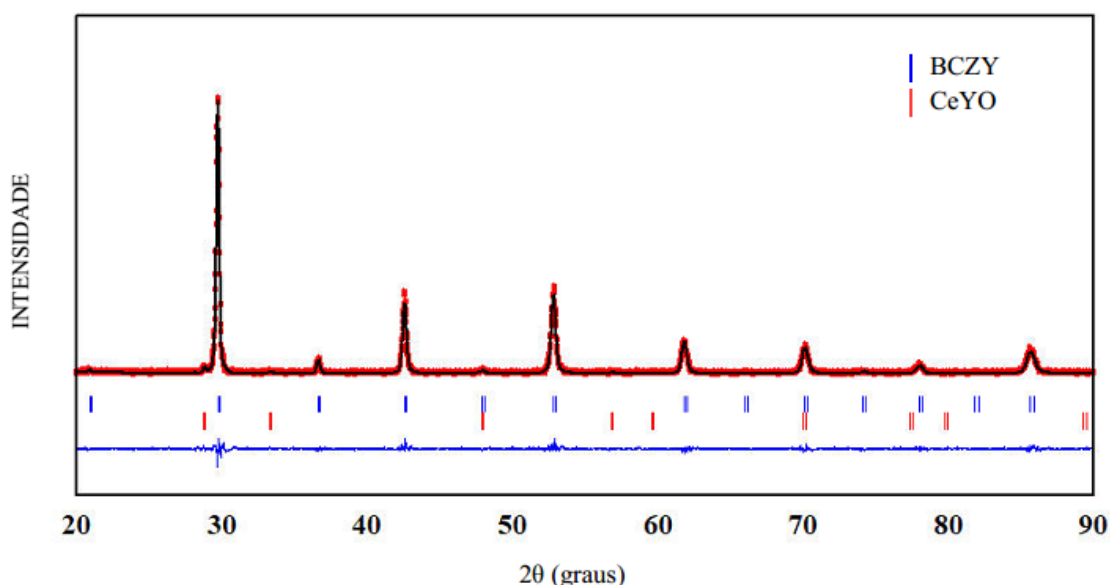


Fonte: a autora

Para a amostra M-BCZY27-Zn, também se observa a formação da fase BCZY e CeYO, resultando na formação de fases semelhantes àsquelas encontradas no composto sem aditivo, conforme observado na figura 45. Como já discutido anteriormente, devido à instabilidade química a elevadas temperaturas, ocorre a segregação de Y_2O_3 e o mesmo pode ocorrer com CeO_2 supostamente formando a fase CeYO (Balaguer et al., 2022).

O óxido de zinco não é encontrado na fase secundária no M-BCZY27-Zn porque ele se incorpora facilmente a perovskita resultando em uma estrutura homogênea, sendo esse fator benéfico quanto a estabilidade e condutividade da composição e isso justifica sua larga utilização como aditivo de sinterização.

Figura 45- Difratoograma de raios X para a composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C

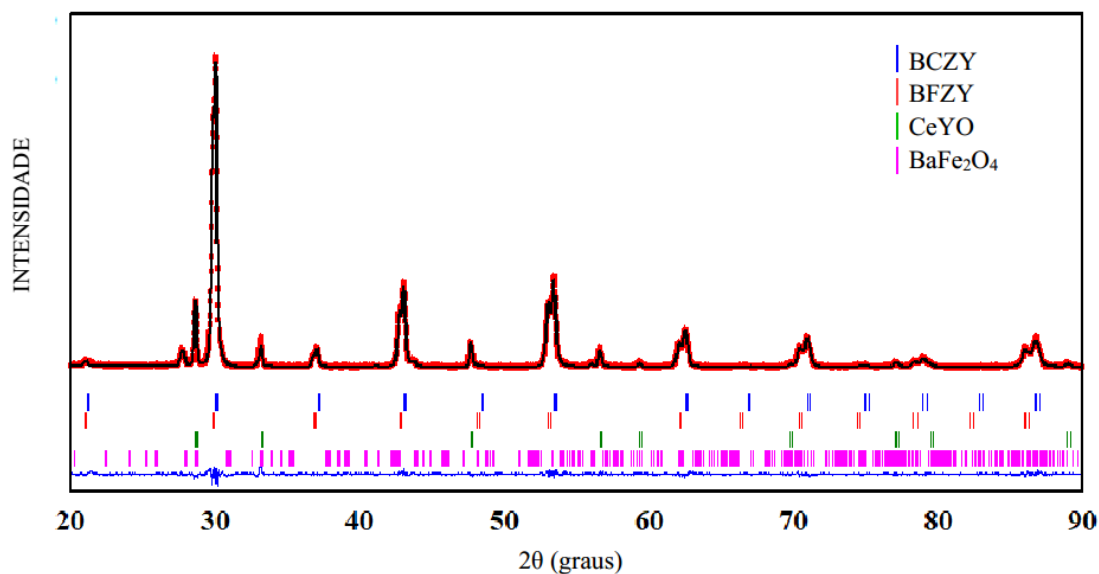


Fonte: a autora

Para a composição M-BCZY27-Fe, cuja análise encontra-se na figura 46, é possível observar que ocorre a formação da perovskita BCZY (ICSD 239800), mas juntamente com ela aparecem algumas fases secundárias, decorrentes da combinação de elementos da composição Ba, Ce, Y, Zr e da combinação de alguns desses elementos com o ferro acrescido à mistura por meio do óxido de ferro.

As fases formadas em M-BCZY27-Fe são as mesmas encontradas na composição P-BCZY27-Fe. Como apresentado anteriormente, a fase $\text{BaFe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BFZY), cuja ficha ICSD 230419 é uma perovskita que apresenta o ferro em solução sólida. As demais fases como BaFe_2O_4 aparecem devido a reação de carbonato de bário e ferro, conforme as equações 24 e 25 já apresentadas. A fase CeYO é resultante na instabilidade química do cério e do ítrio a elevadas temperaturas.

Figura 46 -Difratograma de raios X para a composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C



Fonte: a autora.

A tabela 10 mostra a análise Rietveld para as composições M-BCZY27, M-BCZY27-Zn e M-BCZY27-Fe, contendo as fases presentes, suas proporções e densidades teóricas.

Tabela 7- Composição, % de fase, parâmetros de célula e densidade teórica das composições $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas via reação no estado sólido

COMPOSIÇÃO	FASE	%FASE	GRUPO ESPACIAL	χ^2	R		DENSIDADE (g/cm ³)
					R_p	R_{wp}	
M-BCZY27	$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	91,65	P m -3 m	1,40	13,6	17,6	7,917
	$\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_2$	8,35	F m - 3 m				6,353
M-BCZY27-Zn	$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	96,20	P m -3 m	1,29	11,8	17,4	6,188
	$\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_2$	3,80	F m -3 m				7,965
M-BCZY27-Fe	$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	55,80	P m -3 m	2,04	10,5	11,9	6,375
	$\text{BaFe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	24,73	P m -3 m				6,113
	BaFe_2O_4	10,12	C m c 21				4,325
	$\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_2$	9,36	F m -3 m				7,582

Fonte: a autora.

Observa-se pelos dados da tabela 10, que a formação de fases intermediárias proporciona uma variação no volume da estrutura devido a deficiência de elementos gerando vacâncias nos sítios A e B e vacâncias de O.

5.4.2 Porosidade Aparente, Densidade Aparente e Densidade Relativa

A porosidade aparente, densidade aparente e densidade teórica e densidade relativa dos compostos M-BCZY27, M-BCZY27-Zn e M-BCZY27-Fe após a sinterização a 1500°C por 4 horas, é apresentada na tabela 11. Pela medida de densidade teórica (obtida a partir do refinamento das estruturas utilizando o método Rietveld) foi possível quantificar a densidade relativa de cada composição, observando que os aditivos de sinterização proporcionaram redução da porosidade aparente de M-BCZY27-Zn e M-BCZY27-Fe. No entanto, sabe-se que para o eletrólito são esperadas densidades acima de 95%, não sendo possível atingir esse valor para nenhum composto obtido via reação em estado sólido. Esse fato pode ser justificado pela menor reatividade dos precursores devido a síntese ocorrer no estado sólido.

Outros autores usaram como aditivos de sinterização óxidos de transição contendo zinco e ferro, e obtiveram elevados valores de densificação para aqueles onde o zinco foi utilizado, não corroborando para os dados apresentados para o processamento via reação no estado sólido (Balaguer et al., 2022).

Tabela 8- Valores de porosidade aparente, densidade aparente, densidade relativa das composições M-BCZY27, M-BCZY27-Zn, M-BCZY27-Fe sinterizadas a 1500°C.

Composição	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
M-BCZY27	30,4±0,40	3,94±0,40	7,78	50,64±0,40
M-BCZY27-Zn	2,03±0,04	5,68±0,08	6,25	90,88±0,08
M-BCZY27-Fe	3,20±0,02	4,56±0,01	6,22	73,31±0,01

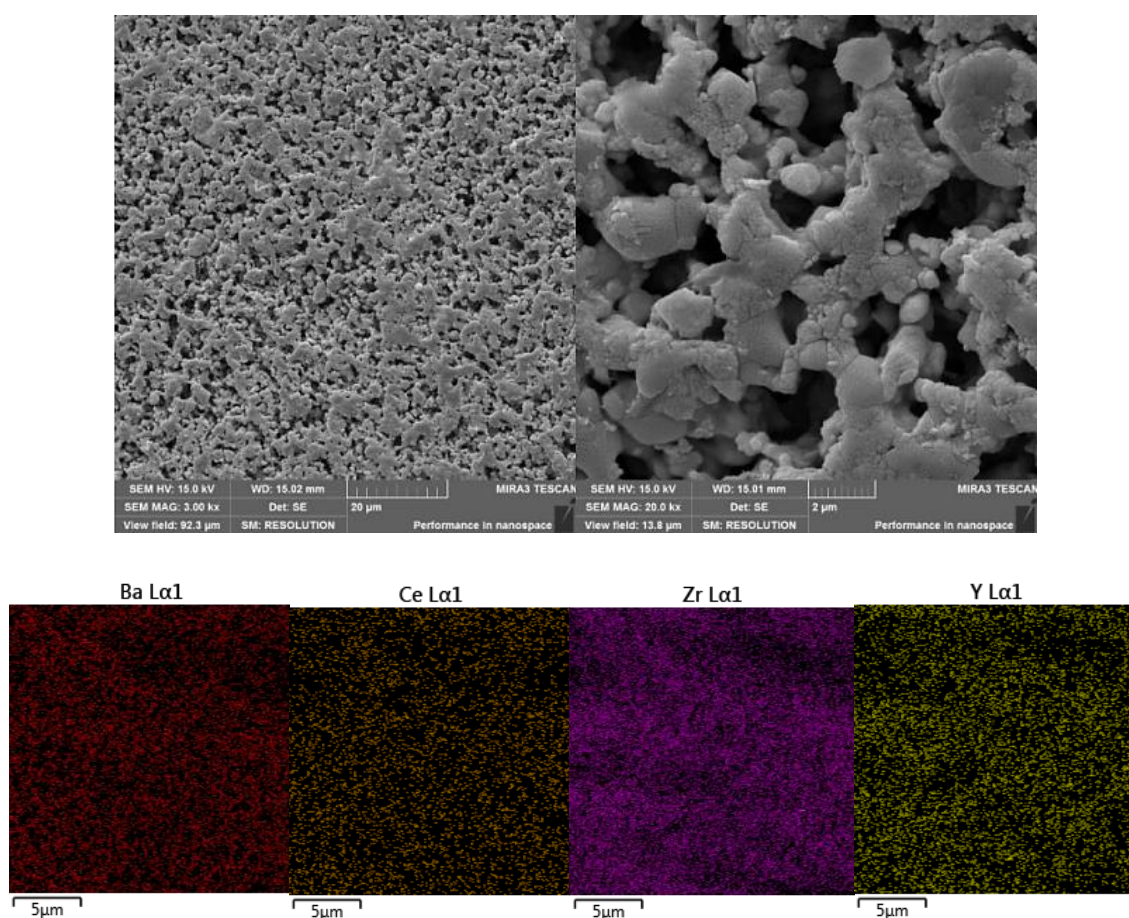
Fonte: a autora

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A figura 47 mostra o MEV/EDS obtido para a composição M-BCZY27, sinterizada a 1500°C. A imagem mostra uma microestrutura muito porosa, corroborando com os dados de porosidade aparente apresentados na tabela 11 para

essa composição. O mapeamento por EDS mostra uma distribuição homogênea dos elementos ao longo de toda área analisada. A tabela 12 mostra que os valores obtidos para a porcentagem de cada elemento medida estão próximo a porcentagem teórica, mostrando a efetividade da formação da fase BCZY pelo método de reação no estado sólido.

Figura 47- Micrografia da composição M-BCZY27 sinterizada a 1500°C , atacada e polida com mapeamento por EDS



Fonte: a autora.

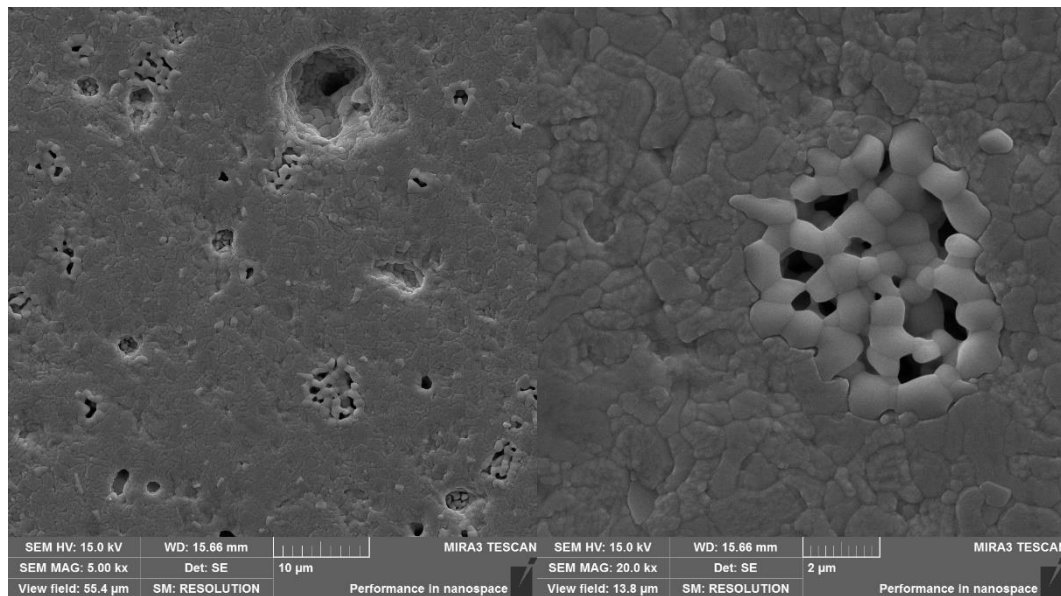
Tabela 9- Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27

ELEMENTO	%TEÓRICA DO ELEMENTO	% MEDIDA DO ELEMENTO
Ba	50	59,5
Ce	10	12,1
Zr	35	24,9
Y	5	3,5

Fonte: a autora

A micrografia da composição M-BCZY27-Zn, pode ser observada na figura 48 (a) e (b), com diferentes aumentos. Nelas é possível observar uma boa densificação em algumas regiões, no entanto a microestrutura da área analisada não é uniforme. Na figura 48 (b), tem-se a presença de duas morfologias diferentes, caracterizando duas fases encontradas na difração de raios X.

Figura 48- Micrografia da composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS



(a)

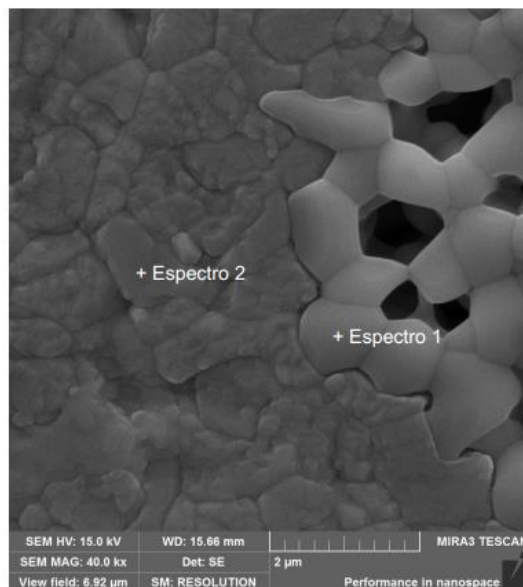
(b)

Fonte: a autora.

Como objetivo de verificar se essas morfologias pertenciam a fases diferentes, foram feitas análises pontuais de EDS, as quais podem ser observadas na figura 49. Os resultados do EDS são mostrados na tabela 13.

Com as informações obtidas pela análise EDS, apresentadas na tabela 13, pode-se observar que no espectro 1 a fase possui maior quantidade de cério e ítrio, o que pode representar a presença da fase CeYO encontrada no DRX (figura 45). O espectro 2 traz uma porcentagem de elementos medidos em proporção de maneira mais próxima a fase BCZY. Estes resultados mostram que a presença da fase CeYO dificultou a densificação da região próxima a ela, levando a uma menor densificação quando comparada com a mesma composição sinterizada pelo método Pechini modificado.

Figura 49 – Micrografia da composição M-BCZY27-Zn sinterizada a 1500°C, atacada e polida



Fonte: a autora

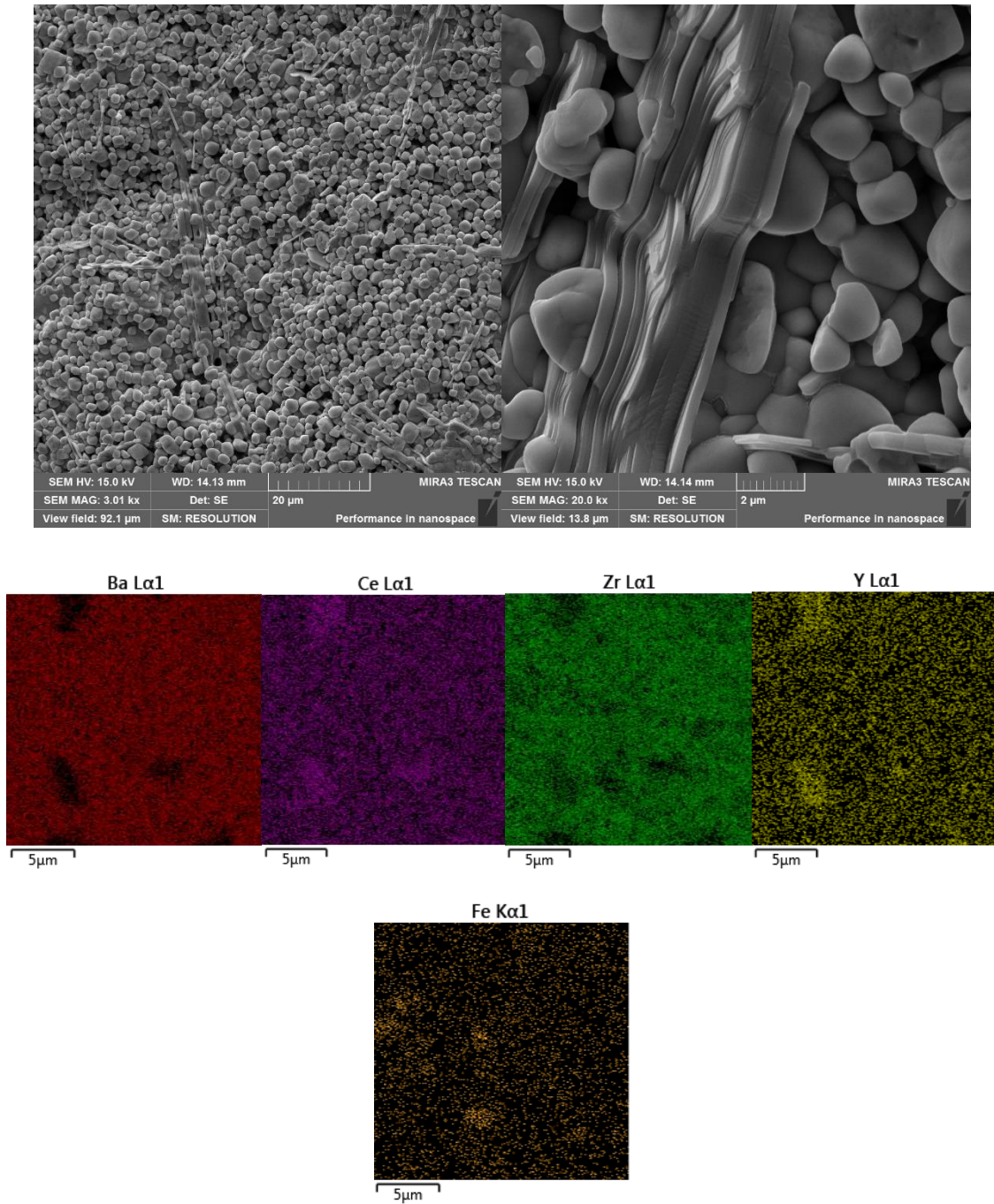
Tabela 10- Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27-Zn

Elemento	M-BCZY27-Zn	Espectro 1	Espectro 2
Ba	50	15,2	58,9
Ce	10	43,9	10,0
Zr	35	8,6	29,0
Y	5	32,3	2,1
Zn		0,00	0,15

Fonte: a autora

Para a composição M-BCZY27-Fe, as micrografias e o mapeamento dos elementos por EDS são apresentados na figura 50. É possível verificar uma alta porosidade, com formações de fases em formato de placas e grãos com formato arredondado. Os mapeamentos mostram regiões com acúmulo de cério e ítrio e com menor quantidade de bário e zircônio, estas regiões estão relacionadas com a fase CeYO.

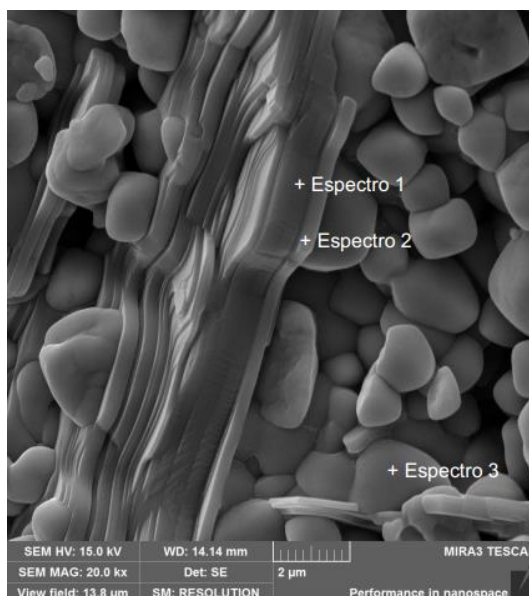
Figura 50-Micrografia da composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C, atacada e polida com mapeamento por EDS



Fonte: a autora.

Para identificar essas fases presentes, foram escolhidas três regiões na amostra, mostradas na figura 51.

Figura 51-Micrografia da composição M-BCZY27-Fe sinterizada a 1500°C, atacada e polida



Fonte: a autora.

A tabela 14 apresenta a quantidade de elementos presente em cada espectro. Os espectros 1 e 2 apresentam elevada concentração de ferro, possivelmente sendo BZFY ou BaFe_2O_4 . No espectro 3 a quantidade de bário e zircônio são mais elevadas, mas a quantidade dos outros elementos presentes dificulta a caracterização quanto a alguma fase. Observa-se que as placas são formadas por uma fase rica em bário, zircônio e ferro e os grãos de forma arredondada, formados por uma fase rica em bário e zircônio. Esses resultados corroboram os resultados encontrados pelas difrações de raios X.

Tabela 11-Distribuição dos elementos baseada no EDS para M-BCZY27-Fe

Elemento	M-BCZY27-Fe	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3
Ba	50	31,11	46,40	58,38
Ce	10	1,35	0,67	2,46
Zr	35	16,42	27,46	37,38
Y	5	0,77	0,00	0,00
Fe		50,35	25,47	1,78

Fonte: a autora.

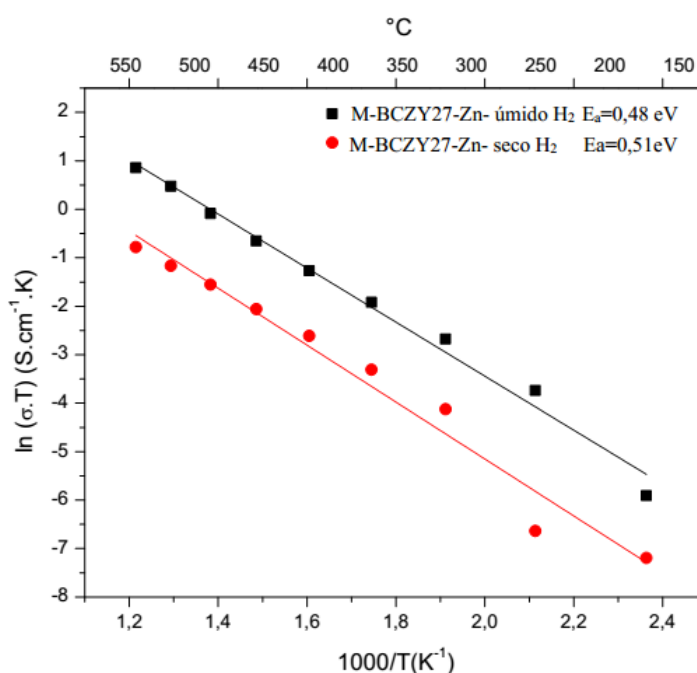
5.4.4 Espectroscopia de Impedância

A figura 52 apresenta os diagramas de Arrhenius da condutividade elétrica em função da temperatura para a composição contendo zinco como aditivo, analisadas

por impedância em atmosfera de hidrogênio úmido e seco. Os resultados mostram que a composição com zinco sob atmosfera úmida apresentou uma condutividade mais elevada que sob atmosfera seca.

Os valores de energia de ativação para a composição sob o efeito da atmosfera de hidrogênio úmida e seca são apresentados na figura 50. Verifica-se que para a atmosfera seca, a energia de ativação é 0,51eV. Já em atmosfera úmida, a energia de ativação foi de 0,48eV, sendo ambas características da condução protônica. Sob a atmosfera úmida a condutividade foi maior, $2,87 \cdot 10^{-3}$ S/cm para 550°C, quando comparada a atmosfera de hidrogênio seca $5,57 \cdot 10^{-4}$ S/cm para 550°C. A exposição a atmosfera úmida favoreceu a presença de hidroxilas na estrutura do composto melhorando sua condutividade e reduzindo sua energia de ativação, estes dados confirmam a presença de condutividade protônica no M-BCZY27-Zn.

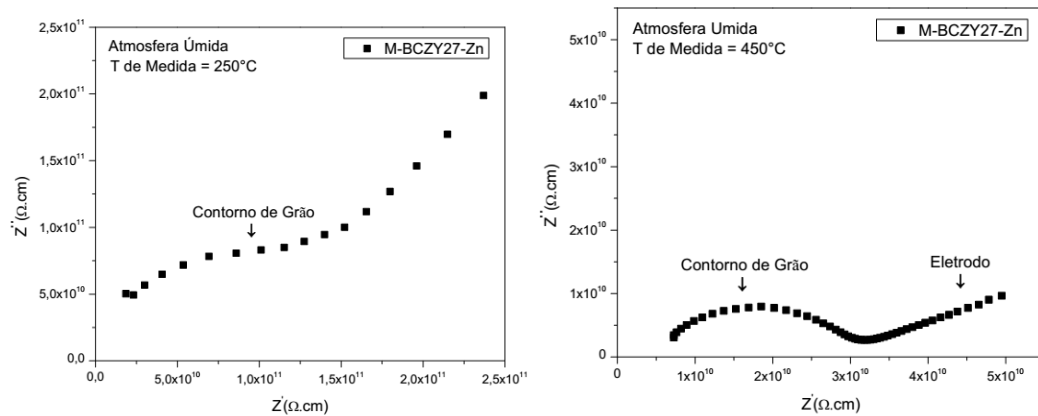
Figura 52- Diagrama de Arrhenius para a composição M-BCZY27_Zn



Fonte: a autora.

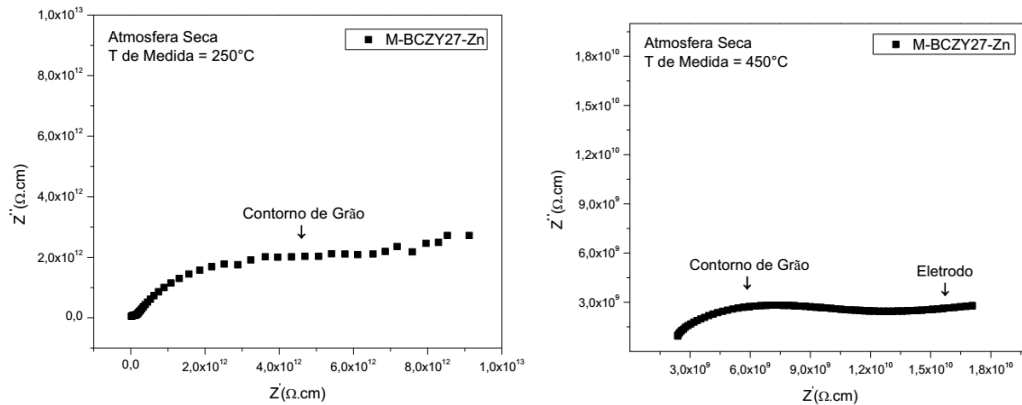
As figuras 53 e 54 mostram os diagramas de Nyquist para M-BCZY27-Zn sob atmosfera úmida e sob atmosfera seca, respectivamente. Observa-se, nos dois diagramas apenas o semicírculo referente a influência do contorno de grão e do eletrodo.

Figura 53 - Nyquist para M-BCZY27-Zn sob atmosfera úmida



Fonte : a autora

Figura 54 -Nyquist para M-BCZY27-Zn sob atmosfera seca



Fonte: a autora.

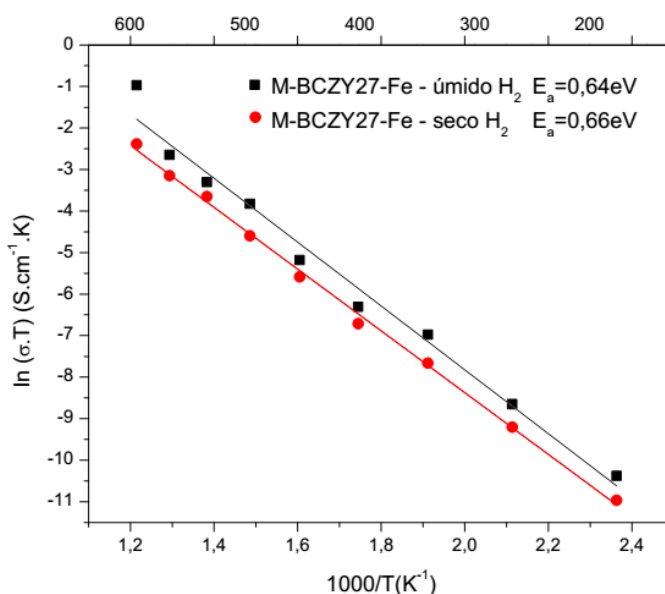
Os gráficos de Arrhenius da composição M-BCZY27-Fe são apresentados na figura 55. Observa-se que a energia de ativação para a atmosfera úmida é de 0,64eV e para a atmosfera seca a energia de ativação é de 0,66eV. Tanto para atmosfera seca como para atmosfera úmida, as energias de ativação são características da condução protônica.

Observa-se uma leve influência da hidratação na atmosfera úmida, sendo os valores obtidos para ambas as atmosferas muito próximos, isso justifica-se possivelmente devido ao clima da região onde ocorreu o processamento e caracterização das amostras apresentar características mais úmidas sendo o composto submetido a essa atmosfera desde a sinterização até as medidas de impedância.

Segundo os diagramas de Nyquist das figuras 56 para a composição M-BCZY27-Fe sob atmosfera de hidrogênio úmida e na figura 57 para M-BCZY27-Fe sob atmosfera de hidrogênio seca, é possível observar na faixa de temperatura apresenta apenas o semicírculo referente a uma faixa de influência do contorno de grão podendo ser justificada pela presença de várias fases secundárias que afetam a condutividade, atuando como barreiras para o transporte de prótons pelas vacâncias e tornando o material mais resistivo.

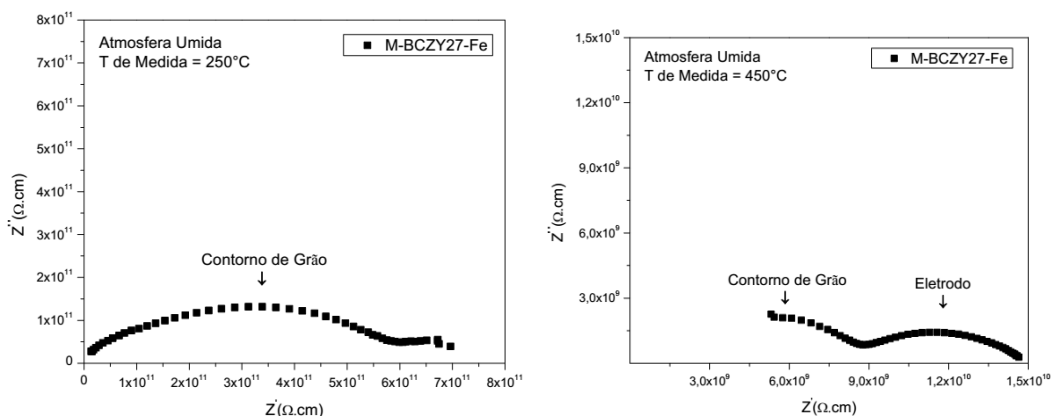
Com a adição de óxido de ferro, na temperatura de 550°C, foi observado para a atmosfera úmida uma condutividade de $4,61 \cdot 10^{-4}$ e S/cm atmosfera seca $4,12 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Figura 55- Diagrama de Arrhenius para a composição M-BCZY27-Fe



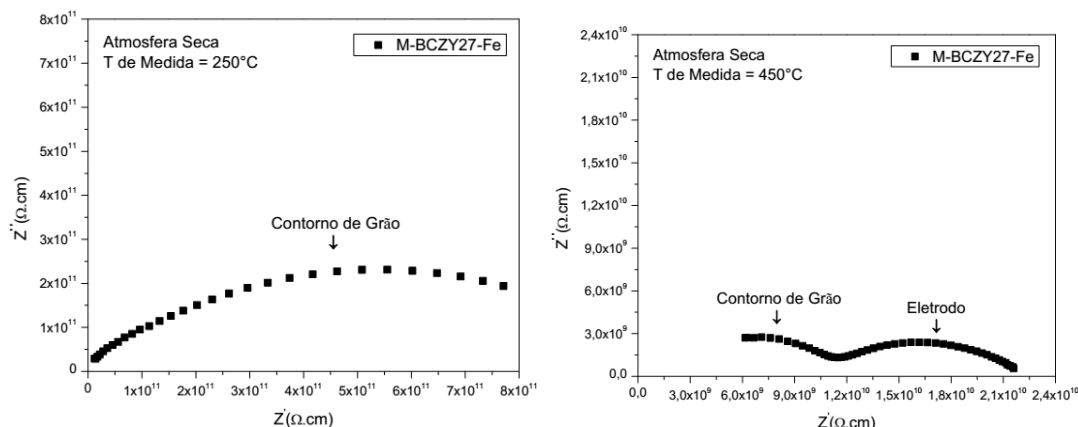
Fonte: a autora.

Figura 56 -Nyquist para M-BCZY27-Fe sob atmosfera úmida



Fonte: a autora

Figura 57 -Nyquist para M-BCZY27-Fe sob atmosfera seca



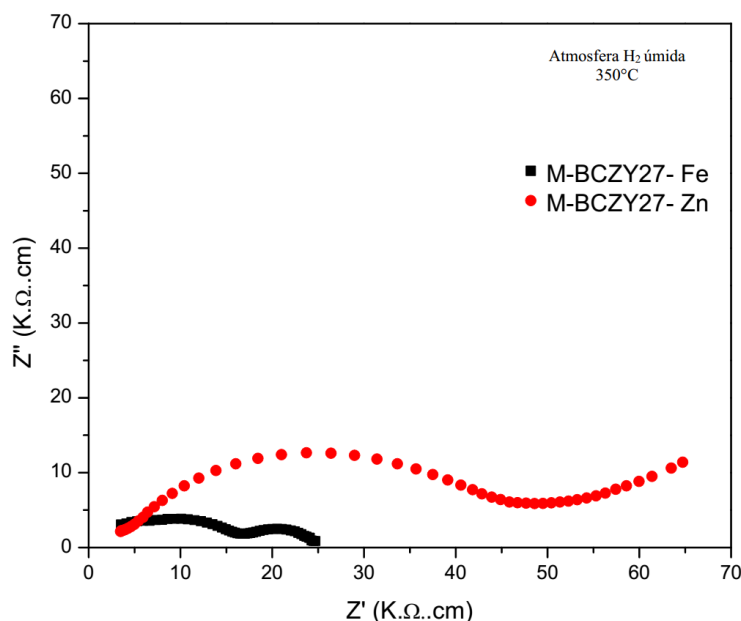
Fonte: a autora

Comparando M-BCZY27-Zn com M-BCZY27-Fe nota-se a elevação nas energias de ativação para o composto contendo ferro. Isso justifica-se pela formação de fases secundárias que atuam como barreiras, principalmente nos contornos de grão, reduzindo a presença de vacâncias disponíveis para a condução e criando barreiras de transporte para o transporte de prótons.

O gráfico de Nyquist obtido para as amostras BCZY-Zn e BCZY-Fe, em atmosfera úmida são mostrados na figura 58. Para M-BCZY27-Fe nas faixas de temperatura de 150°C a 550°C, foram distinguidos dois semicírculos cuja capacitância apresenta valor de $2,63 \cdot 10^{-11} \text{ F}$ o que é característica do comportamento do grão. Estes semicírculos são encontrados em medidas feitas a 150°C. A partir dessa temperatura, as medidas mostram apenas a presença do semicírculo associado ao contorno de grão, o qual foi identificado pela capacitância, variando de $1,54 \cdot 10^{-9} \text{ F}$ a $4,12 \cdot 10^{-9} \text{ F}$, nas temperaturas de 150°C e 550°C, respectivamente.

Para a amostra de BCZY-Fe fica visível a presença do semicírculo associado ao grão até temperaturas maiores que as observadas para a amostra contendo óxido de zinco, sendo observada em temperaturas de aproximadamente 450°C, com capacitância de $2,25 \cdot 10^{-11} \text{ F}$. A partir de temperatura de 300°C, valores de capacitância da ordem de 10^{-7} F são observados, os quais estão associados ao comportamento do eletrodo.

Figura 58 -Nyquist para M-BCZY27-Zn e M-BCZY27-Fe sob atmosfera úmida a 350°C



Fonte: a autora.

Na tabela 15 é apresentado um comparativo das composições obtidas pela reação no estado sólido e suas respectivas energias de ativação e condutividade a 550°C.

Tabela 15- Composição, energia de ativação e condutividade de composições obtidas via reação no estado sólido

COMPOSIÇÃO	ATMOSFERA H ₂	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)	σ (S/cm) a 550°C
M-BCZY27-Zn	úmida	0,48	$2,87 \cdot 10^{-3}$
M-BCZY27-Zn	seca	0,51	$5,57 \cdot 10^{-4}$
M-BCZY27-Fe	úmida	0,64	$4,61 \cdot 10^{-4}$
M-BCZY27-Fe	seca	0,66	$4,12 \cdot 10^{-5}$

Fonte: a autora.

A tabela 15 traz valores de energia de ativação dentro da faixa de condução protônica, sendo que a formação de fases secundárias leva a uma diminuição dos valores de condutividade, justificando os menores valores encontrados para a composição contendo Fe em relação as composições com Zn. Para M-BCZY27-Fe o aditivo não fica incorporado à perovskita BCZY, gerando barreiras à condutividade protônica.

6 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO ELETRÓLITO BCZY27

Baseado nos resultados obtidos, com relação ao uso de aditivos de sinterização ZnO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 para a perovskita BCZY, pode-se observar que eles atuam de maneira efetiva para promover a densificação do BCZY, mas sua efetividade depende da rota de processamento. As densidades mais elevadas (acima de 95%) foram atingidas para os pós de BCZY27 obtidos via método Pechini modificado. Na tabela 16 é apresentado um comparativo entre as densificações obtidas nas duas rotas de síntese.

Tabela 12-Comparativo de densificação referente ao método de síntese.

COMPOSIÇÃO/ SÍNTESE	PECHINI MODIFICADO	REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO
BCZY27	$67,96 \pm 0,03$	$50,64 \pm 0,40$
BCZY27-Zn	$98,10 \pm 0,04$	$90,88 \pm 0,08$
BCZY27-Fe	$97,40 \pm 0,01$	$73,31 \pm 0,01$
BCZY27-Mn	$99,52 \pm 0,05$	---

Fonte: a autora.

Na tabela 16, fica evidente que o uso do método Pechini modificado foi mais efetivo em promover a densificação do BCZY27. Como os precursores estão distribuídos em uma matriz polimérica em escala molecular, essa rota de processamento garante alta homogeneidade na composição. Portanto apesar de ser uma rota de processamento mais complexa e trabalhosa, envolvendo uma série de precursores e um alto controle durante o processo, foi o que apresentou melhor desempenho das composições quanto à densificação.

Para todas as composições obtidas pelos dois métodos, a fase BCZY foi formada, no entanto, a formação de fases secundárias também foram detectadas por DRX e Rietveld. Para P-BCZY27-Zn, a única fase formada foi a BCZY, nas demais composições obtidas por Pechini, observou-se para P-BCZY27-Fe a formação das fases secundárias $\text{BaFe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, BaFe_2O_4 e $\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$, sendo que a fase desejada BCZY corresponde a apenas 51% do total. Para a composição P-BCZY27-Mn ocorreu a formação de duas fases secundárias, $\text{BaCeMn}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$. Sabe-se que a ocorrência de fases secundárias, interferem negativamente para o

comportamento condutivo das composições, pois atuam como barreiras no contorno de grão elevando a resistência do composto.

Nas composições obtidas via reação no estado sólido, para a composição M-BCZY27 houve a formação das mesmas fases que para a mesma composição obtida por Pechini modificado, até mesmo em proporções muito semelhantes. Em M-BCZY-Zn houve a formação de mais uma fase além da perovskita, sendo essa contendo cério e ítrio ($Y_{0,4}Ce_{0,6}O_{2.}$) Para a composição M-BCZY-Fe, as fases formadas são as mesmas encontradas para a composição obtida por Pechini modificado, no entanto em proporções diferentes. As relações entre fases e composições obtidas pelas diferentes sínteses são apresentadas na tabela 17 evidenciando novamente que a síntese por Pechini modificado para a composição P-BCZY27-Zn proporcionou a formação somente da fase perovskita e proporções mais elevadas de BCZY nas demais composições obtidas por essa rota.

Tabela 13-Comparativo entre as fases formadas e suas respectivas proporções para as duas sínteses.

FASE/COMPOSIÇÃO	P-BCZY27 (%)	M-BCZY27 (%)
$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	91,09	91,65
$Ce_{0,6}Y_{0,4}O_2$	8,91	8,35
P-BCZY27-Zn		M-BCZY27-Zn
$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	100	96,20
$Ce_{0,6}Y_{0,4}O_2$	---	3,80
P-BCZY27-Fe		M-BCZY27-Fe
$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	51,21	55,80
$BaFe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	30,66	24,73
$BaFe_2O_4$	9,16	10,12
$Ce_{0,6}Y_{0,4}O_2$	8,97	9,36
P-BCZY27-Mn		-----
$BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	94,86	
$Ba_4CeMn_3O_{12}$	3,67	
$Ce_{0,6}Y_{0,4}O_2$	1,46	

Fonte: a autora.

Para a composição contendo zinco, independente da rota de processamento, as energias de ativação e condutividade ficaram muito próximas (0,47eV para Pechini e 0,48eV para reação no estado sólido). As condutividades para síntese via Pechini modificado e reação no estado sólido foram de $1,07 \cdot 10^{-3}$ S/cm e $2,87 \cdot 10^{-3}$ S/cm, respectivamente, mostrando a pequena influência da fase secundária na condutividade.

Para as composições contendo ferro como aditivo, as condutividades ficaram com valores próximos independente da rota de síntese e as energias de ativação também ficaram próximas, apesar das fases secundárias formadas serem diferentes e em quantidades diferentes.

Comparando as composições contendo ferro e zinco, percebe-se uma mudança nas medidas de condutividade, devido ao fato das fases secundárias reduzirem as vacâncias nos sítios A, B e vacâncias de O na estrutura da perovskita, dificultando a mobilidade do próton dentro da estrutura.

Para a composição contendo manganês, como somente foi processada utilizando Pechini, verificou-se que a presença de fases secundárias interfere na condutividade, mas não de maneira significativa que impeça a condução do tipo protônica, apresentando uma energia de ativação de 0,62eV para atmosfera úmida, ficando entre a energia de ativação para as composições contendo Zn e para as contendo Fe.

A tabela 18 apresenta um comparativo entre as composições contendo zinco e ferro e manganês obtidas pelas duas rotas de processamento sob efeito de atmosfera úmida de hidrogênio.

Tabela 14- Comparativo entre energia de ativação e condutividade

COMPOSIÇÃO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (EV)	σ (S/cm) em 550°C
P-BCZY27-Zn	0,47	$1,07 \cdot 10^{-3}$
M-BCZY27-Zn	0,48	$2,87 \cdot 10^{-3}$
P-BCZY27-Fe	0,63	$4,86 \cdot 10^{-4}$
M-BCZY27-Fe	0,64	$4,61 \cdot 10^{-4}$
P-BCZY27-Mn	0,62	$4,69 \cdot 10^{-5}$

Fonte: a autora.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que independente da rota de processamento utilizada para produzir o BCZY27, não foi possível alcançar a densificação de 95% em relação a densidade teórica sem o uso de aditivos de sinterização, sendo que para o pó obtido por Pechini ela foi de aproximadamente 68% e para o obtido por reação no estado sólido foi de aproximadamente 51%.

A densificação para os pós usando como aditivos de sinterização ZnO, Fe₂O₃ e Mn₂O₃, obtidos pelo método Pechini modificado, apresentou valores de densidade relativa acima de 95% da densidade teórica. Já para os pós com aditivos de sinterização ZnO e Fe₂O₃ obtidos via reação no estado sólido obteve-se densidades abaixo de 95% da densidade teórica.

Com relação as fases formadas, as composições obtidas por Pechini modificado e reação no estado sólido para composição BCZY27 sem aditivo de sinterização, apresentaram além da fase BCZY, a formação de uma fase secundária, sendo ela Ce_{0,6}Y_{0,4}O₂. Para composições acrescidas de ZnO, obtida por reação no estado sólido, houve a formação das fases BCZY (perovskita) e Ce_{0,6}Y_{0,4}O₂, no entanto a proporção da fase perovskita formada foi maior comparada com a composição sem aditivo, e para a composição P-BCZY27-Zn não houve a formação de fase secundária, apenas a fase desejada da perovskita. Para BCZY27 contendo como aditivo de sinterização Fe₂O₃, houve a formação da fase perovskita e BaFe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ}, BaFe₂O₄, Ce_{0,6}Y_{0,4}O₂, independente da rota de processamento, no entanto em proporções diferentes. Para a composição P-BCZY27-Mn também houve a formação de fases secundárias na estrutura após a sinterização a 1500°C, sendo elas Ba₄CeMn₃O₁₂ e Ce_{0,6}Y_{0,4}O₂.

Energia de ativação menor (0,47eV) e condutividade maior (2,87·10⁻³ S/cm) foi obtida para a composição P-BCZY27-Zn quando comparada com as demais obtidas por Pechini modificado, independente da exposição a atmosfera úmida ou seca, mostrando que a formação apenas da fase BCZY permite um transporte de prótons mais efetivo. Valores de energia de ativação para as composições P-BCZY27-Fe e P-BCZY27-Mn estão dentro dos valores que indicam a condutividade do tipo protônica (entre 0,49eV e 0,62eV), no entanto apresentam valores de condutividade menores (entre 10⁻⁴ e 10⁻⁵ S/cm) quando comparadas a P-BCZY27-Zn.

Composições M-BCZY27-Zn apresentam, apesar da formação de fase secundária, valores de energia de ativação próximos da composição P-BCZY27-Zn e o mesmo ocorre com P-BCZY27-Fe e M-BCZY27-Fe e em geral foi maior para a atmosfera úmida que para a atmosfera seca, no entanto esses valores são próximos.

Comparando os métodos de síntese, apesar de ser mais trabalhoso, envolvendo controle rigoroso do processo e tempo elevado para obtenção do pó, o método Pechini modificado trouxe melhores resultados quanto a densificação. Quanto ao aditivo de sinterização, o que obteve resultados mais promissores foi o ZnO, proporcionando uma densificação do pó obtido por Pechini de aproximadamente 98% da densidade teórica, energia de ativação de 0,47eV e condutividade de $2,87 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

REFERÊNCIAS

- AFIF, A. et al. Structural study and proton conductivity in $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Y}_x\text{Zn}_{0,05}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 27, p. 11823–11831, 2016a.
- AFIF, A. et al. Ammonia-fed fuel cells: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 822–835, 2016b.
- AHMED, I. et al. Location of deuteron sites in the proton conducting perovskite $\text{BaZr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{3-y}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, n. 1–2, p. 103–110, 2008.
- ALMEIDA, R. M. **Otimização de Anodos para Célula a Combustível de Óxido Sólido Fabricados por Colagem de Fitas**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- AMADO, et al. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, 2007.
- AMSIF, M.; LOPEZ, D.; MORALES, C.; SAVINNO, S.; NUÑÉZ, P. Effect of sintering aids on the conductivity of $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9154–9163, 2011.
- 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, n. 6, p. 1553–1562, 2014.
- ANDÚJAR, J. M.; 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.
- ANTUNES, S. ET AL. INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE FERRO (III) NA DENSIFICAÇÃO DO SnO_2 . **Revista UEPG**, v. 10, n. 2, p. 23–28, 2004.
- AZAD, A. K. et al. Structural origins of the differing grain conductivity values in $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{2,95}$ and indication of novel approach to counter defect association. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 29, p. 3414, 2008.
- AZAD, A. K.; IRVINE, J. T. S. Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 7–10, p. 635–640, 2007.
- AZAD, A. K.; IRVINE, J. T. S. High density and low temperature sintered proton conductor $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,35}\text{Sc}_{0,1}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 19–20, p. 678–682, 2008.
- AZAD, A. K.; IRVINE, J. T. S. Location of Deuterium Positions in the Proton-Conducting Perovskite $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_{2,90-x}$ - D_2O by Neutron Powder Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 2, p. 215–222, 2009.
- AZIMOVA, M. A.; MCINTOSH, S. Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 160–167, 2009.
- BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2362–

2368, 2005.

BALAGUER et al. Characterization of Y and Mn co-substituted BaZrO₃ ceramics: material properties as a function of the substituent concentration. **Solid State Ionics**, v. 382, 2022.

BARAL, A. K. et al. Processing and characterizations of a novel proton-conducting BaCe_{0,35}Zr_{0,50}Y_{0,15}O_{3-δ} electrolyte and its nickel-based anode composite for anode-supported IT-SOFC. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 3, n. 4, p. 1–9, 2014.

BARSOUM, M. Fundamentals Of Ceramics. **Nova York: Taylor & Francis**, 2003.

BASSANO, A. et al. Synthesis of Y-doped BaCeO₃ nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 168–174, 2009.

BEN. **Balanco Energético Nacional Interativo**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em dezembro de 2024.

BESSEL, L. A vez do hidrogênio. **Revista Istoé**, 2016.

BONANOS, N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. **Solid State Ionics**, v. 53–56, n. PART 2, p. 967–974, 1992.

BOVE, R.; UBERTINI, S. Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1 SPEC. ISS., p. 543–559, 2006.

BRITANNICA ACADEMIC. **Fuel Cell**, 2018. (Nota técnica).

BRITO et al. Evaluation of the electrokinetic behavior of non-aqueous ceramic suspensions containing PVB. **Cerâmica**, v. 53, p. 325, 2007.

CHIEN et al. Synthesis and characterization of proton-conducting Ba(Zr_{0,8-x}Ce_xY_{0,2})O_{2,9} ceramics. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1251–1257, 2010.

CHOI et al. Effect of sintering atmosphere on phase stability, and electrical conductivity of proton-conducting Ba(Zr_{0,84}Y_{0,15}Cu_{0,01})O_{3-δ}. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 7100–7108, 2014.

SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite proton conductors. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 385–394, 2010.

DING et al. Variation of optimum yttrium doping concentrations of perovskite type proton conductors BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.3) with temperature. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 1017–1022, 2013.

ENERGY, D. **Fuel Cell Handbook**. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, 2000.

FABBRI, E. et al. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0,8-x}Zr_x)Y_{0,2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v. 179, n. 15–16, p. 558–564, 2008.

FAROU. Método pechini para preparação de nanopartículas. **IX Semana de Estudos**

de Física- Unicentro, 2011.

FERGUS et al. Solid Oxide Fuel Cells- Materials Properties and Performance. **CRC Press**, 2009.

FLORIO et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, 2004.

FU, Y.; WENG, C. Effect of rare-earth ions doped in BaCeO_3 on chemical stability , mechanical properties , and conductivity properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10793–10802, 2014.

GALILEU, R. Primeiro trem do mundo movido a hidrogênio começa a circular na Alemanha. 2018.

GAO, D.; GUO, R. Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 188–293, 2010.

GOTO, Y.; TAKANA, T. Phase diagram of the system $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$. **Journal American Ceramic Society**, v. 43, p. 150–153, 1960.

GROSS, D. Fuel Cells: 170 years of technology development - and Space Age experience! **Cleantech**, 2010.

GUHA, J.; KOLAR, D. Phase Equilibria in the System BaO-CeO_2 . **Journal Materials Science Technology**, v. 6, n. 9, p. 1174–1177, 1971.

GUO, K. W. Green nanotechnology of trends in future energy: a review. **International journal of energy research**, v. 36, p. 1–17, 2012.

GUSSO, C. **Preparação , caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$** . Universidade Federal do Paraná, 2008.

HAERING, C. et al. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 3–4, p. 261–268, 2005.

HAGY et al. Effects of ZnO addition and microwave sintering on the properties of $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor electrolyte. **International, Ceramics**, v. 49, n. 11 Part A, p. 17261–17270, 2023.

HAILE. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.

HAKIN et al. Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: case study o $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal Eur. Ceramic Society**, v. 35, p. 1855–1863, 2015.

HIBINO et al. Proton conduction at the surface of Y-doped BaCeO_3 . **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 46, p. 11399–11401, 2001.

HOFFMANN, A. Examinations of compounds with perovskite structure. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 28, n. 1, p. 65–77, 1935.

HOLZE, R. **Recent trends in fuel cell science and technology**. v. 13. 2009.

HONG et al. Effect of Mn content on physical properties of $\text{CeO}_x\text{-MnO}_y$ support and

BaO–CeO_x–MnO_y catalysts for direct NO decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 277, n. 2, p. 208–216, 2011.

HOSSAIN, S. et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. September 2016, p. 750–764, 2017.

HOYOS. Síntese in situ pelo método Pechini para obtenção do compósito SBN61/NFO sem crescimento anormal de grão. **Cerâmica**, v. 63, p. 478–484, 2017.

HRENECHEN, J. M. **Síntese , caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido a base de cerato de bário dopado com gadolínio**.2011.

HUANG, Q. A. et al. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 28, p. 8144–8164, 2007.

HUIJSMANS et al. Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century. **Journal of Power Sources**, v. 71, n. 1–2, p. 107–110, 1998.

IKEDA, S. et al. Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4593–4600, 1985.

ISHIHARA, T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells. **Springer**, 2009.

IWAHARA H, UCHIDA. High Temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on BaCeO₃. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, p. 462–465, 1990.

IWAHARA, H. et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3–4, n. C, p. 359–363, 1981.

IWAHARA, H. et al. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. **Solid State Ionics**, v. 61, n. 1–3, p. 65–69, 1993.

IWAHARA, H. et al. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 168, n. 3–4, p. 299–310, 2004.

IWAHARA et al. High temperature proton conductors based on perovskitetype oxides. p. 122–123.1988

JACOBSON et al. The structures of BaCeO₃ ,BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites. In: **Acta Crystallographica**. p. 956–961.1972.

JIANG, T. et al. COP 28 : Challenge of coping with climate crisis. **The Innovation**, v. 5, n. 1, p. 100559, 2024.

JING et al. Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of Ba(Ce, Zr)O₃ based proton conducting materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132314, 2022.

KIDNER et al. The brick layer odel revisited: Introducing the nano-grain composite model. **Journal American Ceramic Society**, v. 91, n. n.6, p. 1733–1746, 2008.

KIM et al. Effect of cerium on yttrium-doped barium zirconate with a ZnO sintering aid: Grain and grain boundary protonic conduction. **Ceramic International**, v. 47, n. 23, p.

32720–32726, 2021.

KIM, D. et al. Advances and challenges in developing protonic ceramic cells. **Materials Today Energy**, v. 36, p. 101365, 2023.

KNIGHT, K. S. Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO_3 : Results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 275–294, 2001.

KREUER, K. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 285–302, 1999.

KREUER, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610–641, 1996.

KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.

KULKARNI et al. Sol-gel synthesis and protonic conductivity of yttrium doped barium cerate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 74, n. 1, p. 94–102, 2015.

ŁĄCZ, A.; PASIERB, P. Synthesis and properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ - BaWO_4 composite protonic conductors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 1, p. 405–412, 2013.

LEFEBVRE-JOUD et al. Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 4, p. 535–543, 2009.

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.

LIMA, E. M. DE; BARBAN, A. Combustível Renovável: Automóveis Movidos por Hidrogênio. **Bioenergia em revista: diálogos**, v. 14, n. 1, p. 66–85, 2024.

LIU et al. A novel approach for substantially improving the sinterability of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for fuel cells by impregnating the green membrane with zinc nitrate as a sintering aid. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 189–195, 2013.

LIU, Y. L. et al. Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 23–25, p. 1298–1304, 2009.

LOKEN et al. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{Gd}$ and Er). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 46, p. 23289–23298, 2014.

LONGO, A. et al. Local environment of yttrium in Y-doped barium cerate compounds. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 24, p. 5782–5788, 2006.

LOPES, R. P. Células a Combustível. **Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa**, 1999.

LOUREIRO et al. Proton conductivity in yttrium-doped barium cerate under nominally dry reducing conditions for application in chemical synthesis. **Journal of Materials**

Chemistry A, v. 7, n. 30, p. 18135–18142, 2019.

LÜ, J. et al. Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 4, p. 505–510, 2008.

LUO. Promoting influence of doping indium into BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2} O_{3-δ} as solid proton conductor. **International Journal Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 6, p. 1174–1183, 2015.

MA, G. Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0,9}Y_{0,1} O_{3-δ}. **Solid State Ionics**, v. 110, n. 1–2, p. 103–110, 1998.

MARTÍNEZ, J. M. **Obtenção de eletrólitos sólidos com composição Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, para aplicações em células a combustível**. 2013.

MATSUMOTO, H. et al. Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 456–462, 2006.

MATSUZAKI et al. Proton Conductivity of BaCe_{0,9}Zr_{0,1}O₃ and its Application to Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1, p. 1–7, 2005.

MEKHILEF, et al. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.

MELO. A era espacial. In: **A conquista do Espaço: do Sputnik à Missão Centenário**. Agência Espacial Brasileira. p. 39–74. 2007

MENDONÇA, J. E. Montadoras preparam lançamentos de carros a hidrogênio. **Planeta Sustentável**, 2014.

MEULENBERG et al. Preparation of proton conducting BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃ thin films. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 33–34, p. 2851–2856, 2006.

MILEWSKI, et al. Off-design analysis of SOFC hybrid system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 6, p. 687–698, 2007.

MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cell. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.

MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - Features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1–4, p. 271–277, 2004.

MONTANHEIRO, M. **Determinação da densidade de sólidos e líquidos pelo princípio de Arquimedes**, 2004.

NASANI et al. Exploring the impact of sintering additives on the densification and conductivity of BaCe_{0,3}Zr_{0,55}Y_{0,15} O_{3-δ} electrolyte for protonic ceramic fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 862, p. 158640, 2021.

NICHOLS, D. **Impressões: Toyota Mirai: the future of hydrogen EV**. Disponível em: <https://www.greencars.com/expert-insights/toyota-mirai-the-future-of-hydrogen-evs>. Acesso em dez de 2024.

NIKODEMSKI et al. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 253, p. 201–210, 2013.

NORBY, T. Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation. **Journal de Physique Arquivos**. 1993.

NORBY, T. Solid-state protonic conductors: Principles, properties, progress and prospects. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1, p. 1–11, 1999.

NORBY, T. The Promise of protonics. v. 410, p. 877–878, 2001.

NOWICK, A. S.; DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. **Solid State Ionics**, v. 77, n. C, p. 137–146, 1995.

O'HAYRE, R. et al. Fuel Cell Fundamentals. **United States of America: John Wiles & Sons**, 1996.

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

OUZAOUIT, K. et al. Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method. **Powder Diffraction**, v. 7, n. 1, p. 94–97, 2006.

PARK, J. S. et al. Low temperature sintering of BaZrO₃ -based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 3–4, p. 163–167, 2010.

PARK, K. Y. et al. Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 103–110, 2014.

PELAEZ et al. Enhanced proton conductivity and stability of Ba-deficient BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}. **Journal of Power Sources**, v. 493, p. 229691, 2021.

RADENAHMAD, N. et al. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1347–1358, 2016a.

RADENAHMAD, N. et al. High conductivity and high density proton conducting Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.5}Zr_{0.35}Y_{0.1}Sm_{0.05}O_{3-δ} (x = 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) perovskites for IT-SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 27, p. 11832–11841, 2016b.

RAHAMAN, M. Ceramic processing and sintering. **Seconde Ed. New York: Marcel Dekker**, 2003.

REDDY, G; BAURI, R. A novel route to enhance the sinterability and its effect on microstructure, conductivity and chemical stability of BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conductors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 250–259, 2018.

RICOTE, S. et al. Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 189–193, 2009.

RYU, K. H.; HAILE, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 355–367, 1999.

SANSEVERINO. Síntese orgânica limpa. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3848–3856, 2012.

SHI et al. Samarium and yttrium codoped BaCeO₃ proton conductor with improved

sinterability and higher electrical conductivity. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5175–5182, 2014.

SHI et al. Simulation of Two-Dimensional Electrochemical Impedance Spectra of Solid Oxide Fuel Cells Using Transient Physical Models. **ECS Transactions**, v. 35, n. 1, p. 871–881, 2011.

SHIMURA et al. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 39–40, p. 2945–2950, 2005.

SINGHAL, S.C; KENDALL, K. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, desing and applications. **Elsevier Advanced Technology**, n. December, p. 512, 2002.

SINGHAL, S. . Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1, p. 305–313, 2000.

STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345–352, 2001.

SUKSAMAI, W.; METCALFE, I. S. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 7–10, p. 627–634, 2007.

SUN et al.. Effect of grain size on the electrical performance of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Yb_{0,1} O_{3-δ} solid electrolytes with addition of NiO. **Ceramic International**, v. 45, n. 1, p. 622–626, 2019.

TAO, S.; IRVINE, J. T. S. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers. **Advanced Materials**, v. 18, n. 12, p. 1581–1584, 2006.

TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3493–3503, 2007.

TARÔCO et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 5, 2009.

TAYYAB et al. Breaking barriers: Novel approaches to proton-conducting oxide materials. **Ceramics International**, v. 50, p. 40526–40552, 2024.

UEMATSU et al. Direct Determination of Grain Growth Behavior in Zinc Oxide with Added Barium Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 6, p. 1070–1072, 1989.

UPRETI, G. et al. Fuel cells for non-automotive uses: Status and prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6339–6348, 2012.

VINKE, I. An introduction to Fuel Cells. 2010.

WACHSMAN, E.D.;LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, v. v.334, n°, p. 935–939, 2011.

WALLIS et al. Structural and electrical properties of BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-δ} proton

conducting ceramic fabricated by spark plasma sintering. **Solid State Ionics**, v. 345, p. 115118, 2020.

WANG et al. Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium-Doped BaCeO₃–BaZrO₃ Solid Solutions Using ZnO Additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2623–2629, 2009.

WANG et al. Chemical Stability , Ionic Conductivity of BaCe_{0,9-x}Zr_xSm_{0,1} O_{3-δ} and Its Application to Ammonia Synthesis at Atmospheric. n. 20771079, p. 1114–1118, 2011.

WATANABE et al. Oxygen Permeation Properties of Co-Free Perovskite-Type Oxide Membranes Based on BaFe_{1-y}Zr_y O_{3-δ}. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, 2009.

WEE, H. M. et al. Renewable energy supply chains, performance, application barriers, and strategies for further development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5451–5465, 2012.

WENDLER et al. Investigation about the reason of limited grain growth of Y-doped barium zirconate. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 19120–19126, 2019.

WENDLER, L. P. **Seleção de aditivos de sinterização e processamento cerâmico visando otimização da microestrutura do eletrólito sólido BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ}**. Universidade Federal de São Carlos, 2018.

WENDT, et al. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

WILL, J. et al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 79–96, 2000.

WU, J. et al. Atomistic study of doped BaCeO₃: Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 4, p. 846–851, 2005.

XIE et al. Stable BaCe_{0,7}Ti_{0,1}Y_{0,2} O_{3-δ} proton proton conductor for solid oxide fuel cells. **Journal Alloys Compounds**, v. 479, n. n.1-2, p. 40–42, 2009.

XIE, K. et al. A new stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 551–555, 2009.

XU et al. Fabrication and performance of Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925-} Fe₂O₃ electrolytes in IT-SOFCs. **Elsevier BV**, v. 192, n. 1, 2010.

YAJIMA, T. et al. Protonic conduction in SrZrO₃-based oxides. **Solid State Ionics**, v. 51, n. 1–2, p. 101–107, 1992.

YASUDA, M, et al. Effect of stoichiometric variation on the BaM ferrite production by SHS and traditional ceramic processes. **Cerâmica**, v. 53, p. 404–410, 2007.

YOKOKAWA, H. et al. Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 117–131, 2001.

Z. SHI et al. Further optimization of barium cerate properties via codoping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5175–5182, 2014.

ZHANG, C. et al. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1,03}\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 6, p. 2739–2746, 2009.

ZHU, B. et al. Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells — Present experience and future opportunities. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 439–446, 1999.