

CRISTIANE GUSSO

**Preparação, caracterização e propriedades
elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$**

CURITIBA

2008

CRISTIANE GUSSO

Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre. Programa de Pós - Graduação em Engenharia - PIPE, área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton

CURITIBA

2008

*Aos meus pais,
Sérgio e Sandra.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me guiado para chegar até aqui.

A minha família que me apoiou em todos os momentos, que entenderam a minha falta e sempre me amaram.

Ao meu namorado, Fabiano, por entender minha ausência e sempre estar ao meu lado.

Ao meu orientador, Dr. Marcos Antonio Coelho Berton pelos ensinamentos e confiança na minha capacidade de realizar este trabalho.

Ao Dr. Carlos Mario Garcia pela paciência e seus ensinamentos.

As minhas amigas Daisy e Rose que sempre estiveram comigo quando precisei.

A minha amiga Valéria, que mesmo longe está sempre presente.

Ao meu colega Orlando, sempre disposto a me ajudar com os ensaios de DTA.

Ao meu colega Arthur, que sempre encontrou um tempo para me ajudar com o nitrogênio e o DTA.

Ao meu amigo Itamar que me ajudou com as medidas de difração de Raios-X.

A colega Marilda pela ajuda com as trocas de haste do DTA.

Ao colega Sergio Henke pelo auxílio com as imagens do MeV.

Ao Professor Dr. Wido Herwig Schreiner e ao Jorge pela ajuda com as medidas de XPS.

A UFPR e ao LACTEC pelo auxílio para tornarem possível este trabalho.

A COPEL pela bolsa de mestrado.

A todos aqueles que me ajudaram e colaboraram com este trabalho e que, por esquecimento, não foram mencionados aqui.

“O único homem que está isento de erros é aquele que não arrisca acertar.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	3
2.1 Histórico	3
2.2 Conceito.....	4
2.3 Células a combustível de óxido sólido – SOFC	5
2.3.1 Funcionamento	6
2.4. Materiais para SOFC.....	8
2.4.1 Anodo.....	8
2.4.2 Catodo	8
2.4.3 Interconectores.....	9
2.4.4 Selantes	10
2.4.5 Eletrólito sólido	10
2.4.6 Eletrólito sólido condutor iônico.....	12
2.4.7 Eletrólito sólido de condução protônica	16
2.5 Cerato de bário dopado com ítria.....	17
3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	25
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
4.1 Obtenção do composto $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ pelo método dos precursores poliméricos.	36
4.2 Sinterização das amostras.....	39
4.3 Técnicas de caracterização	41
4.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	41
4.3.2 Densidade aparente.....	43
4.3.3 Análise dilatométrica	44
4.3.4 Difração de raios-X.....	44
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	46
4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X - XPS	46
4.3.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Caracterização do pó de cerato de bário dopado com ítria	51
5.1.1 Análise térmica.....	51
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	53
5.1.3 Difração de raios-X.....	54
5.2 Caracterização do eletrólito sólido.....	55
5.2.1 Dilatometria.....	55
5.2.2 Densidade aparente.....	56

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	56
5.2.4 Difração de raios-X.....	58
5.2.5 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X - XPS	59
5.3 Medidas elétricas do cerato de bário dopado com ítria.....	62
5.3.1 Preparação das amostras	62
5.3.2 Estabilidade térmica.....	63
5.3.3 Influência da amplitude do sinal de perturbação.....	64
5.3.4 Medidas eletroquímicas	66
5.3.5 Considerações finais	75
7. TRABALHOS APRESENTADOS	77
8. TRABALHOS FUTUROS.....	78
REFERÊNCIAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito sólido condutor protônico.	7
Figura 2. Representação da estrutura cristalina do tipo fluorita.	12
Figura 3. Representação da estrutura perovskita para o caso da BaZrO ₃	14
Figura 4. Estrutura cristalina do BaCeO ₃ na temperatura ambiente. Os oxigênios estão indicados por flechas.	20
Figura 5. (●) Número de transporte protônico para o BCY10. (○) Número de transporte de íons O ²⁻ para o BCY10. (▲) Número de transporte protônico para o BCY25. (△)Número de transporte de íons O ²⁻ para o BCY25. [69].....	24
Figura 6. Circuito RLC.	27
Figura 7. Gráfico da parte imaginária da impedância em função da parte real.....	30
Figura 8. Representação do diagrama de Nyquist para um resistor.....	30
Figura 9. Representação do diagrama de Nyquist para um capacitor.	31
Figura 10. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em série	32
Figura 11. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo.	32
Figura 12. Representação do diagrama de Nyquist para dois casos de circuito RC.....	34
Figura 13. Esquema de reação de quelação dos íons metálicos.[].....	36
Figura 14. Esquema de reação de esterificação. [112].....	37
Figura 15. Fotografia do pó resultante do processo de calcinação, a formação do “puff”.	37
Figura 16. Diagrama esquemático do método dos precursores poliméricos para obtenção do BCY20.	38
Figura 17. Perfil da taxa de aquecimento/resfriamento utilizada no processo de sinterização das amostras.....	41
Figura 18. Perfil da programação da taxa de aquecimento/resfriamento para as medidas de DTA para a amostra sinterizada.	42
Figura 19. Fotografia do arranjo experimental para medida da massa úmida da amostra.....	43
Figura 20. Desenho esquemático do arranjo do sistema para as medidas elétricas.....	48
Figura 21. Desenho do arranjo experimental utilizado para realização das medidas de EIS.	48
Figura 22. Desenho esquemático das conexões do “Y” de vidro.	49
Figura 23. Curva de TG/DTA da resina polimérica.....	52
Figura 24. Curva de análise térmica para o pó calcinado em 400°C por 6 horas.....	53
Figura 25. Micrografia do pó de BCY20 obtida por microscopia eletrônica de varredura.	53
Figura 26. Difratoograma de raios-X do pó calcinado em 1150°C por 3 horas.....	54
Figura 27. Curva de dilatométrica da amostra de BCY20 produzida pelo método dos precursores poliméricos.	55
Figura 28. Micrografia da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas.	57
Figura 29. Micrografia de uma região de fratura da amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 h.....	57

Figura 30. Espectro de EDS da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas para os elementos Ba, Ce e Y. O pico de oxigênio foi retirado propositadamente para o cálculo das porcentagens.....	58
Figura 31. Difratoograma de raios-X do BCY20 sinterizado a 1550°C por 3 horas.....	59
Figura 32. Espectro de XPS do BCY20. a) “como preparado” e b) após limpeza por 10 minutos com íons argônio.....	61
Figura 33. Espectro de XPS da região do elemento cério. a) “como preparado”; b) após limpeza com íons argônio por 10 minutos.....	62
Figura 34. Espectro de XPS da região do oxigênio após limpeza da amostra de BCY20 com íons argônio por 10 minutos.....	62
Figura 35. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) Camada de platina depositada na superfície da amostra de BCY20; (b) Micrografia da seção transversal evidenciando a camada de platina depositada na superfície da amostra.	63
Figura 36. Curva de análise térmica em atmosfera de nitrogênio de uma amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 horas.	64
Figura 37. Gráfico da variação do valor da resistência para quando a parte imaginária é igual a zero. (Barra de erro de ± 1,53%)	65
Figura 38. Espectro de impedância para diferentes amplitudes do sinal de perturbação obtido para amostras de BCY20 em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 700°C.	66
Figura 39. Espectro de impedância eletroquímica do eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítria obtido a 700 °C em atmosfera inerte de nitrogênio.....	67
Figura 40. Espectros de impedância eletroquímica do eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítria obtido a 700 °C em atmosfera inerte de nitrogênio, obtidos em seqüência.	68
Figura 41. Diagrama de impedância, obtido em todas as temperaturas em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas.	69
Figura 42. Diagrama de impedância, obtido a 400 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	69
Figura 43. Diagrama de impedância, obtido a 450 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	70
Figura 44. Diagrama de impedância, obtido a 500 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	70
Figura 45. Diagrama de impedância, obtido a 550 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	71
Figura 46. Diagrama de impedância, obtido a 600 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	71

Figura 47. Diagrama de impedância, obtido a 650 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	72
Figura 48. Diagrama de impedância, obtido a 700 °C em atmosfera de N ₂ , da amostra de BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9} sinterizada a 1550 °C por 3horas. (Δ) experimental e (□) ajuste	72
Figura 49. Circuito equivalente utilizado para realizar os ajustes dos espectros de impedância do sistema Pt/BCY20/Pt, em atmosfera de nitrogênio.	73
Figura 50. Gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise semi-quantitativa da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas.....	58
Tabela 2. Valores de resistência e condutividade da amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 horas.	74

LISTA DE SÍMBOLOS

- e^- - elétron
 Y'_{Zr} - íon de ítrio no sítio de um íon de zircônio
 O_o^x - íon de oxigênio em seu sítio normal
 $V_o^{\cdot\cdot}$ - vacância de oxigênio com carga 2-
 OH^- - íon hidroxila
 Y'_{Ce} - íon ítrio no sítio do íon Cério
 OH_o^- - íon hidroxila no sítio do oxigênio
 Ce_{Ce}^x - íon Cério na sua posição normal
 Ce'_{Ce} - íon Cério com uma carga efetiva negativa no próprio sítio do cério
 $v(t)$ - tensão em função do tempo
 V_m - amplitude do valor de tensão
 t - tempo
 ω - frequência angular
 f - frequência
 $i(t)$ - corrente em função do tempo
 I_m - amplitude do sinal de corrente
 ϕ - diferença de fase entre tensão e corrente
 R - Resistência
 C - capacitância
 L - indutância
 $L[f(t)]$ - transformada de Laplace da função $f(t)$
 $F(s)$ - função após transformada de Laplace
 $V(s)$ - Transformada de Laplace da tensão
 $I(s)$ - Transformada de Laplace da corrente
 $T(s)$ - Função de transferência
 $Y(s)$ - Transformada de Laplace da admitância
 $Z(s)$ - Transformada de Laplace da impedância
 $Z(\omega)$ - Impedância em função da frequência
 $|Z|$ - módulo do valor de impedância
 Z' - parte real do valor de impedância
 Z'' - parte imaginária do valor da impedância
 $Y(\omega)$ - admitância em função da frequência
 m_s - Massa seca da amostra
 V_a - Volume da amostra
 m_u - Massa úmida da amostra
 d_l - Densidade do líquido
 d_a - Densidade da amostra

n - Número inteiro
 λ - Comprimento de onda da radiação incidente
 d - Distância entre os planos paralelos do cristal
 θ - Ângulo de difração
 D - Tamanho do cristalito
 B - Largura a meia altura do pico de maior intensidade corrigida para radianos
 ρ - resistividade
 l - espessura da amostra
 S - área da seção transversal
 σ - condutividade
 E_a - energia de ativação
 T - temperatura em Kelvin
 j - número complexo $\sqrt{-1}$

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ foram preparados com pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos. O pó de cerato de bário dopado com ítrio foi caracterizado por análise térmica diferencial, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Amostras compactadas foram analisadas por dilatométrica para caracterização dos processos de sinterização. A cerâmica sinterizada foi caracterizada por difração de raios-X. Outras propriedades físico-químicas da amostra foram analisadas pelas técnicas de análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Os resultados das medidas de densidade aparente confirmam que o cerato de bário dopado com ítrio apresenta uma boa densificação. Os dados de condutividade e energia de ativação dos eletrólitos sólidos a base de céria foram determinados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 400 °C e 700 °C, em intervalos de 50 °C. Para a faixa de temperatura estudada, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Utilizando uma representação tipo Arrhenius, foi determinada a energia de ativação para o eletrólito sólido.

ABSTRACT

Obtained $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ solid electrolyte ceramic have been prepared with powders from the method of polymeric precursors. The powder of barium cerate doped with yttrium was characterized by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. Compact samples were analyzed by dilatometry for characterization of the sintering processes. The sintered ceramic was characterized by X-ray diffraction. Other physical-chemistry properties of the sample have been analyzed by the techniques of differential thermal analysis, scanning electronic microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The apparent density results confirm that the barium cerate doped with yttrium presents a good densification. The conductivity data and activation energy of the ceria based solid electrolytes have been determined using the technique of electrochemical impedance spectroscopy. The measurements have been made in nitrogen atmosphere in a range of temperature between 400 °C and 700 °C, in intervals of 50 °C. For the range temperature studied, the conductivity increases with the increase of the temperature. Using a representation type Arrhenius, the activation energy for the solid electrolyte was determined.

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado está vinculada ao projeto “*Síntese e caracterização de cerâmica protônica para aplicação em células a combustível de óxido sólido*” numa parceria entre o LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, e a COPEL - Companhia Paranaense de Energia, que vem apoiando projetos inovadores para alternativas de geração de energia elétrica.

As células a combustível são vistas como uma promissora tecnologia de geração de energia para o futuro. Estes dispositivos possuem várias vantagens como a variedade de combustíveis a serem utilizados e uma simplicidade no sistema de operação. Entre os vários tipos de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido, SOFC do inglês “solid oxide fuel cell”, são as que apresentam a maior eficiência de conversão, podendo chegar a 65%. Atualmente o material mais utilizado como eletrólito é a zircônia estabilizada com ítrio que funciona na temperatura de 1000°C. No entanto, esta alta temperatura de funcionamento traz algumas desvantagens como, por exemplo, a limitação na escolha de materiais, não podendo ser utilizadas ligas metálicas para componentes das células, os quais possuem um custo de fabricação menor do que as cerâmicas. Também possuem um tempo de vida útil curto, sendo uma consequência da degradação térmica e corrosão dos materiais.

Diante destes desafios, tornou-se grande o interesse em desenvolver materiais que possam servir como eletrólitos sólidos em temperaturas mais baixas, em uma faixa de 500 °C-700 °C. Uma alternativa é a utilização de um eletrólito sólido condutor protônico que, além de operar em temperaturas mais baixas, também tem a vantagem de que o produto da reação, a água, se forma no catodo, não diluindo assim o combustível e evitando a necessidade de recirculação deste. Eletrólitos sólidos condutores protônicos a base de céria têm sido considerados como candidatos promissores, um exemplo é o cerato de bário dopado com ítrio.

Esta dissertação tem como objetivo geral estudar o eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítrio, como cerâmica protônica para aplicação em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária de operação, entre 500 °C e 700 °C.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre células a combustível, funcionamento, materiais mais utilizados. No mesmo capítulo é apresentada uma revisão sobre o composto estudado neste trabalho, o cerato de bário dopado com ítrio, dando ênfase nos dados de condutividade.

No capítulo 3 é feita uma revisão sobre espectroscopia de impedância eletroquímica, para um melhor entendimento dos resultados das medidas de condutividade.

No capítulo 4 são apresentados os materiais e a metodologia empregada para a síntese e sinterização do composto pretendido, assim como as técnicas utilizadas para a caracterização físico-química e elétrica da cerâmica protônica.

No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões da síntese do pó do composto de cerato de bário dopado com ítrio, do processo de sinterização e sua respectiva caracterização estrutural e por fim, da caracterização elétrica por meio de medidas de condutividade utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

No capítulo 6 estão apresentadas as conclusões resultantes do trabalho, no capítulo 7 os trabalhos que resultaram desta dissertação e no capítulo 8 estão relacionadas as sugestões para trabalhos futuros.

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1 Histórico

Embora as células a combustível estejam associadas às tecnologias modernas, seu princípio de funcionamento foi descoberto a mais de 150 anos. [1,2] Em 1839, Sir Willian Grove [3] percebeu que se a eletrólise poderia decompor a água em hidrogênio e oxigênio, então o oposto também seria verdade. Utilizando este princípio ele construiu um dispositivo que produzia eletricidade a partir de reações eletroquímicas. Grove designou o aparelho descoberto com o nome de bateria gasosa – o que mais tarde seria considerado a primeira célula a combustível. [4]

O termo célula a combustível de fato veio 50 anos depois, em 1889, quando dois químicos, Mond e Langer, relataram suas experiências ao tentarem construir a primeira célula funcional utilizando ar e gás de carvão industrial. [5] Eles verificaram diversas dificuldades quando utilizavam eletrólitos líquidos, afirmando que obtinham maiores sucessos quando utilizavam eletrólitos em estado sólido. [4]

Em 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, cientista fundador 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. Ostwald contribuiu com muitas das teorias sobre células a combustível. [4] Sua pesquisa sobre o funcionamento químico das células a combustível foi a base para outros pesquisadores nos anos seguintes.

Durante alguns anos esta tecnologia não teve muitos avanços. A partir de 1930 as células a combustível começaram a serem notadas quando o inglês Francis Thomas Bacon desenvolveu as células a combustível de eletrólito alcalino.

No entanto, somente na década de 60 esta tecnologia começou a ser mais empregada. Baseado no sistema apresentado por Francis Bacon, a NASA (National Aeronautics and Space Administration) utilizou células a combustível nos projetos espaciais Apollo e Gemini.[4] Além de serem 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 os tripulantes poderiam consumir.

Após as missões Apollo e Gemini, a construção de novas células a combustível operando com altas pressões foi paralisada e ficou claro que sua comercialização tinha como principais obstáculos o alto custo e a pequena vida útil.

Mas atualmente, as células a combustível apresentam uma evolução em durabilidade e diminuição dos custos, e é uma das principais soluções energéticas ambientalmente amigáveis. É só uma questão de tempo para que as células a combustível estejam fazendo parte da vida cotidiana das pessoas.

2.2 Conceito

Uma célula a combustível transforma a energia química de um combustível em energia elétrica através de reações eletroquímicas. [3,6,7,8,9] Uma célula unitária é formada por três elementos básicos: dois eletrodos, anodo e catodo, e um eletrólito condutor de íons. [7,10] O eletrólito denso é posicionado entre dois eletrodos porosos [11] e este “sanduíche”, anodo/eletrólito/catodo, é referente a uma célula única. [12] O combustível, na forma de gás, entra pelo lado do anodo onde é oxidado e libera elétrons para o circuito externo. O oxidante entra pelo lado do catodo onde se reduz utilizando os elétrons do circuito externo.[6,12] O eletrólito é o componente responsável pela condução dos íons de um eletrodo a outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons através do circuito externo. Este fluxo de elétrons pelo circuito externo gera uma corrente que, conseqüentemente, produz eletricidade.[6,10,12]

Para produzir uma maior potência é necessário conectar várias células unitárias, em série, formando um empilhamento. Neste caso, mais um componente é adicionado, o interconector, que faz o contato elétrico entre as células unitárias. Em alguns casos, dependendo do design das células a combustível, também é necessário um componente que faça uma selagem, não deixando que os gases se misturem ou haja vazamentos, denominado de selante.

Atualmente as tecnologias mais desenvolvidas em células a combustível são: célula a combustível de ácido fosfórico, célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEM), célula a combustível de eletrólito alcalino, célula a combustível de carbonato fundido e célula a combustível de óxido sólido.[8,13] Estas células são diferenciadas pelo tipo do seu eletrólito, componente que determina a sua temperatura de operação.[3]

Há várias vantagens nas células a combustível frente às tecnologias atuais de geração de energia. A principal delas é sua alta eficiência, como no caso das células a combustível de óxido sólido que pode chegar até 65%. [3] Também possuem compatibilidade ambiental devida a redução na emissão de CO₂ [3,14], simplicidade no sistema de operação e baixa poluição sonora. [10] Além de tudo isso, possui uma grande versatilidade quanto aos combustíveis [14] possíveis de serem utilizados, que incluem o hidrogênio puro, gás de síntese, gás natural, derivados de petróleo, álcoois, biomassa de origem agrícola e uma grande variedade de matérias orgânicas gaseificáveis.

Esta tecnologia é considerada promissora para conversão de energia química em energia elétrica para o futuro [15], isto se deve ao fato de conseguir realizar esta conversão diretamente e eficientemente. [16]

2.3 Células a combustível de óxido sólido – SOFC

Este nome vem do fato destas células terem como eletrólito um composto óxido sólido. O primeiro a descobrir o eletrólito sólido foi Nernst em 1899.[17] Ele percebeu que a zircônia dopada com íons de valência menor era isolante em temperaturas ambientes mas, com o aumento da temperatura se tornava um condutor de íons.[18] No entanto, a primeira célula a combustível de óxido sólido só foi construída em 1930 por Baur e Preis.[3]

Nos últimos anos a célula a combustível de óxido sólido tem atraído muita atenção devido a sua alta eficiência na conversão de energia, que devido a alta temperatura de operação oferece a mais alta eficiência dentre todas as células a

combustível. [19] Devido a todos estes fatores, as células a combustível de óxido sólido são consideradas uma das tecnologias mais importantes de geração de energia para o futuro. [20,21]

2.3.1 Funcionamento

Células a combustível de óxido sólido utilizam cerâmicas sólidas como eletrólito e eletrodos. [19] Os eletrodos são posicionados de ambos os lados do eletrólito. Um eletrodo fica em contato com o combustível, o anodo, e outro com o agente oxidante, o catodo.

O eletrólito em uma SOFC é uma cerâmica densa condutora de íons e os eletrodos, pelo contrário, são porosos e condutores eletrônicos. No caso do eletrólito, as espécies conduzidas podem ser de dois tipos: íons óxidos O^{2-} , eletrólito condutor iônico, e prótons H^+ , eletrólito condutor protônico. Nas duas conduções o produto da reação é o mesmo, a água, diferenciando apenas é aonde este produto é formado. [6,15] No caso da condução protônica a água se forma no catodo e no caso da condução iônica, no anodo. [15]

Na condução protônica, quando uma carga externa é aplicada à célula, o combustível, por exemplo, H_2 , sofre uma reação de oxidação no anodo liberando elétrons [3], conforme a equação [10,22]:



As espécies H^+ migram através do eletrólito [3] até o catodo, onde vão reagir com o oxidante, neste caso O_2 , conforme a equação abaixo [10]:



Os elétrons que chegam ao catodo são transportados do anodo através de um circuito externo. Este fluxo de elétrons, que é contrabalanceado pelo fluxo de H^+ , é o

responsável pela produção da corrente elétrica [6,10]. A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido com um eletrólito condutor protônico.

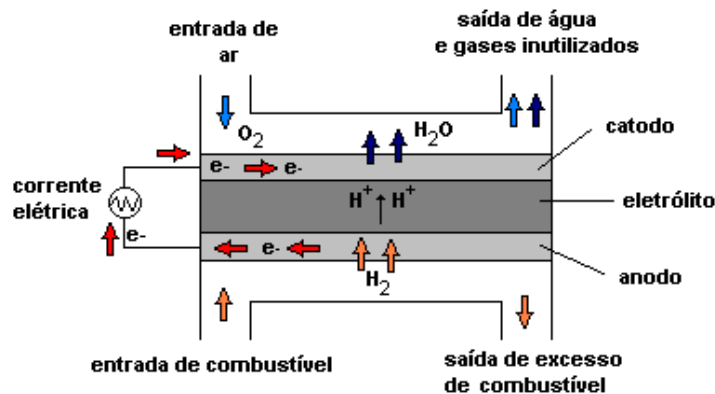


Figura 1. Diagrama esquemático do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito sólido condutor protônico.

Atualmente as células a combustível de óxido sólido utilizam principalmente um eletrólito sólido cerâmico e condutor iônico, zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) [9,12,23,24,25,26,27,28,29,30], que opera em temperaturas em torno de 1000 °C [3,6,21,31,32,33] com uma condutividade iônica de 0,1 S/cm. [3]

No entanto, esta alta temperatura de operação acarreta em algumas desvantagens como, por exemplo, a limitada seleção de materiais [33,34], tempo de vida útil curto, como uma consequência da degradação térmica, da corrosão dos materiais e de reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. [35]

A diminuição na temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido, para uma faixa de 600 °C - 700 °C [35], poderia trazer uma maior vida útil a célula [36,37], uma maior variedade na escolha de materiais, grau menor de degradação de materiais [36] e uma redução de custo [37] devido a possibilidade de utilização de materiais metálicos. Uma das opções para que essa diminuição ocorra é a busca de materiais alternativos para eletrólito [34,37] que tenham uma alta condutividade iônica nas faixas de temperaturas intermediárias e/ou baixas. [35,37]

2.4. Materiais para SOFC

2.4.1 Anodo

O anodo de uma célula a combustível é o eletrodo que faz a interface entre o combustível e o eletrólito. Para exercer esta função o material deve ser um condutor iônico e eletrônico, ter alta porosidade, ser ativo eletroquimicamente [10], ter compatibilidade química e térmica com os componentes da célula em que está em contato [27] e também ser estável em atmosferas altamente redutoras.

O anodo deve permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface, transportar para o interconector os elétrons que são gerados no circuito externo e prover sítios para reações eletroquímicas da oxidação do gás combustível. [13,27]

A grande maioria das células a combustível de óxido sólido, que utilizam zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) como eletrólito, têm anodos de compósitos cerâmica-metal, chamados de cermet. [27,38] Entre eles o material para anodo mais utilizado atualmente, dominante em SOFCs durante mais de quarenta anos [9], é o cermet de Ni com zircônia estabilizada com ítrio.[27,38,39,40,41] Outros materiais para esta aplicação estão sendo desenvolvidos, como por exemplo óxidos mistos condutores iônicos e eletrônicos. [27]

2.4.2 Catodo

Em uma célula a combustível o catodo é a interface entre o oxidante (ar, oxigênio) e o eletrólito. Suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito (externo) até o sítio da reação de redução.[13]

Os materiais para catodos de SOFCs têm que atender as seguintes exigências: alta condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica, na temperatura de operação, compatibilidade térmica e química com o eletrólito, alta atividade catalítica para redução do oxigênio e ser estável em atmosferas altamente oxidantes.[3,13] Além

disso, o catodo, assim como o anodo, deve ter alta porosidade, para maximizar a área superficial eletrocatalítica e para permitir o transporte de gases para os sítios catalíticos. [29]

SOFCs mais antigas usavam um metal nobre como platina para o catodo. Em substituição a platina, na década de 1960 foi utilizado In_2O_3 dopado [6], e no começo dos anos 1980 foi proposto LaMnO_3 e LaCoO_3 . [3]

Atualmente o material tradicional encontrado em SOFC é o LSM, manganita de lantânio dopada com estrôncio, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. [42,43] Entretanto, outros materiais têm sido estudados. [42,43] Como exemplos destes materiais, há a família de condutores mistos $(\text{La,Sr}(\text{Co,Fe}))\text{O}_{3-\delta}$ assim como uma grande variedade de composições alternativas incluindo $(\text{Sm,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ e $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. [42]

2.4.3 Interconectores

Para se obter elevadas potências em uma célula a combustível de óxido sólido, é necessário um empilhamento de várias células unitárias, que é um conjunto anodo-eletrólito-catodo e, portanto, contato elétrico entre elas. O contato elétrico é feito através de um material chamado interconector. [13]

Suas principais funções são fazer o contato elétrico, transferindo elétrons, entre as células unitárias de um empilhamento e impedir o cruzamento de gases entre os extremos, isto é, o catodo entrar em contato com a atmosfera do anodo e vice-versa. [9,13,18]

Para realizar as funções pretendidas, os interconectores devem ter as seguintes características: alta condutividade eletrônica, estabilidade química em ambas as atmosferas, redutora e oxidante [3], ter boas propriedades mecânicas e ser quimicamente compatível com os outros componentes da célula. [10,18] Deve também ter um coeficiente de expansão compatível com os demais componentes, eletrodo e eletrólito [10,11], para evitar tensões mecânicas durante a vida útil da célula. Além disso, também deve possuir uma excelente impermeabilidade [10] e uma condutividade térmica razoável [11].

SOFCs tradicionais trabalham a altas temperaturas, por volta de 1000 °C. Nesta temperatura, o material interconector é convencionalmente feito de um material cerâmico.[11] Cromitas de lantânio (LaCrO_3) dopadas com metais alcalinos terrosos têm sido extensamente utilizadas como materiais interconectores para células a combustível de óxido sólido.[44]

Estão sendo feitas pesquisas em SOFC para que a temperatura de operação diminua, na faixa de 500 °C a 800 °C e, com isto, materiais de baixo custo como ligas metálicas [11] podem ser utilizados como materiais interconectores.

2.4.4 Selantes

Quando são utilizadas células unitárias com design planar em um empilhamento, é necessário que haja um material para selar as câmaras do anodo e do catodo [10] ao longo de cada célula unitária e de todo o empilhamento, fazendo assim com que não haja vazamento dos gases [13,45]. Os materiais que exercem esta função são denominados de selantes.

Entre as propriedades exigidas para estes materiais está o fato de que ele deve ser bom um isolante elétrico [18,46,47], para prevenir curto-circuito em um empilhamento [13]. Além disso, deve ser compatível quimicamente com os demais componentes da célula [13] e do empilhamento [18], deve ser estável em atmosferas redutoras e oxidantes [45,47] e deve ter um coeficiente de expansão térmica próximo aos coeficientes dos outros componentes da célula [13,48], para evitar tensões mecânicas. Deve também ter baixa pressão de vapor (relativa à pressão de vapor da célula unitária) [13,18] e uma boa aderência aos componentes [48].

Atualmente as SOFC têm focado principalmente em vidros e vitro-cerâmicas para estes materiais, como por exemplo, os silicatos alcalinos. [13,47]

2.4.5 Eletrólito sólido

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre a condução de íons em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem. [13] O

eletrólito se destaca porque é o valor de sua condução iônica que determina a temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido [3].

Para que um material possa servir de eletrólito sólido deve possuir algumas propriedades essenciais. A principal delas é que deve ser um isolante eletrônico [29,49], ou seja, possuir uma condutividade eletrônica desprezível (negligenciável), mas deve ter uma alta condutividade iônica [3,10,29,49,50,51] na temperatura de operação da célula. Sendo um isolante eletrônico ele faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a fluir em um circuito externo [3] e que é balanceada pela corrente iônica dentro do eletrólito.

Para ser considerado um bom condutor iônico sua condutividade iônica deve estar na faixa de pelo menos 10 mS/cm na temperatura de operação [52]. Deve servir também como uma barreira de gases entre os eletrodos [10,29], ou seja, deve ser impermeável aos gases combustível e oxidante.

Além disso, para uma aplicação bem sucedida do material, este deve ser estável quimicamente no ambiente de trabalho [49,50], em atmosferas redutoras e oxidantes [3]. Deve também possuir uma boa estabilidade mecânica [3,10,49,52], com resistência à fratura maior do que 400 MPa (mega Pascal) à temperatura ambiente, para não desenvolver rachaduras durante o tempo de vida útil da célula ou durante a fabricação. Deve possuir um coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da célula e também compatibilidade química com estes materiais. Outras considerações a serem feitas são o custo do material e a facilidade de fabricação. [49,52]

Estes eletrólitos para células a combustível de óxido sólido podem ser divididos em dois tipos, devido às espécies portadoras de carga que fazem a condução. Aqueles que conduzem íons óxido (O^{2-}), chamados de condutores iônicos, e aqueles que conduzem prótons (H^+), chamados de condutores protônicos.

2.4.6 Eletrólito sólido condutor iônico

Nestes compostos a espécie iônica responsável pela condução são os íons O^{2-} , que migram pelo eletrólito, no sentido catodo-anodo, através de vacâncias de oxigênio. A maioria destes compostos são óxidos, e estas vacâncias de oxigênio são introduzidas quando os compostos são dopados com cátions de menor valência.

Os óxidos condutores de íons O^{2-} candidatos a eletrólitos em SOFCs podem ser divididos com relação a sua estrutura cristalina.[13] São eles:

- Óxidos com estrutura do tipo fluorita (a base de zircônia, céria ou $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)
- Óxidos com estrutura perovskita ABO_3 (A, B: cátions) (LaGaO₃ dopado com Ca, Sr ou Mg, LaAlO₃ dopado com Ca e titanato de cálcio dopado com alumínio)
- Óxidos com estrutura Aurivillius (BIMEVOX – óxidos a base de bismuto)
- Óxidos com estrutura relacionada a fluorita, como os compostos com estrutura do tipo pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, A: metal de terra rara, B: cátion, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)
- Óxidos com estrutura do tipo fluorita

Esta estrutura, também chamada de estrutura cúbica do tipo fluorita, é formada por um arranjo cúbico de face centrada dos cátions e um arranjo cúbico dos oxigênios. Na Figura 2 é apresentado um desenho da estrutura cristalina tipo fluorita [10].

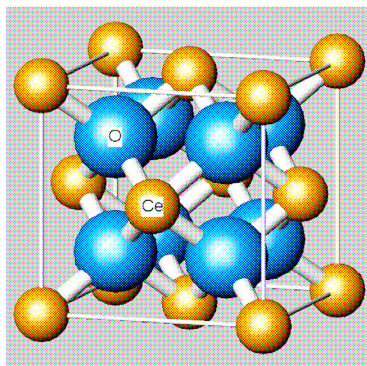


Figura 2. Representação da estrutura cristalina do tipo fluorita.

Entre os compostos com esta estrutura, o mais utilizado em células a combustível de óxido sólido é a zircônia estabilizada com ítrio (YSZ). O óxido de zircônio (ZrO_2) em temperatura ambiente apresenta uma estrutura monoclínica, que acima de $1170\text{ }^\circ\text{C}$ se transforma em uma estrutura tetragonal e acima de $2370\text{ }^\circ\text{C}$ em uma estrutura cúbica fluorita [6,35], onde foi descoberta uma alta condutividade iônica.

A estabilização da estrutura cúbica do tipo fluorita na zircônia, da temperatura ambiente até o ponto de fusão, é possível quando óxidos que possuem cátions com valências menores são utilizados como dopantes. [35] A adição de íons, como o ítrio (Y^{3+}), estabiliza a estrutura pela criação de vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias de oxigênio são as responsáveis pela condução iônica em altas temperaturas. [3]

A incorporação de íons Y^{3+} na rede cristalina da zircônia pode ser escrita como uma reação de defeitos, utilizando a notação de Kröger e Vink [53], como na equação abaixo [6]:



Como pode ser visto, pela reação acima, os íons de Zr^{4+} são substituídos pelos íons de Y^{3+} . O princípio da eletroneutralidade exige que uma vacância de oxigênio ($V^{\cdot\cdot}_o$) seja gerada para cada dois íons Y^{3+} incorporados na rede cristalina da zircônia.

Com um aumento da concentração de dopante a concentração de vacâncias aumenta, resultando em um aumento da condutividade iônica. No entanto, esse aumento apresenta um máximo e depois decresce rapidamente. [6] Este decréscimo da condutividade em altas concentrações de dopantes é atribuído aos fatos de defeito de ordenamento, vacância presas em clusters, ou interação eletrostática. [6] No caso da zircônia estabilizada com ítrio, este máximo é obtido com 8% em mol de Y_2O_3 . [10]

Outros compostos com esta estrutura também possuem propriedades para serem utilizados como eletrólitos sólidos para SOFC, como por exemplo, dióxido de cério dopado com gadolínio ou com samário [35], entre outros.

- Óxidos com estrutura perovskita

Óxidos com a fórmula geral ABO_3 (onde A e B são cátions) possuem uma estrutura cristalina chamada de perovskita, que é uma estrutura cúbica. Na Figura 3 está representada uma estrutura do tipo perovskita. [10]

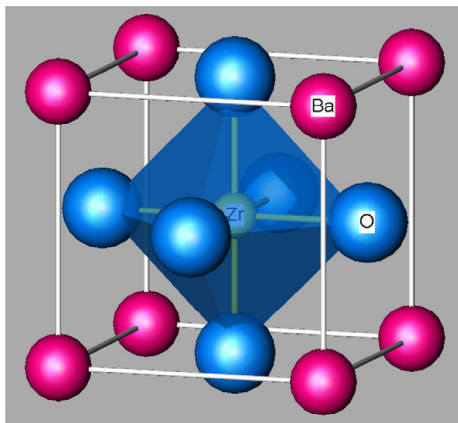


Figura 3. Representação da estrutura perovskita para o caso da $BaZrO_3$.

As perovskitas compreendem uma rica família de compostos com aplicações em SOFCs. Isto se dá devido ao fato de que a carga total em A e B (+6) podem ser atingida com várias combinações. [18]

Esta estrutura é extremamente tolerante a dopagem tanto nos sítios dos cátions A como nos sítios dos cátions B. Com isso, uma grande variedade e concentração de dopantes podem ser utilizados. [10]

Vários eletrólitos sólidos de perovskitas dopadas (ABO_3) têm sido identificados. [6] Um exemplo destes compostos é o $LaGaO_3$ [10,35,52], que quando dopado com cátions divalentes, normalmente estrôncio e magnésio, produz um material com alta concentração de vacâncias móveis e com isso alta condutividade iônica.[10,28]

- Óxidos com estrutura Aurivillius

Esta estrutura pertence a uma família de compostos chamados BIMEVOX, formados por óxidos $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ dopados, onde a sigla ME se refere ao metal dopante.

O $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ possui duas mudanças de fase no aquecimento a partir da temperatura ambiente. Sua estrutura varia de monoclinico para ortorrômbico, em 450 °C, e depois para tetragonal, em 570 °C, onde foi observada uma alta condutividade iônica [49]. Para estabilizar a fase tetragonal na temperatura ambiente estes óxidos são dopados com metais que substituem parcialmente o vanádio.

Um exemplo destes compostos é o elemento BICUVOX-10, onde é acrescentado cobre, $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$, com uma condutividade de aproximadamente 10^{-2} S/cm a 350 °C. [13]

As desvantagens destes compostos é que eles possuem uma alta reatividade química, baixa resistência mecânica, e um alto coeficiente de expansão térmica [49], o que complica a sua utilização em células a combustível de óxido sólido.

- Óxidos com estrutura relacionada a fluorita

A fórmula geral destes compostos pode ser escrita como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. A estrutura cristalina destes óxidos, chamada de pirocloro, é praticamente a mesma da fluorita diferenciando em um oxigênio a menos por célula unitária. [28] Os cátions A possuem um número de coordenação 8 em uma estrutura de um cubo distorcido. Os cátions B, que são menores, possuem um número de coordenação 6 em um octaedro distorcido.[54,55]

O fato de a estrutura do tipo pirocloro ser derivada de uma estrutura do tipo fluorita deficiente de oxigênio, sugere que uma transição do tipo ordem-desordem pode conduzir a uma fase desordenada apresentando uma alta condutividade iônica.[13] A estabilidade do ordenamento catiônico é determinada pela razão r_A/r_B dos raios iônicos dos cátions A e B. Quanto menor for esta razão, é prevista uma menor temperatura de transição ordem-desordem. [13,49]

Alguns exemplos são, o composto $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)O_6O'$ com $x > 0,4$, que é um condutor iônico que apresenta uma transição ordem-desordem de 1000 °C, e o $(Gd_{0,98}Ca_{0,02})_2Ti_2O_7$. [27] No entanto, a condutividade destes compostos na temperatura de 1000 °C é de 10^{-2} S/cm, o que não é competitivo com os outros condutores iônicos. [13,27,49]

2.4.7 Eletrólito sólido de condução protônica

Ao contrário dos óxidos com condução iônica, os materiais que apresentam condução protônica, são na grande maioria óxidos com estrutura cristalina tipo perovskita [56,57,58] dopados com cátions de menor valência. [59] O primeiro a relatar a condução protônica em perovskitas dopadas em altas temperaturas foi Iwahara [60] em 1981.

Atualmente sabe-se que outros compostos com estruturas que não são do tipo perovskitas, como perovskitas mistas [61] e sais, podem apresentar este tipo de condução, mas o valor da condução protônica é muito mais baixo quando comparado aos óxidos com estrutura da perovskita [62], e, por esta razão, não há muitos relatos de estudos destes compostos na literatura.

Quando óxidos com estrutura cristalina da perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio.[56] Em atmosferas com presença de hidrogênio, este reage com as vacâncias para formar defeitos protônicos, íons hidroxilas.[63] As espécies H^+ destas hidroxilas seriam as responsáveis pela condução protônica no eletrólito. O fato é que o mecanismo de condução ainda tem sido tema de muitas discussões. A maioria dos autores assume que o mecanismo de condução protônica principal envolve a transferência de prótons entre OH^- e O^{2-} adjacentes e a reorientação da hidroxila [64,65,66,67,68,69,70], chamado mecanismo de Grotthus. Kreuer [64] afirma que este mecanismo já foi verificado para compostos a base de cerato de bário.

Entre as vantagens do uso destes eletrólitos em células a combustível de óxido sólido está o fato de que o produto da reação, a água, é formado no catodo, assim o combustível não é diluído [61,71] e há um maior aproveitamento. Outro fator é de que SOFCs com eletrólitos protônicos podem operar a temperaturas mais baixas que as tradicionais, trazendo vários benefícios.

Entre os óxidos com estrutura da perovskita, estão entre os melhores candidatos para aplicações em células a combustível de óxido sólido aqueles baseados em cerato de bário. [70,72,73,74,75,76,77] Isto se deve ao fato de que estes apresentam a maior condutividade protônica nesta classe de materiais. [57,62,64,72, 67,78,79]

2.5 Cerato de bário dopado com ítria

O cerato de bário é uma cerâmica do tipo perovskita, ABO_3 com $A=Ba$ e $B=Ce$. Quando dopado com ítria, Y_2O_3 , o cátion Y^{3+} substitui parcialmente os sítios do Ce^{4+} e com isso produz vacâncias de oxigênio na rede cristalina. [58,80] A produção destas vacâncias se dá de acordo com o princípio da eletroneutralidade.

A reação de defeitos da incorporação do ítria na rede do cerato de bário pode ser escrita utilizando a notação de Kröger e Vink [53] da seguinte forma[77,81]:



Segundo a equação 4, a cada dois íons ítria incorporados na rede cristalina ($2Y'_{Ce}$), forma-se uma vacância de oxigênio ($V_{O}^{\cdot\cdot}$). Assim, a concentração de vacâncias de oxigênio é diretamente proporcional à concentração de dopante.

Quando o cerato de bário dopado com ítria (BCY) é submetido a uma atmosfera em presença de umidade, as vacâncias produzidas pela dopagem podem adsorver moléculas de água para formarem defeitos protônicos [63,70], íons hidroxilas, de acordo com a seguinte reação [58,61,63,67,71,82,83,84,85,86,87]:



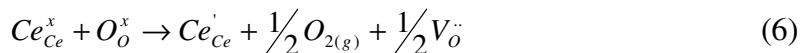
Com isso, dois prótons são incorporados junto com um íon oxigênio, isto assegura a neutralidade de carga total.[82] Em óxidos perovskitas, como o BCY, os defeitos protônicos são difundidos pelo mecanismo de Grotthus.[63,88] Os íons H^+ realizam a condução “pulando” de um oxigênio para o vizinho mais próximo na rede cristalina. [65,89,90] Este processo, entretanto, não é tão simples e é constituído de duas etapas principais, a passagem do próton e a reorientação da hidroxila.[66,86,88,91,92]

Os prótons são ativados termicamente [90], por isso, a condução em cada composto depende da temperatura, como já mencionado anteriormente. Para o caso do BCY, a condutividade total é uma função complexa que depende também da pressão parcial de oxigênio, hidrogênio e vapor d’água.[90,93]

A partir da equação (5) nota-se que a concentração de defeitos protônicos será proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio [94] e, portanto, com a concentração de dopante. [57] Desta maneira, seria possível pensar que quanto maior a concentração de dopante maior seria a condutividade, devido à maior concentração de defeitos. Contudo, como já comentado anteriormente, isso não acontece. A partir de um certo nível de dopante a condutividade começa a diminuir, e isto pode ser atribuído a diversos fatores, um deles é o fato das vacâncias ficarem “presas” em agregados [6] sem a possibilidade de movimentação na rede, influenciando na mobilidade dos defeitos protônicos.

- Vacâncias adicionais:

Os íons Ce no BCY possuem a valência 4^+ mas podem ser reduzidos a Ce^{3+} . Esta redução também cria vacâncias de oxigênio que podem ser preenchidas por defeitos protônicos.[57] A equação da redução do cério pode ser escrita como:



A concentração de dopante não influencia na taxa de redução do cério no BCY. Esta reação ocorre, em atmosfera de ar, acima de 950 °C.[57] Portanto, em compostos BCY que possuem uma temperatura de sinterização acima de 1400 °C sempre deveriam ser encontrados os dois estados de oxidação do cério.

- Estabilidade térmica:

O BCY apresenta uma certa instabilidade em atmosferas com presença de CO₂. Isto se deve ao fato de que o composto reage com o dióxido de carbono formando carbonato de bário e óxido de cério em temperaturas abaixo de 1200 °C. [65,95] O carbonato de bário formado se dissocia e forma óxido de bário e CO₂. As reações podem ser representadas por:



O óxido de bário formado evapora da superfície do BCY formando uma camada rica em cério. Esta camada depois de formada ajuda a prevenir a maior evaporação do óxido de bário.

- Estrutura cristalina:

O cerato de bário puro cristaliza em uma estrutura do tipo perovskita de fórmula geral ABO₃, onde são encontrados os maiores valores de difusão de prótons.[64] Sua estrutura cristalina em temperatura ambiente é ortorrômbica [96,97], como apresentado na Figura 4.

Quando o cerato de bário é dopado com ítria a estrutura cristalina é dependente da concentração de dopante. Para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ com $x \leq 0,1$ a estrutura é a mesma do que sem dopagem, ortorrômbica.[94,97,98] Para os compostos com $x \geq 0,15$ foi atribuída a estrutura romboédrica.[90]

O cerato de bário puro apresenta três transições de fase durante o aquecimento até 900 °C. Para o BCY10 estas transições são as mesmas, sem alteração na ordem dos eventos.[97]

A primeira transição se dá da fase ortorrômbica *Pmcn* para uma outra fase ortorrômbica com diferente grupo espacial, *Incn*. Esta transição acontece na temperatura de 290 °C.[79,97,98]

Após esta transição, na temperatura de 400 °C, a estrutura cristalina passa de ortorrômbica para romboédrica e, finalmente, em 900 °C cristaliza em uma estrutura do tipo perovskita.[97,98] A temperatura destas transições pode variar de acordo com a atmosfera em que a amostra é analisada [57].

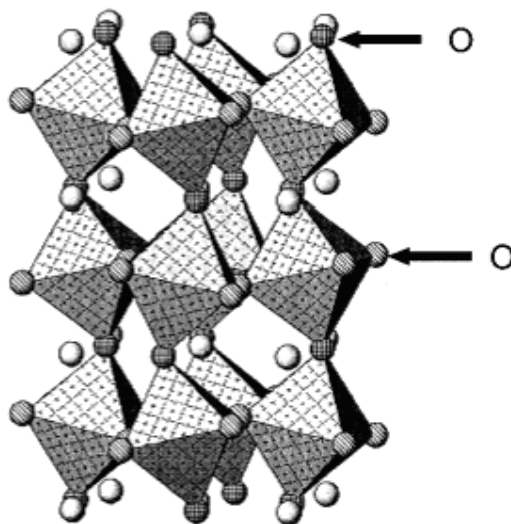


Figura 4. Estrutura cristalina do BaCeO_3 na temperatura ambiente. Os oxigênios estão indicados por flechas.

Os compostos de cerato de bário dopado com ítria, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta=x/2$), apresentam as maiores condutividades protônicas entre os óxidos dopados com

estrutura do tipo perovskita [59]. Por questões de simplicidade, tanto para a escrita como para a leitura, a fórmula do cerato de bário dopado com ítria tem sido representada pelas iniciais BCY. Até agora as concentrações que apresentam as maiores condutividades são de 20%mol, $x=0,2$ (BCY20) e 25%mol, $x=0,25$ (BCY25). [65,68,99]

Tem sido observado para o caso do cerato de bário que o ítrio é um excelente dopante. Isto se deve ao fato de que o raio iônico do cátion Y^{3+} possui um valor quase igual ao do cátion Ce^{4+} [83], fazendo com que o composto BCY não apresente grandes distorções na rede cristalina. A diminuição na distorção da rede, pela dopagem com Y_2O_3 , favorece o aumento das condutividades de prótons e íons O^{2-} . [77] Por outro lado, quanto maior a diferença entre os raios iônicos do dopante e do Ce^{4+} maior será a distorção na rede e isso favorece preferencialmente a condução iônica.[77]

O BCY apresenta condução mista iônica, protônica [100] e eletrônica [78]. A condução predominante é determinada pelas condições experimentais em que a amostra é submetida. Em atmosferas contendo hidrogênio e atmosferas úmidas, a condução protônica é predominante.[93,101] Em atmosferas secas o BCY apresenta uma condução iônica predominante. [81] Um outro fator que influencia na mudança da condutividade é a temperatura de operação. Com o aumento da temperatura a condução iônica aumenta enquanto que a condução protônica diminui.[87,100] Para o caso do cerato de bário dopado com ítrio a condução protônica é predominante na faixa entre 600 °C – 800 °C.

- Condutividade e energia de ativação para os compostos a base de cerato de bário:

Ouzait e colaboradores [66], determinaram, para o cerato de bário não dopado, um valor de $2,49 \times 10^{-7}$ S/cm para a condutividade total, na temperatura de 150 °C e, um valor de $1,55 \times 10^{-3}$ S/cm em 950 °C, ambas as medidas realizadas em atmosfera de ar. No entanto, a energia de ativação não se mostrou constante durante todo o intervalo de temperatura utilizado nos experimentos pelos autores. Para a faixa de 150 °C a 450 °C a energia de ativação foi de 0,21 eV e para o intervalo de 450 °C

até 950 °C obtiveram um valor de 0,94 eV.[66] Os autores não apresentam nenhuma justificativa para a ocorrência desta mudança na energia de ativação.

Coors e Readey [58] encontram este mesmo fator para o caso do BCY10. Para este fato existem muitas possibilidades de explicação. Uma delas é a ocorrência de uma transição de fase ordem/desordem que faz com que os sítios de oxigênio que interagem com os prótons na rede se tornem desordenados. Outra possibilidade poderia estar relacionada com uma mudança no mecanismo de condução.[58]

Quando o cerato de bário é dopado com 5% em mol de ítria (BCY05) seus valores de condutividade são alterados. A condutividade total do BCY05 reportada por J. Guan et al.[102] em atmosferas de hidrogênio úmido foi de $4,37 \times 10^{-3}$ S/cm a 600 °C e $1,99 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C.

Também foram estimados os valores das condutividades parciais. Em atmosfera de oxigênio com a presença de água, foi determinada uma condutividade protônica de $1,38 \times 10^{-3}$ S/cm a 600 °C e $1,93 \times 10^{-3}$ S/cm a 800 °C. Em atmosferas de hidrogênio com presença de água, os valores de condutividade determinados foram de $3,47 \times 10^{-3}$ S/cm a 600 °C, $7,2 \times 10^{-3}$ S/cm a 700 °C e $1,27 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C. [102]

Sua energia de ativação foi reportada por Slade como tendo um valor aproximado de 30,6 kJ/mol (0,29 eV) para a condução protônica em fluxo de nitrogênio. [103]

Para o composto BCY10 (dopado com 10% em mol de ítria) sua condutividade total em atmosfera de hidrogênio úmido foi determinada como sendo $2,0 \times 10^{-4}$ S/cm a 320 °C [80]. A condutividade intragranular foi determinada no valor de $5,65 \times 10^{-2}$ S/cm a 1000 °C [77] e 20×10^{-3} S/cm a 700 °C [71]. Em atmosfera de oxigênio seco a condutividade teve valores de 29×10^{-3} S/cm a 700 °C [71], $4,0 \times 10^{-2}$ S/cm a 900 °C e $1,24 \times 10^{-1}$ S/cm a 1000 °C [77]. Bonanos determinou a energia de ativação entre o intervalo de temperatura de 150 °C a 350 °C, para o BCY10, como sendo de 0,52 eV em atmosfera de ar e uma condutividade de $7,0 \times 10^{-3}$ S/cm a 600 °C em uma atmosfera de $N_2/H_2/H_2O$. [52]

Para o BCY20, Iwahara reportou uma condutividade total de $5,3 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C em hidrogênio.[90] A energia de ativação para o bulk, ou seja, intragranular, foi determinada no valor de 26,6 kJ/mol, [104] que corresponde a 0,28 eV, em hidrogênio.

Para níveis de dopagem acima de 20% em mol de ítria, observa-se uma diminuição nos valores de condutividade. Tomita [68] estudando o BCY25 (cerato de bário dopado com 25% em mol de ítria) determinou um valor de $8,24 \times 10^{-3}$ S/cm para a condutividade total na temperatura de 400 °C em atmosfera de hidrogênio/água e um valor de 0,3 eV para a energia de ativação.

- Número de transporte para os compostos a base de cerato de bário

Na Figura 5 é possível identificar o número de transporte para a condução iônica e protônica para os compostos BCY10 e BCY25. Para o caso do BCY20 os números de transporte devem estar localizados entre os valores dos dois compostos apresentados na Figura 5.

No gráfico é possível notar que a mudança no tipo de condução, de predominantemente protônica para iônica, no caso do composto BCY25, ocorre entre as temperaturas de 650 °C e 700 °C, sendo que em 700 °C os números de transporte dos dois tipos de conduções ainda possuem muito pouca diferença entre si. Já para o composto BCY10, a mudança no tipo de condução predominante vai ocorrer acima de 800°C.

No caso do BCY20, a temperatura em que deve ocorrer uma mudança na condução deve estar em torno de 800 °C.

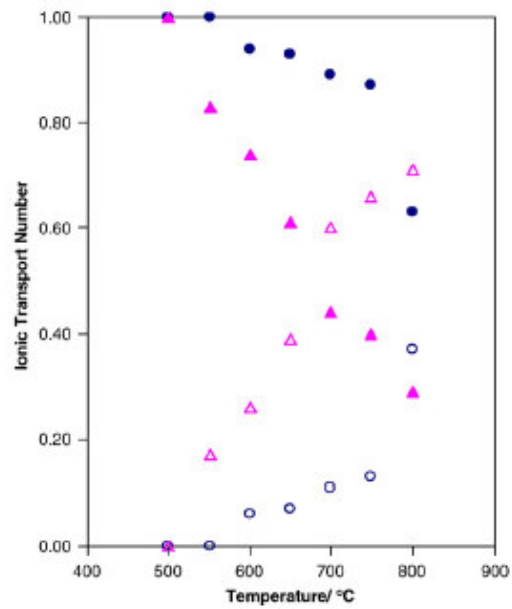


Figura 5. (●) Número de transporte protônico para o BCY10. (○) Número de transporte de íons O²⁻ para o BCY10. (▲) Número de transporte protônico para o BCY25. (△) Número de transporte de íons O²⁻ para o BCY25. [69]

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Sistemas eletroquímicos de células a combustível são usualmente complexos e governados por processos físico-químicos acoplados tais como reações eletroquímicas, transporte de carga e transporte de massa.[105,106]

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, iniciais do inglês “Electrochemical Impedance Spectroscopy”) tem se tornado muito utilizada na pesquisa e desenvolvimento de células a combustível pois, os estudos envolvem uma medida elétrica relativamente simples que pode fornecer informações detalhadas sobre o sistema, propriedades de transporte de massa, taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e até informações sobre defeitos, microestrutura, influência composicional, etc. [105]

Nas medidas de EIS, usualmente, uma perturbação de tensão alternada é aplicada a um sistema e se mede a corrente através dele. As medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância.[105] O interessante é que se os constituintes do material em estudo têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequência, torna-se possível a separação das diferentes contribuições individuais do material.

Quando o sistema de medida possui uma resposta que possa ser assumida como linear, então é possível a associação com elementos de circuitos elétricos.[105]

- Linearidade do sistema:

Em um sistema eletroquímico, o acoplamento dos processos envolvidos faz destes, sistemas não lineares. Estritamente falando, a função de transferência, como a impedância, que reflete a relação entre a tensão e corrente a diferentes frequências, não irá seguir diretamente a expressão obtida para um sistema linear.

Em particular, quando a amplitude da tensão ou corrente de excitação é grande, sistemas tendem a seguir um comportamento fortemente não linear. [106] Porém, quando a amplitude da tensão alternada aplicada é um valor adequado, as equações diferenciais básicas que governam a resposta do sistema se tornam (com uma excelente aproximação) lineares.[106]

Em sistemas lineares a resposta de uma soma de sinais de entrada é simplesmente a soma das respostas destes sinais aplicados.[107] Devido a este fato os sinais de entrada podem ser analisados separadamente. Quando isto não ocorre e a saída é uma mistura dos sinais de entrada, só o sinal de saída pode ser analisado e então o sistema não é considerado linear.

Estando dentro da região linear, a impedância é suposta ser independente da amplitude do sinal [105] e deve variar apenas com a frequência. Com isso o módulo da impedância não deve variar com a amplitude, quando esta variação ocorre o sistema não está mais em sua região linear.

- Impedância

A perturbação de tensão alternada aplicada a um sistema eletroquímico, como função do tempo, possui uma forma senoidal e pode ser escrita como:

$$v(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

onde V_m é o valor máximo da amplitude da tensão alternada, também chamado de valor de pico, e ω é a frequência angular (expressa em radianos/segundo), e é relacionada com a frequência (f , expressa em Hertz) da seguinte forma:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (10)$$

Em um sistema linear, a resposta do sistema é na forma de corrente $i(t)$, também na forma senoidal, deslocado na fase (ϕ), com uma amplitude (I_m):

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (11)$$

Quando um circuito RLC é submetido a uma perturbação de tensão alternada, como do tipo descrito acima, sua descrição matemática gera uma equação diferencial linear que possui uma resolução complicada. A Figura 6 demonstra um exemplo simples de um circuito RLC e sua equação diferencial, equação (12).

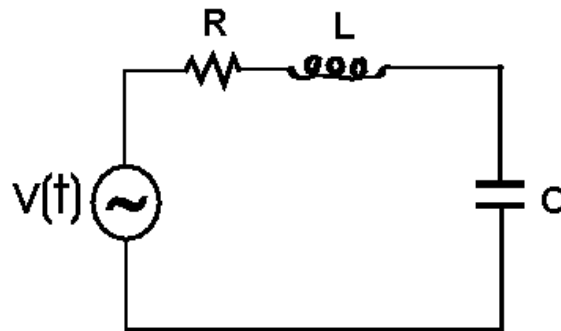


Figura 6. Circuito RLC.

$$Ri(t) + \frac{1}{C} \int_0^t i dt + L \frac{di}{dt} = v(t) \quad (12)$$

Um artefato utilizado para facilitar a resolução é a transformada de Laplace:

$$L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt = F(s) \quad (13)$$

Aplicando esta transformada na equação (12) teremos:

$$V(s) = \int_0^{\infty} v(t)e^{-st} dt \quad I(s) = \int_0^{\infty} i(t)e^{-st} dt \quad (14)$$

$$RI(s) + \frac{1}{Cs}I(s) + LsI(s) = V(s) \quad (15)$$

$$\left[R + \frac{1}{Cs} + Ls \right] I(s) = V(s) \quad \frac{V(s)}{I(s)} = R + \frac{1}{Cs} + Ls \quad (16)$$

A B C

Na equação (16) são detectadas três partes: parte A, referente apenas aos elementos do sistema, parte B, referente a resposta ou saída, e parte C, referente ao sinal de entrada.[107] A partir disso, pode ser definida uma função característica do sistema, chamada de função de transferência. Esta função é a razão entre o sinal de saída e o sinal de entrada e pode ser escrita da seguinte forma:

$$T(s) = \frac{L[\text{saída}]}{L[\text{entrada}]} \quad (17)$$

No caso de um sistema elétrico onde o sinal de entrada é a tensão, esta função é chamada de admitância:

$$Y(s) = \frac{I(s)}{V(s)} \quad (18)$$

O inverso desta função é denominada de impedância, que é simbolizada pela letra Z, e é uma função apenas dos elementos do circuito elétrico:

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} = \frac{1}{Y(s)} \quad (19)$$

A impedância definida na equação (19) é um caso geral, pois $V(s)$ e $I(s)$ não são necessariamente transformadas de funções senoidais. Para o caso de um sinal de tensão alternada senoidal a letra s da transformada é substituída por $i\omega$, onde i é a raiz quadrada de (-1) e ω é a frequência angular em radianos por segundos [107], sendo que a letra i pode ser omitida do índice ($i\omega$), ficando apenas $Z(\omega)$, que é uma função apenas da frequência.

A impedância $Z(\omega)$ é então dada pela transformada de Laplace para $s=i\omega$, que é idêntica a transformada de Fourier para $v(t)=0$ e $i(t)=0$ para $t \leq 0$ [108]:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v(t)e^{-i\omega t} dt}{\int_{-\infty}^{\infty} i(t)e^{-i\omega t} dt} = \frac{\int_0^{\infty} v(t)e^{-i\omega t} dt}{\int_0^{\infty} i(t)e^{-i\omega t} dt} \quad (20)$$

Como o sinal de entrada é periódico, o sinal de saída também será. Com isto a impedância se transforma em:

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\phi} \quad \text{onde} \quad |Z| = \frac{V_m}{I_m} \quad (21)$$

onde ϕ representa a diferença de fase entre a tensão e a corrente, como já mencionado anteriormente.

A relação de Euler é dada por:

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (22)$$

então a impedância pode ser escrita como uma função com uma parte real e outra imaginária:

$$Z(\omega) = |Z|(\cos \phi + i \sin \phi) \quad Z(\omega) = |Z| \cos \phi + |Z|i \sin \phi \quad (23)$$

A impedância pode ser representada por um vetor no plano complexo (ver Figura 7). Na equação (23) está apresentada a fórmula da impedância em coordenadas polares, em coordenadas retangulares a impedância é escrita como:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (24)$$

onde Z' se refere parte real e Z'' a parte imaginária da função.

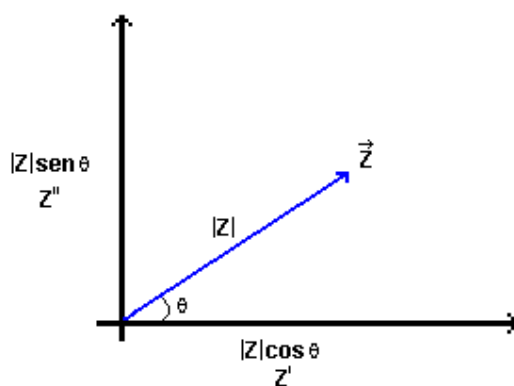


Figura 7. Gráfico da parte imaginária da impedância em função da parte real.

Se a parte real é graficada sobre o eixo X e a parte imaginária sobre o eixo Y, obtém-se uma representação conhecida como diagrama de Nyquist. Para o caso de uma resistência este gráfico é um ponto no eixo real, pois, a impedância para um resistor é R e não varia com a frequência, Figura 8.

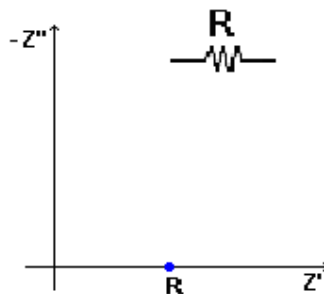


Figura 8. Representação do diagrama de Nyquist para um resistor.

Para um capacitor, onde a impedância é dada por:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \quad (25)$$

nota-se que a impedância varia com a frequência. Por esta razão o gráfico de Nyquist de um capacitor é uma série de pontos no eixo imaginário, Figura 9. [109]

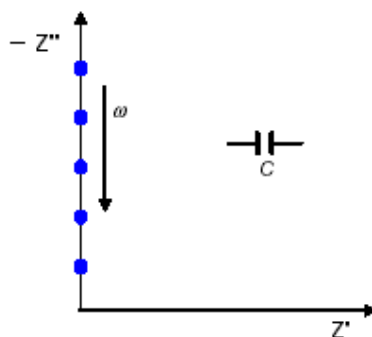


Figura 9. Representação do diagrama de Nyquist para um capacitor.

O resultado da combinação destes dois componentes básicos de um circuito pode ser visto como um circuito RC em série ou em paralelo. No caso de circuito em série é válida a relação onde a impedância total é igual a soma das impedâncias de cada elemento, como mostra a equação abaixo:

$$Z(\omega) = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (26)$$

Para o caso de circuitos em paralelo, a relação válida é que a admitância total é a soma da admitância de cada elemento:

$$Y(\omega) = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n \quad (27)$$

Para o caso de um circuito RC em série a impedância total é dada por:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (28)$$

onde o gráfico de Nyquist é uma linha reta paralela ao eixo imaginário cortando o eixo real no valor de R, como mostra a Figura 10.

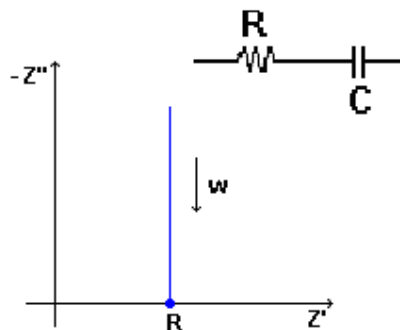


Figura 10. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em série

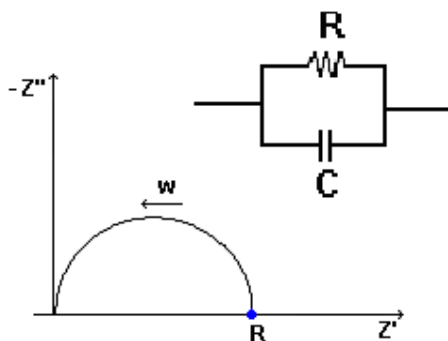


Figura 11. Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo.

Para o caso de um circuito RC em paralelo, como mostrado na Figura 11, a impedância é dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + Rj\omega C} \quad (29)$$

multiplicando o numerador e o denominador pelo conjugado do denominador, a equação acima pode ser escrita como uma parte real e uma parte imaginária:

$$Z = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad Z = \frac{R}{1 + R^2\omega^2 C^2} - j \frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad (30)$$

expressando a parte real em função da parte imaginária, a equação (30) pode ser escrita como:

$$-\text{Im}(Z) = \omega RC \text{Re}(Z) \quad \omega RC = \frac{-\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (31)$$

substituindo a relação acima na parte real da equação (30), assim:

$$\text{Re}(Z) = \frac{R}{1 + \left[\frac{-\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right]^2} = \frac{R \cdot \text{Re}(Z)}{[\text{Re}(Z)]^2 + [-\text{Im}(Z)]^2} \quad (32)$$

$$[\text{Re}(Z)]^2 + [-\text{Im}(Z)]^2 - R \cdot \text{Re}(Z) = 0 \quad (33)$$

completando o quadrado para a equação acima, então:

$$[\text{Re}(Z)]^2 - R \cdot \text{Re}(Z) + \frac{R^2}{4} + [-\text{Im}(Z)]^2 = \frac{R^2}{4} \quad (34)$$

$$\left[\text{Re}(Z) - \frac{R}{2} \right]^2 + [-\text{Im}(Z)]^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (35)$$

A equação (35) é a equação de uma circunferência centrada em $(R/2, 0)$ e de raio $R/2$. Com estas relações é possível perceber-se que o gráfico de Nyquist para um

circuito RC em paralelo será um semicírculo começando em zero e terminando no valor de R.

Para circuitos mais complexos, as equações (26) e (27) facilitam o cálculo da impedância total. Isto se deve ao fato do circuito elétrico poder ser dividido em várias partes e então somar a impedância de todas estas. O gráfico de Nyquist para estes casos também pode ser visto como a associação dos gráficos de cada parte do circuito. Dois exemplos de circuitos elétricos com associação em série e em paralelo e seus gráficos são apresentados na Figura 12.

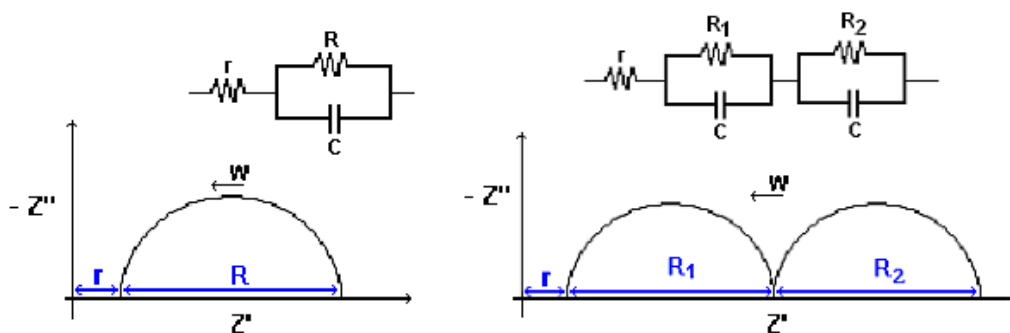


Figura 12. Representação do diagrama de Nyquist para dois casos de circuito RC.

Em medidas reais de sistemas eletroquímicos estes semicírculos não aparecem de maneira clara como na Figura 12. Na maioria das vezes eles estão sobrepostos e o espectro precisa ser analisado em um programa específico para que possam ser obtidos os valores dos elementos que constituem o circuito equivalente.

Quando é feita a análise de sistemas eletroquímicos reais para encontrar seus circuitos equivalentes, é possível notar que o comportamento não corresponde ao de uma capacitância pura, havendo um certo desvio do comportamento.[110] Em resposta a isso surgiu o elemento de fase constante, que possui uma impedância da forma:

$$Z = \frac{Z_0}{(j\omega)^n} \quad (36)$$

Quando n é igual a um, $Z_0 = 1/C$, este elemento se comporta como um capacitor ideal e, quando n igual a zero, $Z_0 = R$, ele se comporta como um resistor. Para a maioria dos eletrólitos sólidos o número n está entre $0,9 < n < 1$, isto é, o comportamento do CPE se assemelha a um capacitor, mas com um certo desvio.[110]

Existem várias explicações físicas para este comportamento do elemento de fase constante. A principal delas é que este comportamento compensa a rugosidade do eletrodo, que modifica a distribuição de carga da dupla camada e, portanto, sua impedância. [110]

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Obtenção do composto $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ pelo método dos precursores poliméricos.

O método compreende uma solução de nitratos, a complexação de cátions metálicos com ácido cítrico, a esterificação dos complexos citratos com a adição de etilenoglicol, e a concentração da solução pelo aquecimento sob agitação [111].

O ácido cítrico quando adicionado à solução de nitratos tem a capacidade de formar quelatos com os íons metálicos. Este processo ocorre quando o ácido perde espécies H^+ e o cátion metálico entra em seu lugar, formando um complexo ácido cítrico-metal. Esta reação está apresentada na Figura 13.

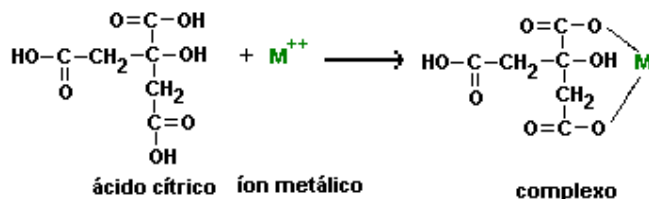


Figura 13. Esquema de reação de quelação dos íons metálicos.[112]

Com a adição do etilenoglicol ocorre a reação de esterificação, apresentada na Figura 14, formando éster e água. Quando a mistura é aquecida, ocorre a reação de polimerização. Na seqüência, o excesso de solvente é evaporado formando-se uma resina sólida. A resina mantém a mesma estequiometria do produto desejado. Este método permite a preparação de precursores homogêneos em um nível molecular e a preparação de multicomponentes metais óxidos com boa homogeneidade [113]. Diversos compostos cerâmicos têm sido sintetizados com sucesso usando este método[114].

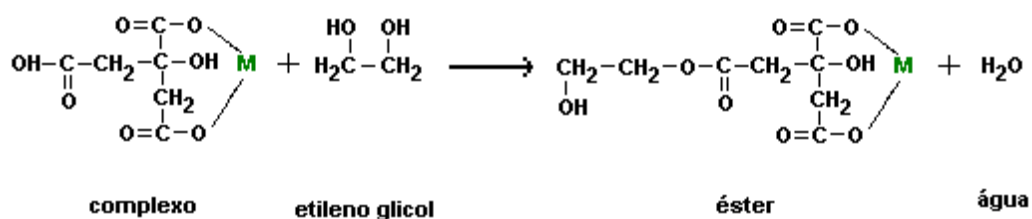


Figura 14. Esquema de reação de esterificação. [112]

De um modo resumido, foi realizado o seguinte procedimento:

Primeiramente, preparam-se duas soluções: uma solução de nitratos dissolvidos em água destilada, mantendo-a em aquecimento a 60 °C sob agitação constante. A segunda solução foi feita de ácido cítrico / etilenoglicol (60/40 % em massa). Esta segunda solução foi adicionada lentamente à primeira solução. Depois disso a temperatura foi aumentada para 110 °C até a formação de uma resina de coloração marrom escura. A resina resultante foi mantida em estufa a 50 °C por 24 horas. A calcinação da resina foi realizada a 400 °C por 6 horas em forno da marca EDG, modelo 3000, utilizando uma taxa de aquecimento 5 °C/min. Devido às reações de queima no processo de calcinação da resina produz-se um pó com estrutura conhecida como “puff”, como apresentado na Figura 15. O “puff” foi moído em gral de ágata por 20 minutos obtendo-se um pó finamente dividido. O pó resultante foi calcinado em cadinho de platina a 1150 °C por 3 horas com taxa de aquecimento de 5 °C /min, para a formação do composto BCY20.

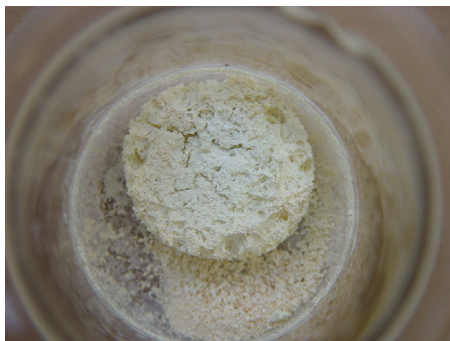


Figura 15. Fotografia do pó resultante do processo de calcinação, a formação do “puff”.

Na Figura 16 está apresentado o diagrama esquemático da síntese do BCY20 pelo método dos precursores poliméricos.

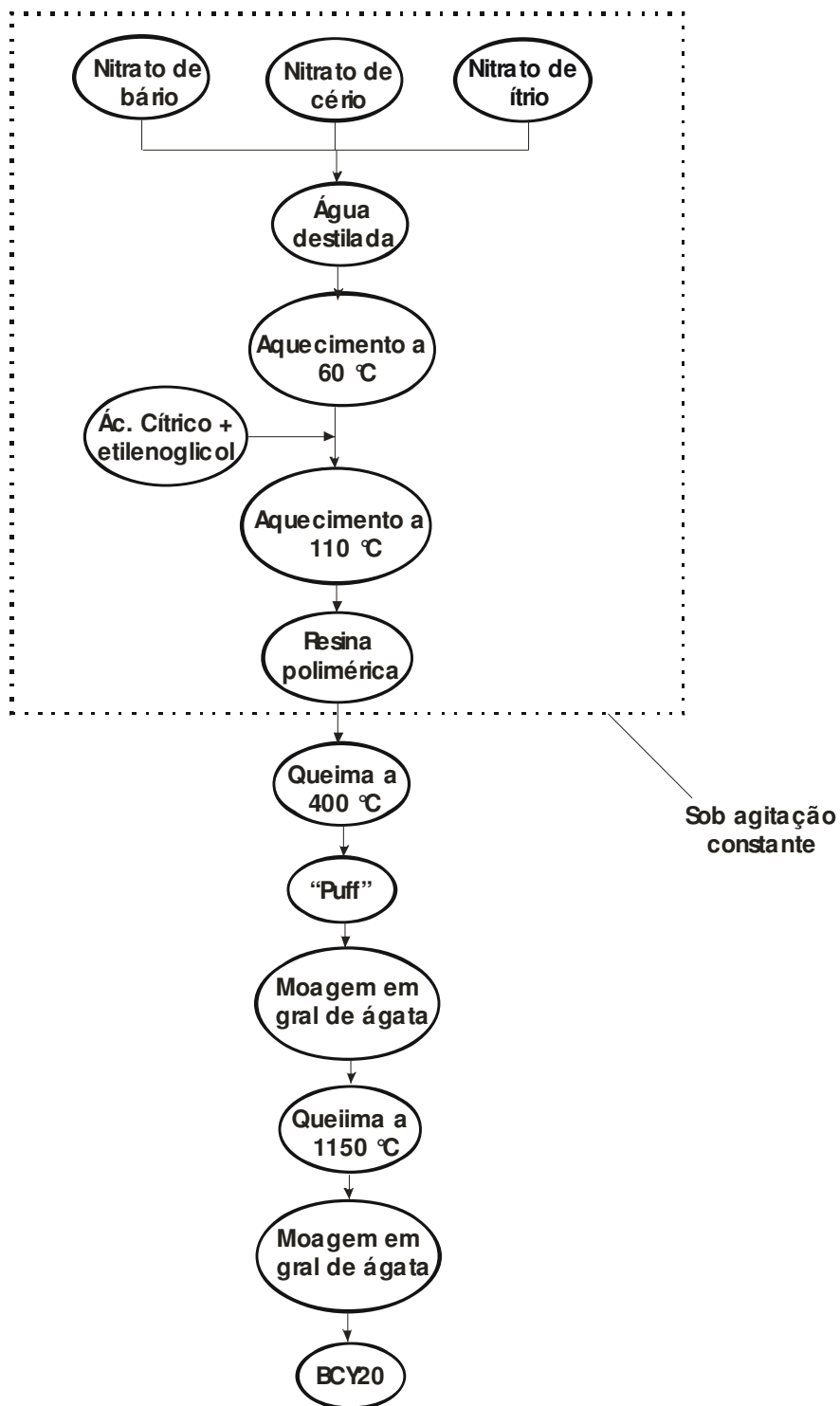


Figura 16. Diagrama esquemático do método dos precursores poliméricos para obtenção do BCY20.

4.2 Sinterização das amostras

O pó de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ foi conformado em amostra cilíndricas através do processo de prensagem uniaxial. Para a prensagem foram utilizados, uma prensa da marca Carver, e um molde, denominado de matriz. O pó foi previamente misturado a uma solução alcoólica de polietilenoglicol (PEG 4000) na proporção de 10% em massa de PEG 4000, com o objetivo de evitar danos físicos às pastilhas no momento da retirada da matriz, que é composta por uma cavidade e um êmbolo. Ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma geométrica da amostra que se deseja obter, no presente caso, cilíndrica. O pó foi colocado dentro do molde e o êmbolo foi pressionado manualmente, pela prensa, contra o pó. A pressão utilizada para a conformação das amostras foi de 390 MPa. Depois que a pressão foi retirada, a amostra foi removida cuidadosamente da cavidade, obtendo-se uma pastilha com diâmetro de 8 mm e uma espessura que varia com a quantidade de material utilizado.

Uma das limitações da prensagem uniaxial é que a pressão não é aplicada de modo uniforme ao longo de toda a massa de pó. Isto pode resultar em gradientes de densidade na amostra, o que pode levar a defeitos em etapas posteriores. O ideal seria, após a prensagem uniaxial, fazer uma prensagem isostática. Neste tipo de prensagem, a pressão sobre o pó ocorre não mais em uma única direção, mas em todas as direções. Na prática, isto é feito colocando-se o pó, ou se for feita primeiramente a prensagem uniaxial, a pastilha, em um molde flexível, geralmente um elastômero. Neste caso, a amostra seria re-prensada isostaticamente, reduzindo os possíveis defeitos. Na prensagem isostática, o molde é colocado em uma câmara (vaso de pressão) contendo geralmente um líquido (normalmente óleo) e a pressão é feita sobre o líquido. A pressão sobre o líquido é integral e uniformemente transmitida ao molde e dele à amostra. Para esta dissertação foi utilizada apenas a prensagem uniaxial.

A amostra resultante do processo de prensagem é chamada comumente de “pastilha” ou “pellet” e está pronta para o processo subsequente de queima. Este é um processo térmico em que a amostra “verde” é submetida para desenvolver

microestrutura e propriedades desejadas. A queima divide-se em três estágios: reações preliminares, sinterização e resfriamento. No processo de sinterização ocorre a remoção de poros entre as partículas iniciais, acompanhada da retração da amostra combinada com crescimento e formação de ligações químicas fortes entre as partículas adjacentes. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial obtida pela substituição de um pó solto tendo superfícies com alta energia (sólido-vapor) por um sólido ligado contendo contornos de grão com energia mais baixa. A sinterização ocorre em geral entre $1/2$ a $2/3$ da temperatura de fusão, o suficiente para causar a difusão atômica ou fluxo viscoso.

De modo a obter uma homogeneidade no processo de sinterização e evitar uma possível contaminação da amostra pelo material refratário do forno, elas eram acondicionadas entre duas pastilhas previamente sinterizadas de mesma composição. As amostras a verde então foram queimadas em um forno Lindberg/Blue em atmosfera de ar utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento conforme diagrama apresentado na Figura 17.

Nesta figura o primeiro patamar, na temperatura de 600°C pelo período de duas horas, é realizado para que o agente aglomerante utilizado para a preparação das amostras, PEG 4000, seja eliminado. O terceiro patamar, em 1200°C por uma hora, é feito para garantir a composição de toda a amostra como BCY20. O último patamar, na temperatura de 1550°C pelo período de 3 horas, é para que a etapa final do processo de sinterização ocorra.

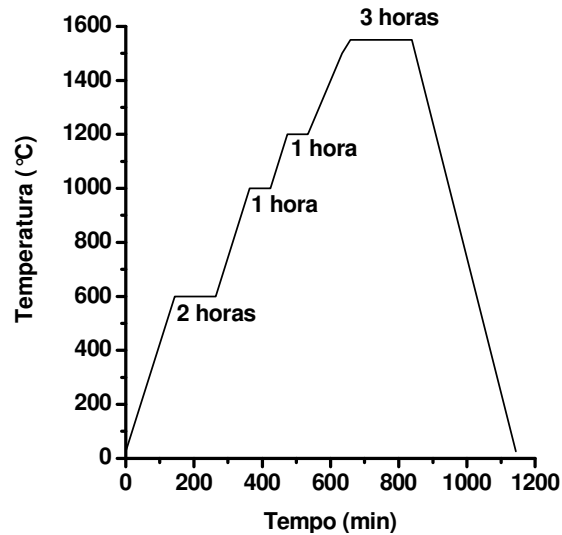


Figura 17. Perfil da taxa de aquecimento/resfriamento utilizada no processo de sinterização das amostras.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

A termogravimetria (TG) é uma técnica que mede a mudança no peso de uma substância em função da temperatura ou do tempo. [115] Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética de processos físico-químicos ocorridos na amostra. Quando a TG é realizada junto com a análise térmica diferencial (DTA), pode-se relacionar a perda de massa com os eventos térmicos que acontecem na amostra durante o experimento. A técnica de DTA mede a diferença de temperatura entre a amostra (cadinho + amostra) e o material de referência (podendo ser utilizado um cadinho vazio) durante a programação de temperatura sob a qual os dois cadinhos estão submetidos.

Quando ocorre algum evento térmico na amostra, a sua temperatura muda em relação à referência, podendo ser maior, no caso de um evento exotérmico, ou menor no caso de um evento endotérmico. Neste caso o gráfico resultante apresenta picos nas

temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos que podem ser relacionados com eventos físicos e/ou químicos.

As análises térmicas foram realizadas em equipamento de Análise Térmica Simultânea (DTA/TG) da marca NETZSCH, modelo STA 409. A amostra foi acondicionada em cadinho de platina/ródio (Pt-Rh). Com exceção das medidas realizadas para as amostras sinterizadas, a atmosfera dentro do forno foi submetida a um fluxo de O₂ e N₂ a 50 mL/min. O tratamento térmico foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de 3°C/min, desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1580°C e resfriamento com a mesma taxa até a temperatura de 100°C.

Para as amostras sinterizadas foi utilizada uma programação de temperatura conforme apresentada na Figura 18. A taxa de aquecimento e resfriamento, para todas as mudanças de temperatura, foi de 5°C/min e a atmosfera foi controlada em N₂ a 50 mL/min. Este ensaio foi realizado nas mesmas temperaturas e atmosfera das medidas de espectroscopia de impedância, para verificar a estabilidade das amostras sob estas condições de operação.

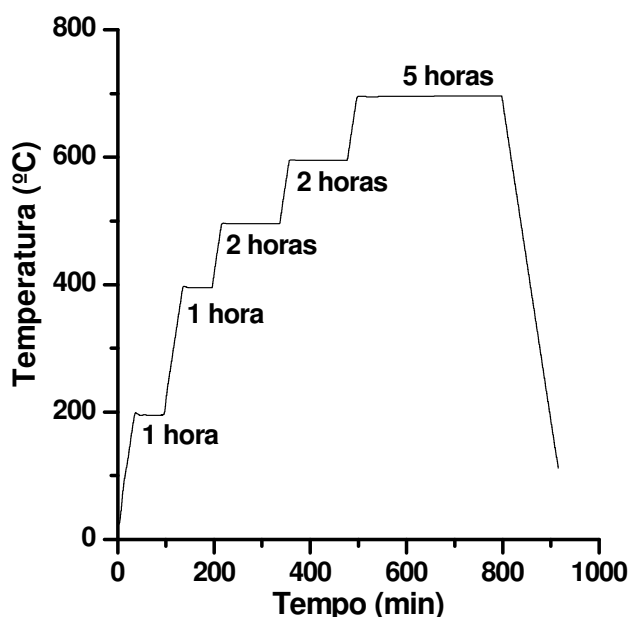


Figura 18. Perfil da programação da taxa de aquecimento/resfriamento para as medidas de DTA para a amostra sinterizada.

4.3.2 Densidade aparente

Este método, também conhecido como densidade de Arquimedes, é utilizado para estimar a densidade aparente de uma amostra. Primeiramente, é obtido o valor da massa da amostra seca (m_s), à temperatura ambiente. Depois é montado o arranjo experimental conforme a fotografia apresentada na Figura 19, para se obter o valor da massa úmida (m_u) da amostra.



Figura 19. Fotografia do arranjo experimental para medida da massa úmida da amostra.

Os cálculos realizados para se estimar a densidade aparente estão apresentados a seguir:

O volume da amostra é dado por:

$$V_a = \frac{m_s - m_u}{d_l} \quad (37)$$

onde d_l é a densidade do líquido utilizado no experimento. A densidade aparente (d_a) é obtida pela relação entre a massa seca e o volume determinado pela equação (28).

$$d_a = \frac{m_s}{V_a} \quad (38)$$

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando uma balança da marca Sartorius, modelo BP 210 S. O líquido utilizado foi o benzeno ao invés de água destilada, normalmente utilizada, pois o BCY20 adsorve água em temperatura ambiente, por essa razão foi escolhido um líquido apolar. A pastilha foi mergulhada em benzeno e sua massa úmida foi medida em função do tempo, por aproximadamente 3 horas. Depois foi determinada a densidade para cada medida e calculada uma média destes valores.

4.3.3 Análise dilatométrica

Esta análise consiste em medir as variações nas dimensões de uma amostra durante uma programação de temperatura. Dentro de um forno, a amostra é colocada entre dois tubos de alumina que exercem uma leve pressão. Todo o conjunto é aquecido e um termopar localizado próximo da amostra, mede a temperatura. Com a variação dimensional da amostra os dois tubos de alumina se movem e um transdutor conectado ao sistema capta estes dados e passa para um computador. Para o caso de alguns compostos, a temperatura de sinterização pode ser estimada. Este valor é designado como o ponto em que a amostra não apresenta mais variações perceptíveis, onde o gráfico gerado é uma reta paralela ao eixo do tempo, eixo das abscissas.

As análises dilatométricas das amostras de BCY20 foram realizadas em um forno da marca Netzch, modelo DIL 402 ES. As amostras foram conformadas em pastilhas de 8 mm de diâmetro sem a utilização do agente aglomerante, com uma pressão de aproximadamente 390 MPa. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico, em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min da temperatura ambiente até 1580 °C e resfriamento até 70 °C.

4.3.4 Difração de raios-X

Esta técnica compreende a incidência de um feixe monocromático de radiação-X sobre uma amostra. Esta radiação interage com os átomos do composto e

como estes são arranjados periodicamente em uma rede, ocorre interferência destrutiva na maioria das direções e em poucas direções ocorrem interferências construtivas. [116] As interferências destrutivas são eliminadas e as construtivas formam um conjunto de linhas que é chamado de difratograma, característico de cada composto devido ao seu arranjo cristalino.

Os raios difratados em direções definidas obedecem a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (39)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos paralelos do cristal e θ é o ângulo de difração, que é igual ao de incidência. Esta técnica permite a identificação da estrutura cristalina.

A largura dos picos de maior intensidade presentes no difratograma de uma amostra permite a determinação do tamanho médio do cristalito deste composto. Este valor pode ser calculado a partir da equação de Scherrer [116]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (40)$$

onde D é o tamanho do cristalito em nanômetros, λ é o comprimento de onda da radiação-X, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade, corrigida para radianos e θ é o ângulo de difração do pico de maior intensidade.

O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, com lâmpada de Cu com radiação $K\alpha$ e radiação com comprimento de onda de 1,54 Å. Os difratogramas de raios-X foram obtidos com uma varredura de ângulos de difração (2θ) na faixa de 15° até 90°, tensão de 40V e corrente de 40 mA.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Esta análise consiste em obter imagens de amostras em escala micrométrica. Com estas imagens é possível observar características físicas superficiais que não podem ser vistas a olho nu e nem em microscópios óticos.

As amostras foram analisadas em um equipamento da marca Phillips, modelo XL30. As imagens da fratura e da camada de platina foram obtidas a partir de uma amostra sinterizada e fraturada. A única amostra que recebeu um tratamento prévio, para uma melhor imagem, foi a amostra do pó de BCY20 calcinado a 1150°C por 3 horas. Primeiramente esta amostra foi misturada com um pouco de acetona e depositada sobre um pedaço de vidro, depois foi metalizada com ouro.

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X - XPS

Esta análise é feita irradiando uma amostra sólida com raios-X monoenergéticos em uma atmosfera de vácuo e analisando a energia cinética dos elétrons que são emitidos. Os fótons irradiados têm uma força de penetração limitada em um sólido, na ordem de 1-10 nanômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície da amostra, causando emissão de elétrons por efeito fotoelétrico e estes são detectados por um espectrômetro eletrônico. O espectro obtido é representado como um gráfico do número de elétrons detectados pelo intervalo de energia versus sua energia cinética. [117]

Cada elemento químico possui um conjunto único de energias de ligação e com isso um espectro característico. Assim, o espectro de um composto com vários elementos é aproximadamente a soma dos picos individuais de cada um dos elementos constituintes.

Os dados obtidos por esta análise podem fornecer informações sobre os elementos constituintes de um composto, estados de oxidação destes elementos e também a concentração semi-quantitativa dos elementos na superfície.

O equipamento utilizado para estas medidas é da marca VG Microtech modelo Multilab ESCA 3000. Para as análises de XPS (do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy) as amostras foram conformadas em pastilhas de 13 mm de diâmetro. A primeira medida foi realizada em uma faixa de varredura de 0-1100 eV, sem nenhum tratamento prévio da superfície da amostra. Foi realizada também uma varredura na região das linhas do cério. Após as primeiras medidas foi realizado um tratamento superficial fazendo um desbaste com feixe de íons argônio por aproximadamente 10 minutos. Após a limpeza superficial também foi realizada uma análise geral e uma análise na faixa de energia do cério e do oxigênio.

4.3.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

Para as análises de EIS, as amostras foram preparadas conforme descrito na seqüência. Ambas as faces da pastilha sinterizada foram pintadas, utilizando-se de um pincel pequeno e pasta de platina feita com um pó condutor da marca Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., código TR-7902, e solvente, TMS-1, da mesma marca. Para garantir uma boa aderência da camada de platina obtida pelo processo de pintura a mão, as pastilhas foram calcinadas por 1 hora a 1000 °C. As pastilhas foram então colocadas dentro de um compartimento para medidas em altas temperaturas, detalhado a seguir:

O sistema de medidas para altas temperaturas é composto dos seguintes elementos, os quais estão rotulados na Figura 20: tubo cerâmico principal (1), compartimento para amostra de eletrólito sólido (2), fio de platina (3), tubo cerâmico secundário (4), tubo cerâmico extra (5) e par de molas de aço (6). A amostra de BCY20 foi inserida na posição 2 na Figura 20. Os contatos elétricos externos foram feitos utilizando-se fio de platina (3) através de um tubo cerâmico (4), permitindo o contato elétrico entre o eletrólito sólido e o equipamento de medidas elétricas (um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância). O bom contato entre o fio de platina e o eletrólito sólido foi obtido pressionando-se mecanicamente, com utilização de molas (6) suportadas no tubo cerâmico extra (5), o tubo cerâmico número 4 que

contém os fios de platina transpassados. As extremidades do tubo número 4 (direcionadas para o interior do forno) contêm fio de platina em forma de espiral, que mantém o contato elétrico sobre as camadas de platina previamente depositadas sobre ambas faces do eletrólito.

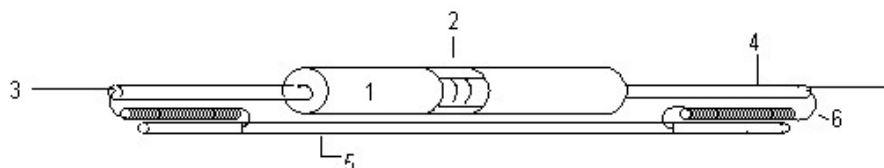


Figura 20. Desenho esquemático do arranjo do sistema para as medidas elétricas.

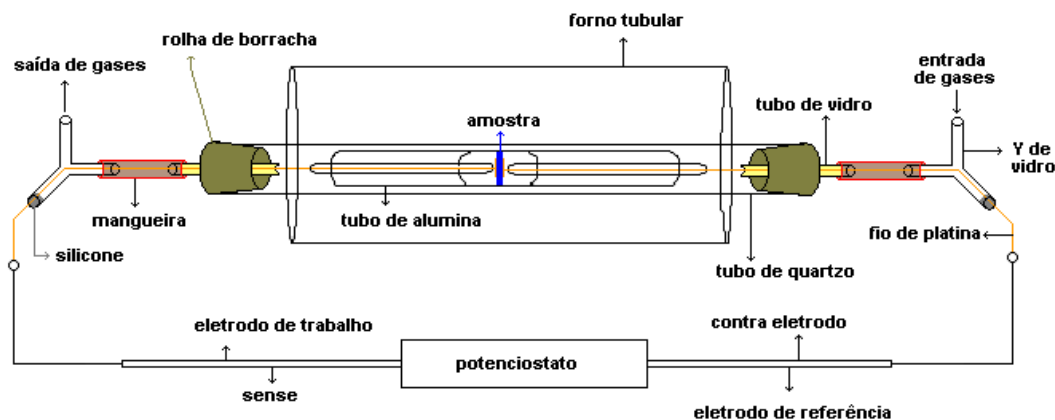


Figura 21. Desenho do arranjo experimental utilizado para realização das medidas de EIS.

Todo o conjunto apresentado na Figura 20 foi mantido dentro de um tubo de quartzo, fechado em ambas extremidades com rolha de borracha, as quais possuem um orifício com um pequeno tubo de vidro que é o caminho para a passagem do fio de platina. Todo este conjunto era colocado dentro de um forno tubular como apresentado na Figura 21.

O pequeno vidro que sai da rolha de borracha é ligado a um vidro em forma de Y por meio de uma mangueira de borracha. O tubo em Y foi vedado com silicone na extremidade para evitar vazamento de gases. A outra extremidade do tubo em Y é conectada, também por meio de uma mangueira de borracha, a um “trap” com água,

para confirmar o fluxo de saída do gás. A Figura 22 mostra as conexões no tubo de vidro em forma de Y.

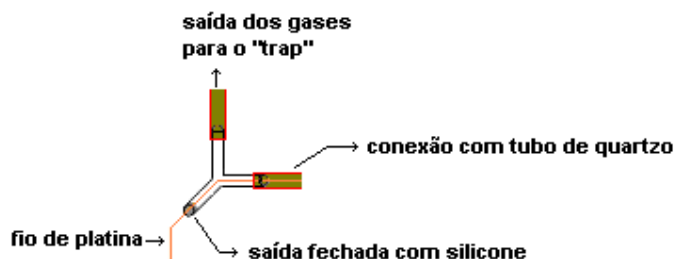


Figura 22. Desenho esquemático das conexões do “Y” de vidro.

As medidas de EIS foram realizadas em diferentes temperaturas, na faixa entre 400 °C a 700 °C, todas em atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado um forno da marca MAITEC, modelo FT 1200. O forno foi mantido na temperatura da medida por 24 horas. Antes de cada medida, foi passado um fluxo de nitrogênio por 2 horas.

Para as medidas de impedância foram utilizadas frequências na faixa entre 1 MHz a 10 mHz, com uma amplitude de 10 mV. O equipamento empregado para as medidas de EIS foi um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research, modelo Parstat 2263.

Um dos cabos de conexão entre o equipamento e a amostra é coaxial, e este mesmo cabo é aterrado no próprio equipamento. Esta montagem é feita para diminuir a indutância criada pelos cabos de conexão. Entre cada medida a amostra ficou em curto-circuito por cerca de 20 minutos para que os potenciais eletroquímicos das duas interfaces fossem igualados e, assim, não deve haver uma diferença de potencial antes da próxima medida.

Os resultados de EIS foram analisados utilizando o programa ZView[®]. A análise dos resultados utilizando este programa permite a obtenção do circuito equivalente e os valores dos componentes que o constituem.

Com esta análise é possível obter o valor da resistência intragranular do eletrólito e com este valor, determinar a condutividade do eletrólito sólido levando em

conta suas dimensões. A condutividade da amostra foi obtida a partir das seguintes relações:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (41)$$

onde R é a resistência, ρ é a resistividade, l é a espessura da amostra, e S a área da seção transversal da amostra. A condutividade é obtida pelo inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{l}{RS} \quad (42)$$

onde σ possui unidades de S.cm^{-1} (Siemens por centímetro).

Outro valor que pode ser calculado a partir da condutividade e da temperatura é a energia de ativação, isto é, a energia necessária para o transporte da espécie condutora no material, neste caso a espécie H^+ . Esta energia é obtida a partir de um gráfico regido por uma equação tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (43)$$

onde σ é a condutividade, σ_0 é uma constante, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O valor da energia de ativação é obtido a partir do valor do coeficiente angular do gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de cerato de bário dopado com ítria

5.1.1 Análise térmica

Na Figura 23 está apresentada a curva de TG-DTA realizada para a resina polimérica. O gráfico apresenta um pico endotérmico em torno de 220°C e outros dois picos exotérmicos nas temperaturas de aproximadamente 300°C e 390°C. Os eventos endotérmicos observados na Figura 23, abaixo de 250°C, estão relacionados à desidratação e evaporação de água da amostra, mesmo tendo sido armazenada em estufa previamente [118]. Os picos observados na faixa de temperatura entre 250-600°C, podem ser relacionados com a queima de materiais inorgânicos, a oxidação de materiais orgânicos combinados com os íons metálicos, o ácido cítrico e etilenoglicol e, reações de cristalização, como a formação de BaCO₃, CeO₂ e Y₂O₃. [72,118,119,120]

Alguns autores [119,121], também usando o método dos precursores poliméricos para preparar outros compostos cerâmicos, tem atribuído a esses eventos exotérmicos obtidos nessa faixa de temperatura, de 250°C–600°C, como estando relacionados majoritariamente à liberação de CO, CO₂, água e de compostos a base de nitrogênio, tal como o NO₂. Na curva de TG, a perda de massa está em acordo com os eventos térmicos observados na curva de DTA. A curva de TG da resina apresenta uma perda total de massa de 94,2 % até 600 °C. Até 250 °C ocorre uma perda de massa de 25,3% e a maior parte da perda de massa (68,45 %) ocorre na faixa de temperatura entre 250 °C e 400 °C e após essa temperatura a perda de massa é desprezível (apenas 0,45 %). A decomposição térmica da resina resultou num pó fino com uma coloração amarela, característica de compostos a base de Ce⁴⁺.

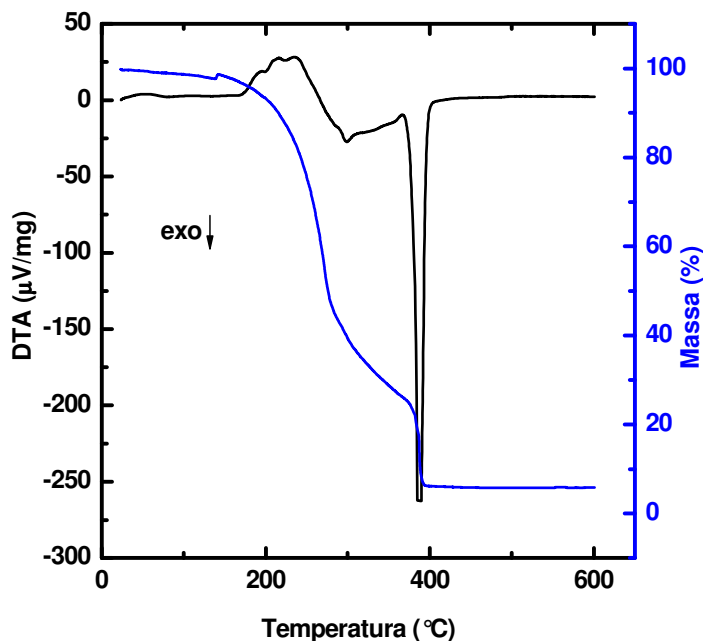


Figura 23. Curva de TG/DTA da resina polimérica.

Na Figura 24 está apresentado o resultado de TG/DTA do precursor polimérico calcinado a 400°C por 6 horas. A perda total de massa até 1200 °C foi de 12,78 % e corresponde quase que exclusivamente à liberação de CO₂ devido a decomposição do BaCO₃ em BaO. A perda de massa teórica de CO₂ é de 12,3 %.

Os picos endotérmicos na curva de DTA em 55°C e 113°C podem ser atribuídos à eliminação da água e de alguma matéria orgânica residual ainda presente na amostra. A decomposição do BaCO₃ é acompanhada por um processo endotérmico na curva de DTA que se inicia próximo de 800 °C. Este pico também pode estar relacionado com uma transição de fase do carbonato de bário de uma estrutura cristalina ortorrômbica para trigonal [74]. Os eventos térmicos subsequentes na faixa de temperatura entre 900 °C e 1175 °C estão relacionados à formação do composto BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9} a partir da reação entre óxido de bário formado (ou carbonato de bário com a eliminação de CO₂), óxido de cério e óxido de ítrio.

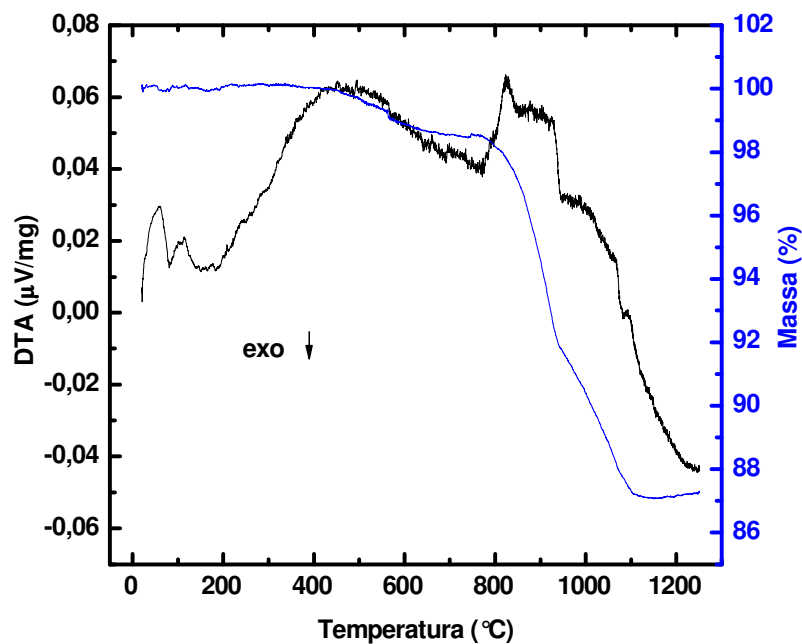


Figura 24. Curva de análise térmica para o pó calcinado em 400°C por 6 horas.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A Figura 25 apresenta uma micrografia do pó de BCY20 após a calcinação em 1150°C por 3 horas. Podem ser observadas a presença de aglomerados e uma distribuição homogênea destes.

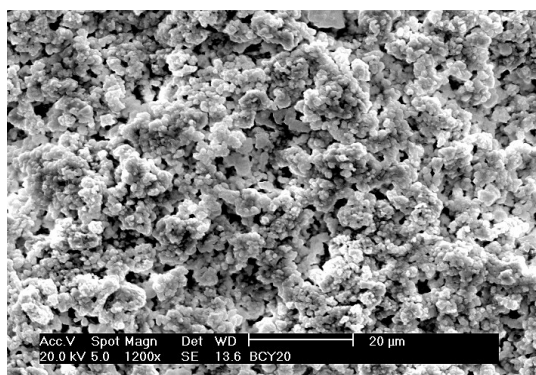


Figura 25. Micrografia do pó de BCY20 obtida por microscopia eletrônica de varredura.

5.1.3 Difração de raios-X

Na Figura 26 está apresentado o difratograma do pó de BCY20 após a calcinação em 1150°C por 3 horas. Os principais picos característicos presentes neste gráfico na faixa de ângulos 2θ entre 20° e 90° são mostrados em função das distâncias interplanares d : 3,117 (28,62°), 2,194 (41,07°), 1,791 (50,91°), 1,559 (59,26°), 1,387 (67,44°) e 1,174 (82°).

O resultado do difratograma da Figura 26 foi superposto com fichas padrão de BCY10 – cerato de bário dopado com ítrio 10 % em mol – ficha padrão de difração número 81-1386 do ICDD, indicado pelos pontos vermelhos. Este resultado indica, dentro dos limites de detecção da técnica de medida, que os óxidos (BaO, CeO₂ e Y₂O₃) reagiram e formaram apenas a fase romboédrica.[90]

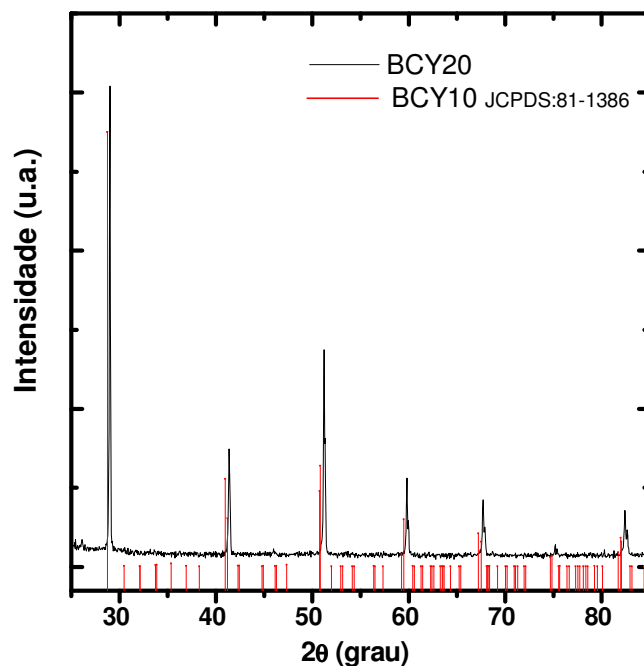


Figura 26. Difratograma de raios-X do pó calcinado em 1150°C por 3 horas.

5.2 Caracterização do eletrólito sólido

5.2.1 Dilatometria

Na Figura 27 está apresentado o resultado da medida de dilatometria da amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos. A temperatura de densificação máxima é obtida em 1410 °C, a partir desta temperatura a amostra não apresenta mais variação na retração. O total de retração apresentado pela amostra foi de 12,56% do tamanho inicial. Em princípio, a temperatura de 1410 °C foi utilizada como temperatura para sinterização da amostra, entretanto, a sinterização não ocorria nesta temperatura. Devido a este fato, foram feitos testes em diversas temperaturas, chegando ao valor utilizado de 1550 °C, por um tempo de três horas, como temperatura de sinterização da amostra.

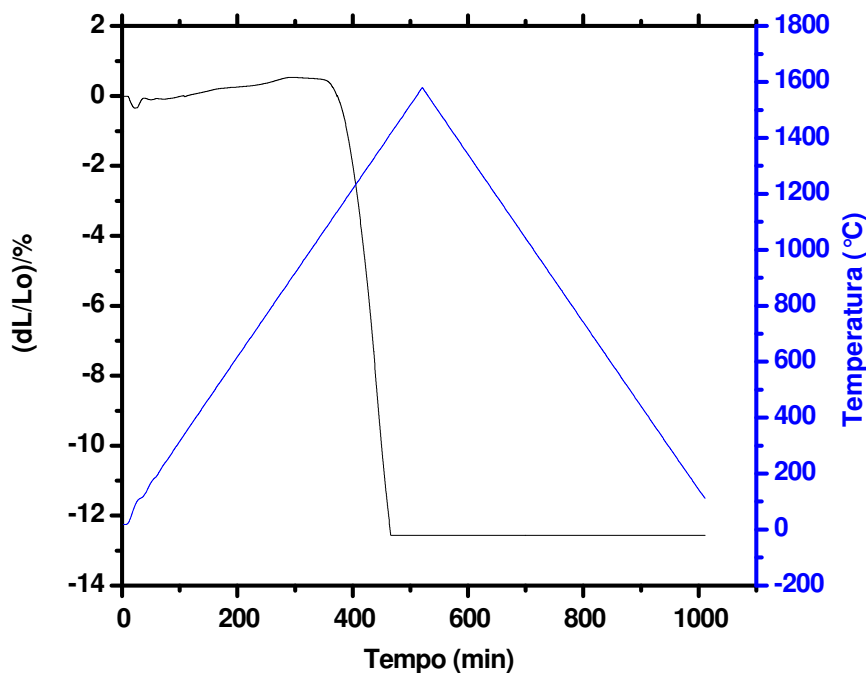


Figura 27. Curva de dilatometria da amostra de BCY20 produzida pelo método dos precursores poliméricos.

5.2.2 Densidade aparente

Uma das propriedades mais importantes de um eletrólito sólido em uma célula a combustível de óxido sólido é a densidade, isto é, o eletrólito deve ser denso o suficiente para impedir a passagem de gases através dele. Para atingir esta propriedade, o material cerâmico deve ser tratado termicamente de modo que ocorra um processo de sinterização, o qual é caracterizado pela formação de grãos e contornos de grãos e a formação mínima de poros abertos. Os dados de densidade aparente são comparados com dados de densidade teórica (determinado a partir de dados de difração, que leva em conta o empacotamento dos átomos em sua estrutura cristalina). O valor obtido para a densidade aparente da amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 horas foi de 6,102 g/cm³, que corresponde a 95,6% da densidade teórica (6,386g/cm³).

Com valores acima de 95% a amostra não apresenta poros que permitam a penetração do gás e podem ser consideradas densas.[122] Com isto, este resultado mostra que a amostra produzida através do método químico de Pechini adaptado atende a um dos requisitos para ser utilizada como um eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, alta densificação e microestrutura homogênea.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na Figura 28 é mostrada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1550 °C por 3 horas. A sinterização da amostra é confirmada com o aparecimento de grãos e contornos de grãos. Na imagem observa-se que a amostra é densa e não apresenta poros significantes na superfície, corroborando com os resultados de densidade aparente. Observa-se também que a amostra apresenta grãos de tamanhos irregulares, variando principalmente entre 5 a 10 micrometros.

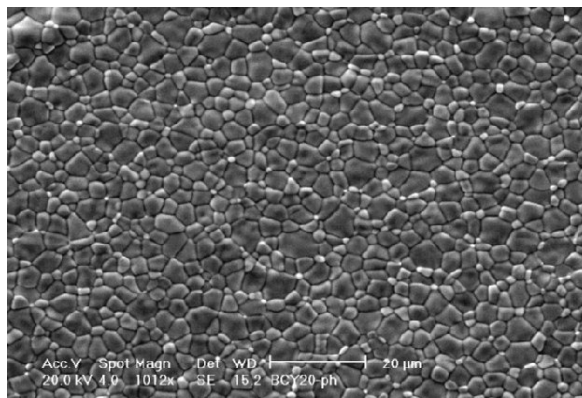


Figura 28. Micrografia da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas.

Na Figura 29 é mostrada a micrografia da superfície de fratura da amostra utilizada nas medidas elétricas. Observa-se que a fratura é preferencialmente intergranular e que há poucos poros, os quais possuem uma localização preferencial nos contornos de grãos e que não há poros passantes, isto é, que atravessam o eletrólito sólido de uma face à outra. A presença de poros passantes em uma amostra impossibilita a utilização como eletrólito sólido, uma vez que uma das principais propriedades é a da separação dos gases reagentes.

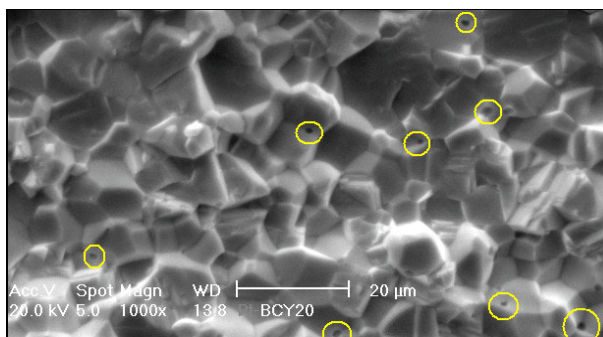


Figura 29. Micrografia de uma região de fratura da amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 h.

Sobre a área da micrografia apresentada na Figura 28, foi realizada uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDS), um acessório do MEV, para determinar o conteúdo dos elementos Ba, Ce e Y. Os resultados estão apresentados na Figura 30. Este espectro é apenas de quantificação dos elementos e não a composição da amostra

em si. Por este fator as linhas referentes ao oxigênio e carbono não aparecem neste espectro.

As linhas apresentadas no espectro de EDS são características dos compostos presentes na amostra. Os resultados da análise semi-quantitativa de EDS estão apresentados na Tabela 1. Levando-se em conta a imprecisão da medida, pode-se concluir que os resultados estão em bom acordo com as quantidades nominais do conteúdo dos cátions: Ba = 50 % at.; Ce = 40 % at. e Y = 10 % at.

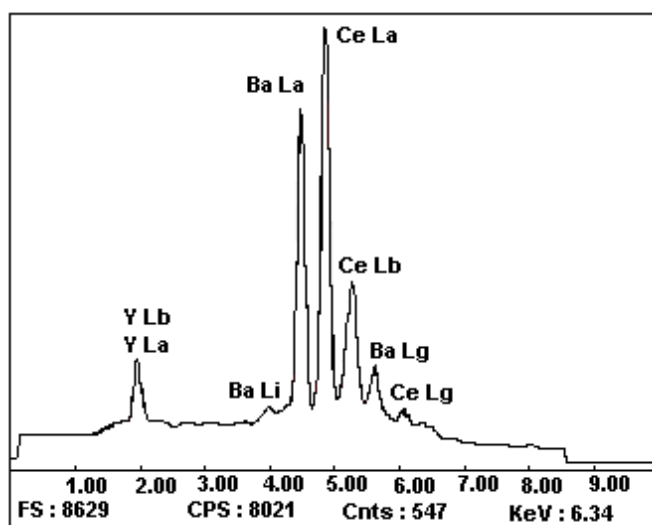


Figura 30. Espectro de EDS da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas para os elementos Ba, Ce e Y. O pico de oxigênio foi retirado propositalmente para o cálculo das porcentagens.

Elemento	% atômica	% nominal
Ba	50,7	50
Ce	37,7	40
Y	11,6	10
Total	100	100

Tabela 1. Análise semi-quantitativa da amostra de BCY20 sinterizada a 1550°C por 3 horas.

5.2.4 Difração de raios-X

Na Figura 31 está apresentado o difratograma da amostra de BCY20 sinterizado a 1550°C por 3 horas. Igualmente ao obtido para o pó de BCY20 (Figura

26), os principais picos observados na faixa de ângulos 2θ estudada, entre 20° e 90° , são mostrados em função das distâncias interplanares d : 3,104 ($28,74^\circ$); 2,184 ($41,29^\circ$); 1,787 ($51,06^\circ$); 1,549 ($59,6^\circ$); 1,384 ($67,6^\circ$); 1,170 ($82,33^\circ$).

O resultado do difratograma da Figura 31 foi superposto com fichas padrão de BCY10 – cerato de bário dopado com ítria 10 % em mol – ficha padrão de difração número 81-1386 do ICDD. Tem sido relatado na literatura que a estrutura de cristalização da cerâmica com estequiometria $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) depende da composição [123]. O composto cerato de bário dopado com ítria cristaliza em estruturas do tipo perovskita, tendo a estrutura ortorrômbica para $x \leq 0,1$ e para valores de $x \geq 0,15$ possui a estrutura romboédrica. [90]

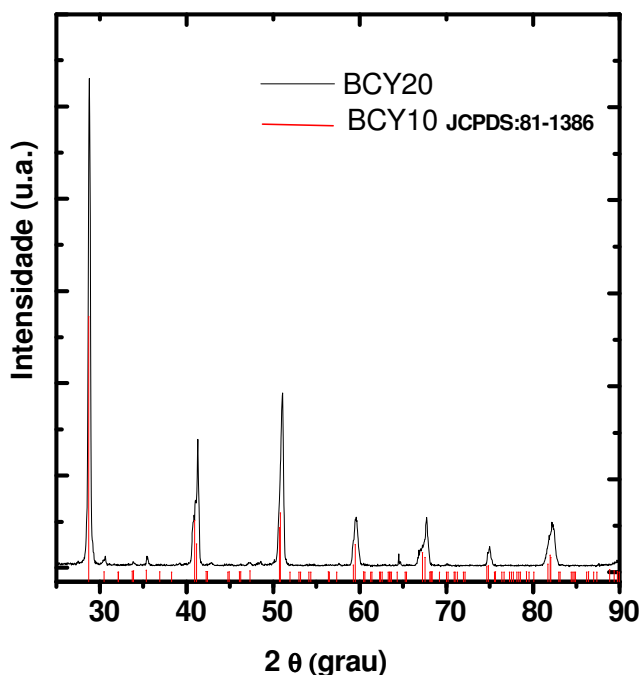


Figura 31. Difratograma de raios-X do BCY20 sinterizado a 1550°C por 3 horas.

5.2.5 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X - XPS

A composição química superficial do composto $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY20) foi investigada pela técnica de espectroscopia de fotoemissão de raios-X.

O espectro resultante, mostrado na Figura 32, é um gráfico do número de elétrons detectados (eixo-Y, ordenada) versus a energia de ligação destes elétrons (eixo-X, abscissa). Cada elemento presente no composto analisado produz um conjunto único de picos com valores de energia de ligação característicos. Estes picos permitem identificar diretamente cada elemento existente dentro ou na superfície do cerato de bário dopado com ítria.

Na Figura 32 estão apresentados os espectros de XPS do BCY20 sinterizado a 1550°C por 3 horas em atmosfera de ar. Nesta figura são apresentados dois espectros: o espectro identificado pela letra “a” foi obtido da superfície da amostra sem nenhum tratamento superficial prévio; o espectro indicado pela letra “b” foi obtido da superfície da amostra após tratamento superficial dentro da câmara de medidas do XPS realizando um desbaste (limpeza) superficial com um feixe de íons argônio por 10 minutos. Nos espectros da Figura 32 são observados os picos referentes aos componentes da amostra: bário, cério, ítrio e oxigênio.

No caso do espectro realizado sem limpeza prévia, Figura 32a, também é observado um pico referente ao elemento carbono (C_{1s} , 284,5 eV). Esta contaminação pode estar relacionada com a presença de CO e CO₂ do ambiente, depositado sobre a superfície da amostra. Quando a limpeza é realizada, o pico referente ao elemento carbono deixa de ser evidente, indicando que a contaminação é apenas superficial.

As linhas 3d do elemento bário exibem dois picos proeminentes, um em 780,57 eV e outro em 795,41 eV. Essas linhas representam as linhas $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente, com uma separação de 14,84 eV. Os orbitais $d_{5/2}$ e $d_{3/2}$ surgem da divisão do orbital “d” devido ao processo de ionização. A divisão que ocorre nestes orbitais deve-se a um acoplamento entre o momento angular e o spin, conhecido como acoplamento spin-orbita. Para o caso do orbital d, onde o momento angular é igual a 2, isto é, $l=2$, e o spin pode ser $\pm 1/2$, o orbital se divide em $d_{5/2}$ e $d_{3/2}$. O único orbital que não sofre uma divisão é o orbital s, pois seu momento angular é nulo. Para o caso do elemento ítrio, a energia de ligação é de 157,43 para a linha $Y3d_{5/2}$.

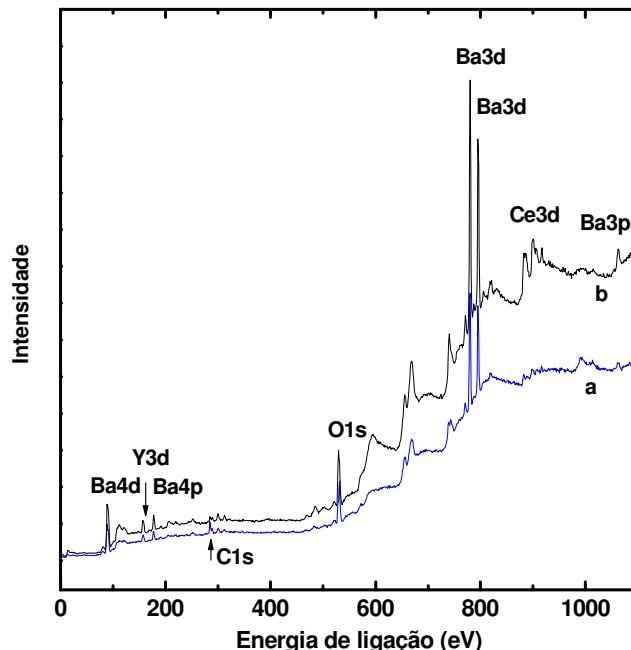


Figura 32. Espectro de XPS do BCY20. a) “como preparado” e b) após limpeza por 10 minutos com íons argônio.

Para o elemento cério, foi realizada uma varredura na região deste elemento, entre 867 eV e 927 eV, antes e após a limpeza com íons argônio. Os resultados estão apresentados na Figura 33. Observa-se que, após a limpeza, Figura 33b, os picos relacionados à energia de ligação do cério são mais bem definidos, principalmente a região das linhas Ce $3d_{3/2}$. A energia de ligação da linha Ce $3d_{5/2}$ (882,43 eV) é igual para o composto CeO_2 [124,125], indicando a presença de cério no estado de oxidação 4+. Outro fato que reforça a hipótese da presença de Ce^{4+} é que, de acordo com alguns trabalhos teóricos [125], as linhas com energia de ligação em aproximadamente 882,62 eV e 901,27 eV não são encontradas no estado inicial do Ce_2O_3 . No entanto a presença de Ce no estado de oxidação 3+ não é descartada.

O resultado obtido para a região do cério é corroborado pelos resultados obtidos para a região do oxigênio, linha O_{1s} , que exibe duas formas de oxigênio após a limpeza com íons argônio (ver Figura 34). O pico em 529,15 eV pode ser atribuído ao O^{2-} ligado ao cério com valência 4+. A presença do segundo pico de oxigênio em 531,32 eV poderia estar indicando uma redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Alguns autores relacionam este segundo pico com a presença de Ce^{3+} na superfície da amostra.[126]

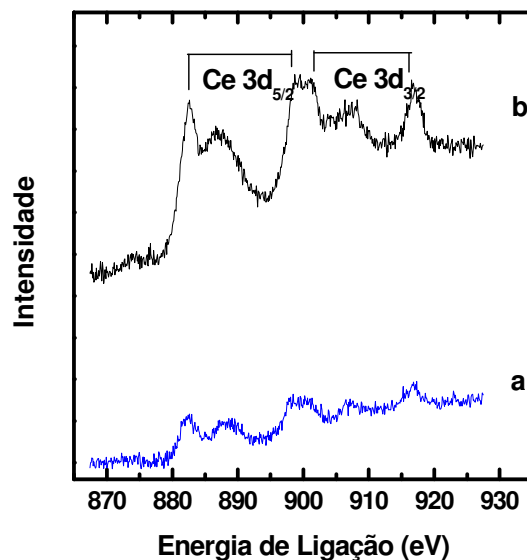


Figura 33. Espectro de XPS da região do elemento cério. a) “como preparado”; b) após limpeza com íons argônio por 10 minutos.

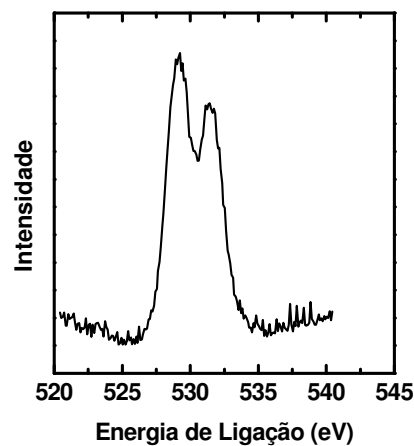


Figura 34. Espectro de XPS da região do oxigênio após limpeza da amostra de BCY20 com íons argônio por 10 minutos.

5.3 Medidas elétricas do cerato de bário dopado com ítria

5.3.1 Preparação das amostras

Ambas as faces das amostras de BCY20 foram pintadas com pasta de platina. Na Figura 35a está apresentada uma micrografia da superfície da camada de platina

depositada sobre a amostra de BCY20. Pela imagem pode ser observada a porosidade desta camada. Na Figura 35b é apresentada uma micrografia da seção transversal, evidenciando a camada de platina previamente depositada sobre a superfície da amostra. A espessura da camada é de aproximadamente 5 μm .

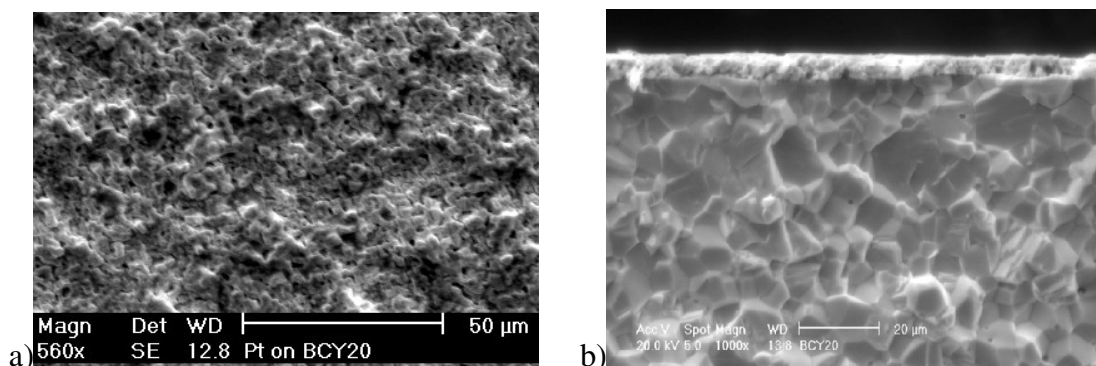


Figura 35. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura. (a) Camada de platina depositada na superfície da amostra de BCY20; (b) Micrografia da seção transversal evidenciando a camada de platina depositada na superfície da amostra.

5.3.2 Estabilidade térmica

Como as medidas eletroquímicas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio nas temperaturas de 400 °C a 700 °C, em intervalos a cada 50 °C, foi realizado um ensaio de análise térmica com a amostra sinterizada nas mesmas condições de temperatura e tempo, para avaliar a estabilidade térmica. Os resultados estão apresentados na Figura 36. A curva em azul representa o perfil da variação da temperatura em função do tempo.

Pode ser observado que nas regiões onde a temperatura permanece constante não há a presença de eventos térmicos, mostrando que a amostra é estável nestas condições. Os eventos endotérmicos que aparecem na curva da Figura 36 representam apenas a absorção de calor da amostra para mudança de temperatura.

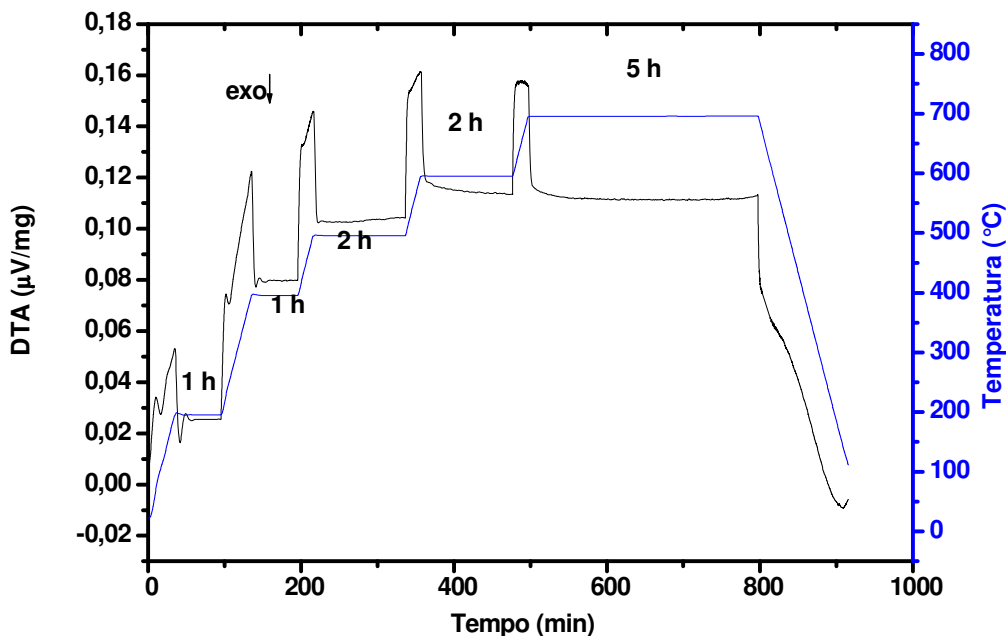


Figura 36. Curva de análise térmica em atmosfera de nitrogênio de uma amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 horas.

5.3.3 Influência da amplitude do sinal de perturbação

Antes de serem realizadas as medidas eletroquímicas para a determinação da condutividade do eletrólito sólido, foi realizado um estudo da influência da amplitude do sinal da tensão aplicada sobre a resposta do sistema. Para medidas elétricas em cerâmicas, em geral, utiliza-se uma amplitude na faixa entre 50 mV a 200 mV. Entretanto, ao invés de ser escolhido diretamente um valor de amplitude, foi feito um estudo para definir a amplitude a ser utilizada nas medidas de impedância. Assim, foram realizadas medidas para 7 amplitudes diferentes, na faixa entre 5 mV e 100 mV, na temperatura de operação de 700 °C, para uma faixa de frequência entre 1 MHz a 10 mHz. Porém, como o parâmetro que interessa é o valor da resistência obtida no ponto onde a parte imaginária é igual a zero, região de alta frequência do gráfico de impedância, foi analisada a variação dessa resistência em função da amplitude do sinal senoidal de tensão aplicado. Os resultados estão apresentados na Figura 37. Observe-se que praticamente não há variação do valor da resistência, indicando que o sistema

está dentro do regime linear. Como já foi dito, dentro da região linear a impedância não varia com a amplitude, apenas com a frequência.

A região de baixas frequências revela informações sobre os fenômenos de eletrodo, os quais não são objeto desta dissertação, mas, para a cerâmica em estudo já mostra que há algum fenômeno que precisaria ser investigado uma vez que a amplitude do sinal de perturbação afeta o valor da resistência para esta faixa de frequência, como pode ser observado na Figura 38.

Com base nos resultados obtidos pela Figura 37, a amplitude escolhida para ser aplicada no sistema Pt/BCY20/Pt foi de 10 mV, pelo fato de que causa uma menor perturbação no sistema eletroquímico.

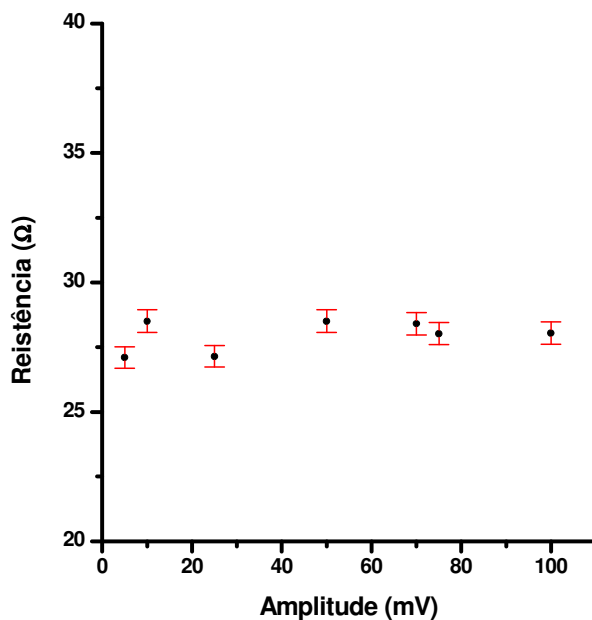


Figura 37. Gráfico da variação do valor da resistência para quando a parte imaginária é igual a zero.

(Barra de erro de $\pm 1,53\%$)

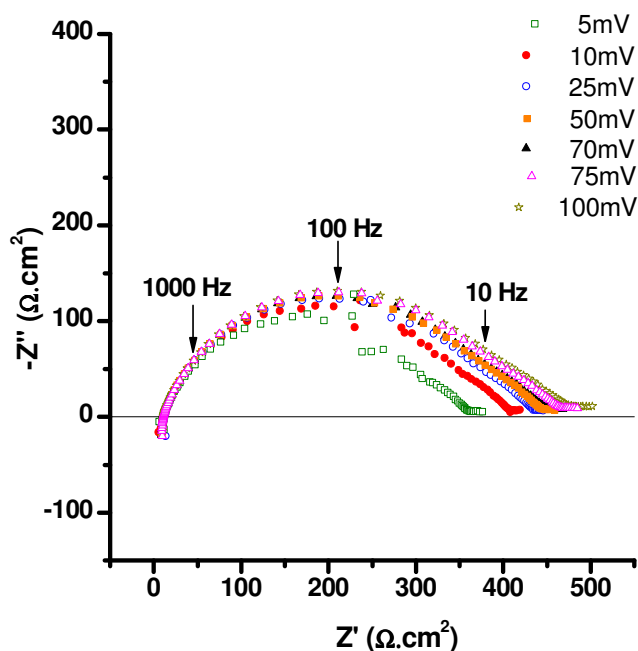


Figura 38. Espectro de impedância para diferentes amplitudes do sinal de perturbação obtido para amostras de BCY20 em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 700°C.

5.3.4 Medidas eletroquímicas

Primeiramente foram realizados alguns estudos de reprodutibilidade das medidas de impedância em altas temperaturas. Na Figura 39 está apresentado o espectro de impedância na representação tipo Nyquist obtido para o eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítria, em atmosfera de nitrogênio e temperatura de 700°C. As medidas de impedância foram realizadas na faixa de frequência entre 1 MHz a 10 mHz. O eixo das abscissas dos diagramas de Nyquist representa a parte real da impedância e o eixo das ordenadas, a parte imaginária. Os dados de alta frequência correspondem aos pontos do lado esquerdo e os de baixa frequência aos do lado direito nos diagramas de Nyquist.

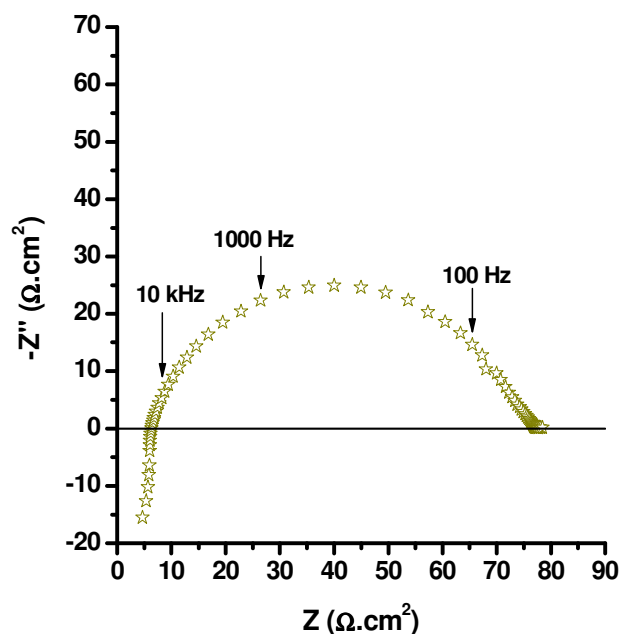


Figura 39. Espectro de impedância eletroquímica do eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítria obtido a 700 °C em atmosfera inerte de nitrogênio.

Na Figura 40 está apresentado o resultado de impedância para 3 medidas realizadas nas mesmas condições, sendo que entre uma medida e outra, a célula era curto-circuitada para que o sistema voltasse às condições iniciais. Pode-se observar pela Figura 40, considerando os erros experimentais, que para altas frequências a curva corta o eixo real praticamente sempre no mesmo ponto. O valor médio obtido para as quatro medidas foi de $15,83 \text{ Ohm} \pm 0,04 \text{ Ohm}$, o que corresponde a um erro menor do que 1%. O valor de impedância para quando a parte imaginária é igual a zero, corresponde à impedância do eletrólito sólido em estudo. O resultado é uma indicação de que há uma boa reprodutibilidade dos resultados sob as condições experimentais realizadas. Também pode ser observado que há um efeito indutivo, região em altas frequências que aparece abaixo do eixo real do gráfico, que foi atribuído a um artefato da medida, possivelmente relacionado aos cabos de conexão elétrica utilizados para a realização das medidas de impedância.

A resistividade obtida a altas frequências corresponde à resistividade intrínseca da cerâmica e obviamente não deveria mudar, a menos que mudasse a

concentração de defeitos intrínseca, o que, em princípio, não deveria ocorrer nas condições experimentais aqui apresentadas.

A resistividade obtida para baixas frequências, lado direito da Figura 40, corresponde a fenômenos do eletrodo, isto é, a fenômenos relacionados às reações na superfície da cerâmica em estudo. Isto deveria justificar o erro maior observado para a região de baixas frequências.

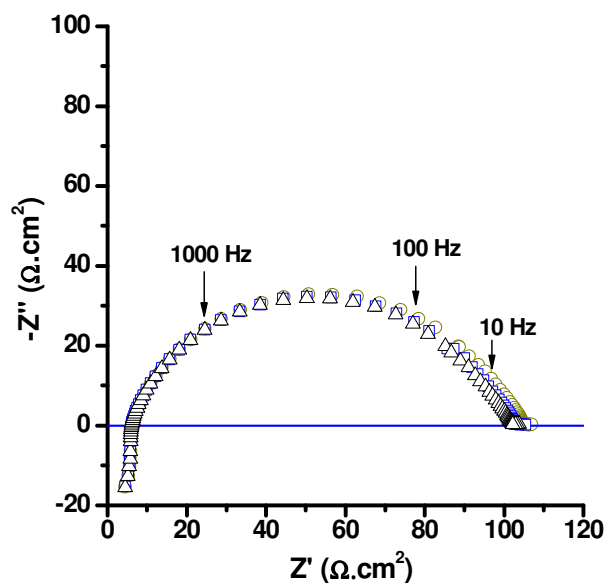


Figura 40. Espectros de impedância eletroquímica do eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítria obtido a 700 °C em atmosfera inerte de nitrogênio, obtidos em seqüência.

Na Figura 41 é apresentado o gráfico de Nyquist com todos os resultados experimentais para as diferentes temperaturas em atmosfera de nitrogênio, com variação de frequência de 1 MHz a 10 mHz, para o composto BCY20.

Nas Figuras 42 a 48 estão apresentados os gráficos de Nyquist individuais obtidos para o eletrólito sólido cerato de bário dopado com ítrio, em atmosfera de nitrogênio, para as temperaturas de 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C e 700 °C. As curvas representadas por um triângulo preto correspondem aos resultados experimentais e as curvas representadas por quadrados vermelhos correspondem aos ajustes realizados utilizando o modelo de circuitos equivalentes pelo programa Zview[®].

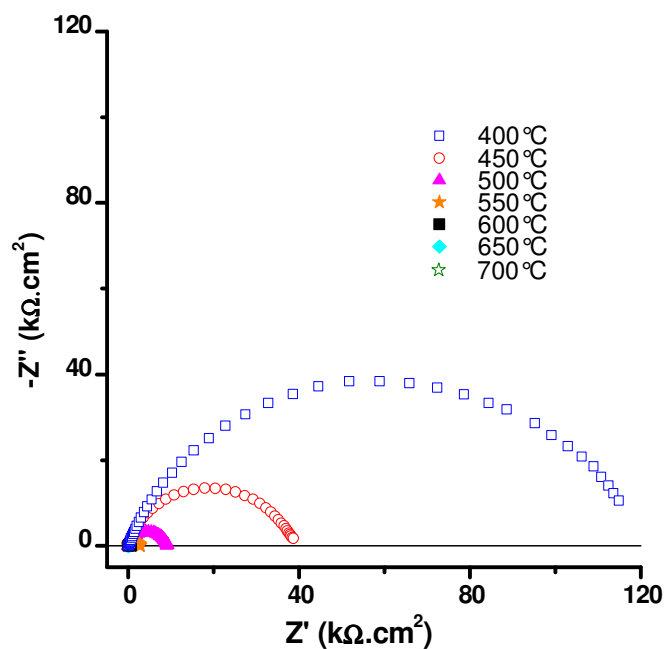


Figura 41. Diagrama de impedância, obtido em todas as temperaturas em atmosfera de N_2 , da amostra de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ sinterizada a 1550 °C por 3 horas.

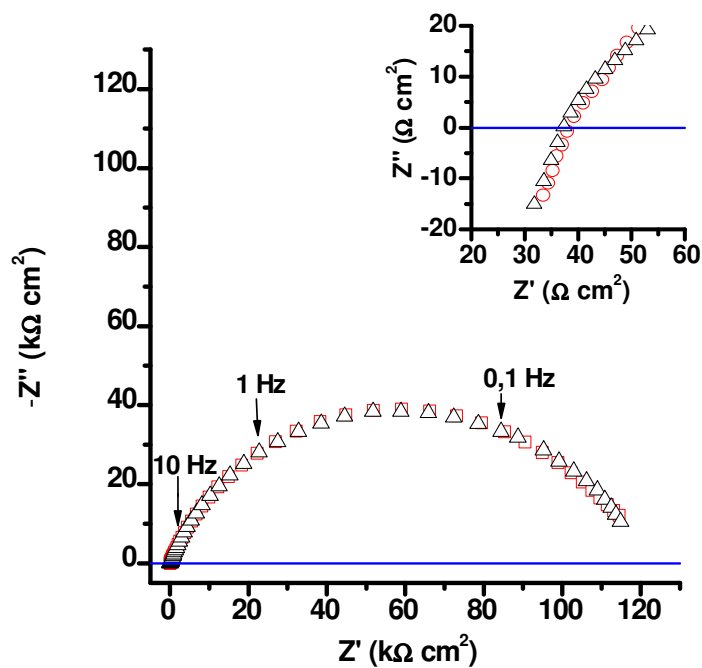


Figura 42. Diagrama de impedância, obtido a 400 °C em atmosfera de N_2 , da amostra de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3,8}$ sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (\square) ajuste

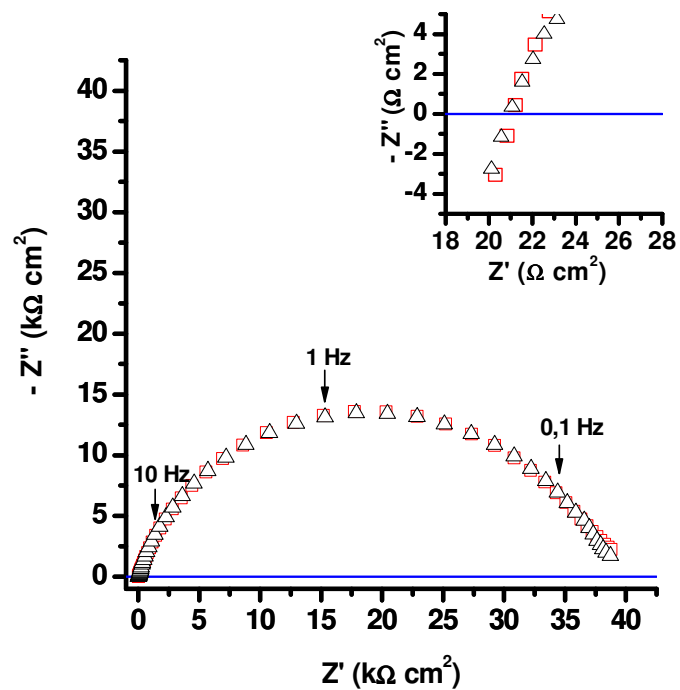


Figura 43. Diagrama de impedância, obtido a 450 °C em atmosfera de N_2 , da amostra de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (\square) ajuste

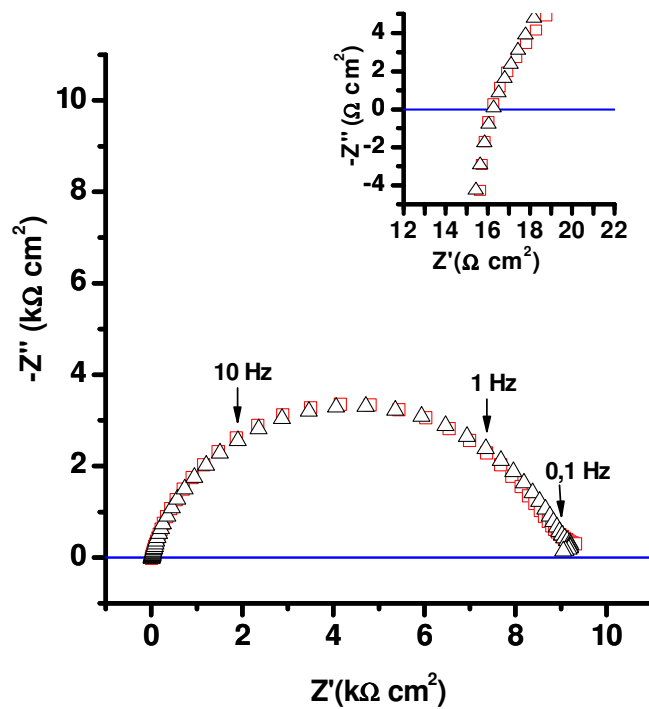


Figura 44. Diagrama de impedância, obtido a 500 °C em atmosfera de N_2 , da amostra de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (\square) ajuste

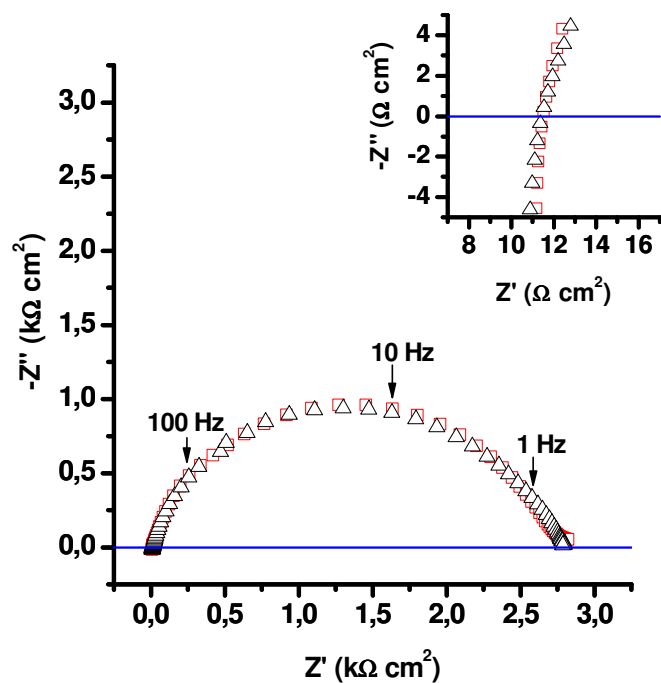


Figura 45. Diagrama de impedância, obtido a 550 °C em atmosfera de N₂, da amostra de BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (◻) ajuste

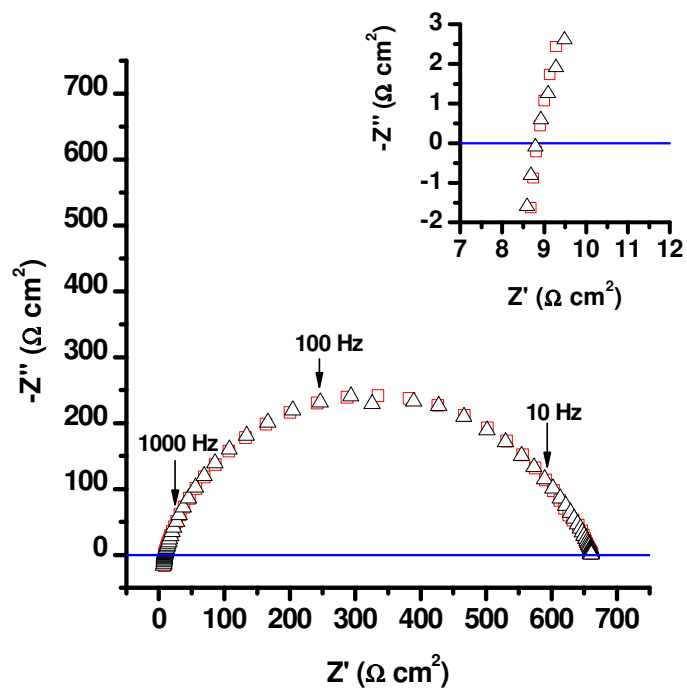


Figura 46. Diagrama de impedância, obtido a 600 °C em atmosfera de N₂, da amostra de BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (◻) ajuste

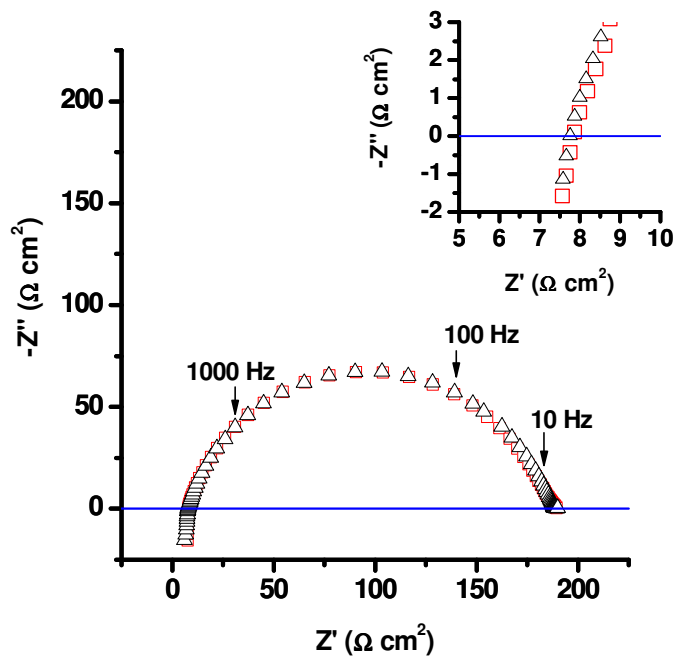


Figura 47. Diagrama de impedância, obtido a 650 °C em atmosfera de N₂, da amostra de BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (□) ajuste

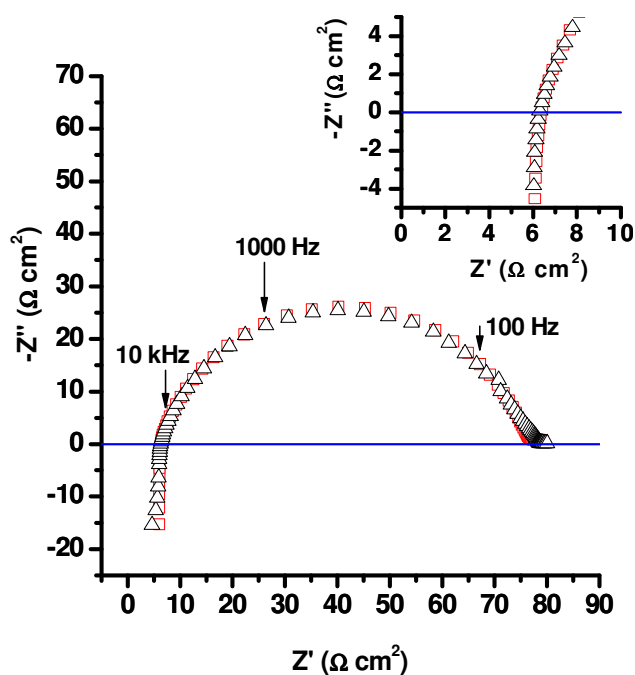


Figura 48. Diagrama de impedância, obtido a 700 °C em atmosfera de N₂, da amostra de BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} sinterizada a 1550 °C por 3 horas. (Δ) experimental e (□) ajuste

Na Figura 49 está apresentado o circuito equivalente utilizado para realizar o ajuste dos espectros de impedância obtidos nas Figuras 42 a 48.

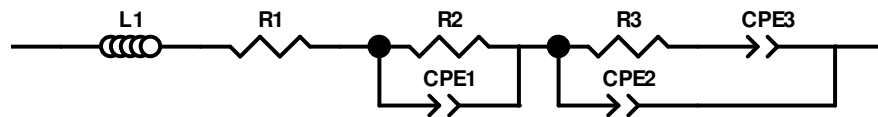


Figura 49. Circuito equivalente utilizado para realizar os ajustes dos espectros de impedância do sistema Pt/BCY20/Pt, em atmosfera de nitrogênio.

Nos circuitos equivalentes cada elemento presente pode ser associado a uma característica eletroquímica do sistema. O elemento L1 da Figura 49 é relacionado à indutância criada pelos cabos de conexão do equipamento e os fios de platina que, mesmo com o sistema aterrado ainda produzem este efeito. A resistência R1 representa a resistência intragranular do eletrólito sólido, isto é, do grão. Este valor é obtido pela intersecção da curva de impedância com o eixo da parte real (Z') para altas frequências, para quando a parte imaginária (Z'') é zero.

O elemento R2 é associado a uma resistência de borda de grão, chamada de resistência intergranular, assim como o elemento de fase constante CPE1 pode ser associado também a uma capacitância de borda de grão. A resistência R3 pode ser associada a uma resistência relacionada com os eletrodos da célula a combustível.

O elemento CPE2 pode ser associado a uma capacitância de dupla camada que pode ser formada nas interfaces. E por último o elemento CPE3 pode ser associado a um elemento de difusão no sistema.

A partir dos diagramas apresentados nas Figuras 42 a 48 foi possível determinar o valor da resistência intragranular da cerâmica. Estes valores de resistência (R) que interceptam o eixo real do gráfico de Nyquist foram utilizados para calcular a condutividade (σ) da amostra.

Para uma amostra com espessura de 0,95 mm e diâmetro de 7,07 mm, os valores de condutividade estão apresentados na Tabela 2.

Temperatura (°C)	Resistência (Ω)	Resistência x Área ($\Omega.cm^2$)	Condutividade ($mS.cm^{-1}$)
400	94,88	37,25	2,55
450	53,67	21,07	4,5
500	41,42	16,26	5,84
550	29,14	11,44	8,30
600	22,44	8,81	10,79
650	19,74	7,75	12,26
700	16,07	6,31	15,07

Tabela 2. Valores de resistência e condutividade da amostra de BCY20 sinterizada a 1550 °C por 3 horas.

É importante ressaltar que a condutividade obtida neste estudo é o valor da condutividade intragranular total de eletrólito, não sendo diferenciada entre iônica e eletrônica.

Como esperado, a resistividade da amostra diminui com a temperatura, ou seja, aumenta sua condutividade. Este fato se deve ao aumento do número de defeitos na amostra, gerados pelo fenômeno da agitação térmica devido ao aumento da temperatura.

Os defeitos do tipo vacâncias aumentam em um sólido em função da temperatura.[127] Aumentando assim o número de íons móveis no material.

Até certa temperatura a condução protônica é predominante. Acima de aproximadamente 800 °C, tem sido reportado na literatura que, para o caso do cerato de bário dopado com ítrio, que a condução passa a ser preferencialmente de íons O^{2-} , tornando-se um condutor iônico.[87,100]

A partir dos valores das condutividades foi possível determinar a energia de ativação da amostra, isto é, a energia necessária para o transporte da espécie condutora no material, neste caso a espécie H^+ . A energia de ativação foi obtida a partir de um gráfico regido por uma equação tipo Arrhenius, equação (43).

O gráfico é construído a partir do logaritmo neperiano da condutividade total intragranular em função do inverso da temperatura absoluta. Na Figura 50 está apresentado o gráfico para o BCY20 em atmosfera de nitrogênio.

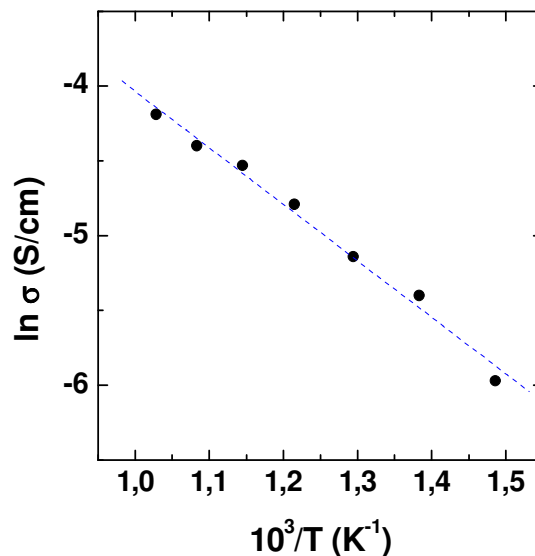


Figura 50. Gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura.

A partir do coeficiente angular, ou seja, da inclinação da reta, foi possível obter o valor da energia de ativação. Para a amostra de BCY20 estudada, foi encontrado o valor de 0,33 eV. Este resultado é consistente com os valores obtidos por M. Asamoto et al [104] em atmosfera de hidrogênio, o qual obteve um valor de 26,6 kJ/mol, equivalente a 0,28 eV para o BCY20.

5.3.5 Considerações finais

Os resultados obtidos neste trabalho apontam para a possível utilização do composto BCY20 como eletrólito sólido para células a combustível de óxido sólido. Isto se deve ao fato de que as características das amostras produzidas atendem a alguns dos principais requisitos para esta utilização.

Dentro destas características estão a densidade acima de 95%, indicando que a amostra é densa e não possui buracos significativos, a estabilidade da amostra nas condições de operação, confirmada através de análise térmica, e também, o valor da condutividade se apresenta acima de 10 mS/cm a partir de 600 °C nestas condições.

6. CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos, utilizado para a síntese de pós de cerato de bário dopado com 20% em mol de ítrio, resultou ser simples e fácil, com o qual se obtém um pó com uma distribuição homogênea das partículas. O BCY20, obtido a partir deste método, sinteriza em uma temperatura abaixo de 1600 °C e produz pastilhas com boa densificação, acima de 95% da densidade teórica.

A medida de análise térmica mostrou que o composto é estável em atmosfera de nitrogênio em temperaturas entre 400 °C e 700 °C, onde foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância.

O logaritmo neperiano da condutividade do eletrólito sólido sob atmosfera de nitrogênio segue uma relação linear com o inverso da temperatura na faixa estudada, atingindo uma condutividade de aproximadamente 15 mS.cm⁻¹ a 700 °C.

Com base nos resultados de síntese, sinterização e, a partir dos resultados de condutividade, pode-se concluir que o composto cerato de bário dopado com 20% em mol de ítrio pode ser considerado como um candidato para ser utilizado como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido a partir da temperatura de 600°C, sob certas condições de operação.

7. TRABALHOS APRESENTADOS

O projeto de pesquisa que foi a base para a elaboração desta dissertação resultou na publicação de trabalhos científicos, os quais estão relacionados a seguir:

- GUSSO, C. ; BERTON, M. A. C. ; GARCIA, C. M. ; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R. Sintering and characterization of protonic ceramic $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$. In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2006, Florianópolis - SC. Anais do V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2006.
- GUSSO, C.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M. ; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R. Conductivity measurements of Y-doped $BaCeO_3$ by impedance spectroscopy. In: VI Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal - RN. Anais do VI Encontro da SBPMat, 2007. Painele nº B505, p. 30.
- BERTON, M. A. C.; GUSSO, C. ; GARCIA, C. M. ; DO NASCIMENTO, M.C. ; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R. Nanotecnologia aplicada a geração de energia elétrica: síntese, caracterização e testes operacionais de célula a combustível de óxido sólido unitária. 2007. In: XIX SNPTEE - Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 2007, Rio de Janeiro. Anais do XIX SNPTEE, 2007.
- BERTON, M. A. C.; GUSSO, C. ; GARCIA, C. M. ; DO NASCIMENTO, M.C.; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R; Nascimento, Mario C. Nanotecnologia aplicada a geração de energia elétrica: síntese, caracterização e testes operacionais de célula a combustível de óxido sólido unitária. Eletroevolução, março de 2008, p. 17-23.
- GUSSO, C.; BERTON, M. A. C.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$. Artigo submetido a revista Química Nova em junho de 2008.
- GUSSO, C.; BERTON, M. A. C. ; GARCIA, C. M. ; MUCCILLO, E.N.S. ; MUCCILLO, R. Electrical properties of the solid electrolyte $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ obtained by adapted Pechini method. Resumo submetido ao VII Encontro SBPMat, 2008 em São Paulo- Guarujá e aceito para apresentação oral.

8. TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados nesta dissertação de mestrado são estudos iniciais na área de materiais e eletroquímica, voltados para a geração de energia elétrica a partir de fontes alternativas de energia. A continuidade nos estudos nesta área é de grande importância para a compreensão de como a variação de determinados parâmetros pode influenciar as propriedades e o desempenho dos materiais cerâmicos nas condições de operação de uma célula a combustível de óxido sólido.

Portanto, seria interessante estudar os fenômenos de eletrodo que aparecem nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica associadas às baixas frequências e altas temperaturas.

Outro aspecto que poderia ser estudado é a influência da atmosfera gasosa na condutividade da cerâmica, como por exemplo, hidrogênio e hidrogênio úmido. Também seria importante estudar a influência da pressão parcial dos gases e verificar a estanqueidade da célula através de medidas em células de concentração.

REFERÊNCIAS

- [1] Wendt, Hartmut; Spinacé, Estevam V.; Neto, Almir Oliveira; Linardi, Marcelo. **Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel Cells: Fundamentals, state of the art, research and development.** Química Nova, v. 28, p. 1066-1075, 2005.
- [2] Steele, Brian C. H.; Heinzl, Angelika. **Materials for fuel-cell technologies.** Nature, v. 414, p. 345-352, 2001.
- [3] Yamamoto, Osamu. **Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects.** Electrochemical Acta, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- [4] <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/celulacombustivel.html#historia>. Consultado em: dezembro de 2007.
- [5] http://www.superhelp.com.br/artigos_d.asp?cod=441. Consultado em: dezembro de 2007.
- [6] Minh, Nguyen Q. **Ceramic fuel cell.** J. Am. Ceram. Soc., v. 76[3], p. 563-588, 1993.
- [7] Milewski, Jaroslaw ; Miller, Andrzej ; Salacinski, Jacek. **Off-design analysis of SOFC hybrid system.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 687-698, 2007.
- [8] Selman, J.R.; Lin, Y.P. **Application of ac impedance in fuel cell research and development.** Electrochemica Acta, v. 38, p. 2063-2073, 1993.
- [9] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R.J. ; Irvine, J.T.S. ; Mcevoy, A.J. ; Mogensen, M. ; Singhal, S.C. ; Vohs, J. **Advanced anodes for high-temperature fuel cells.** Nature Materials, v. 3, p. 17-27, 2004.
- [10] Haile, Sossina M. **Fuel cell materials and components.** Acta Materialia, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- [11] Fontana, S.; Amendola, R.; Chevalier, S.; Piccardo, P.; Caboche, G.; Viviani, M.; Molins, R.; Sennour, M. **Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys.** Journal of Power Sources, v. 171, p. 652-662, 2007.
- [12] Minh, N.Q. **Solid oxide fuel cell technology—features and applications.** Solid State Ionics, v. 174, p. 271-277, 2004.

-
- [13] Florio, D.Z.; Fonseca, F.C. ; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R. **Materiais cerâmicos para células a combustível.** Cerâmica, v. 50, p. 275-290, 2004.
- [14] Dufour, Ângelo U. **Fuel cells – a new contributor to stationary power.** Journal of Power Sources, v. 71, p. 19-25, 1998.
- [15] Jamsak, W.; Assabumrungrat, S.; Douglas, P.L.; Laosiripojana, N.; Suwanwarangkul, R.; Charojrochkul, S.; Croiset, E. **Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors.** Chemical Engineering Journal, v. 133, p. 187-194, 2007.
- [16] Muccillo, R.; Muccillo, E.N.S.; Fonseca, F.C.; França, Y.V.; Porfírio, T.C.; Florio, D.Z.; Berton, M.A.C.; Garcia, C.M. **Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode.** Journal of Power Sources, v. 156, p. 455-460, 2006.
- [17] Heuveln, Frederik Hendrik van. **Characterisation of porous cathodes for application in solid oxide fuel cells.** Holanda, 1997. 189. Tese – Centro de pesquisa de energia da Holanda - Universidade Técnica Twente.
- [18] Hagenmuller, Paul; Gool, W. Van. **Solid Electrolytes.** Academic Press, New York, 1978.
- [19] Lin, C.-K; Chen, T.-T.; Chyou, Y.-P.; Chiang, L.-K. **Thermal stress analysis of a planar SOFC stack.** Journal of Power Sources, v. 164, p. 238-251, 2007.
- [20] Ni, Meng; Leung, Michael K.H.; Leung, Dennis Y.C. **Parametric study of solid oxide fuel cell performance.** Energy Conversion and Management, v. 48, p. 1525-1535, 2007.
- [21] Prakash, D.; Delahaye, T.; Joubert, O.; Caldes, M.-T.; Piffard. **Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ electrolyte.** Journal of Power Sources, v. 167, p. 111-117, 2007.
- [22] Jamsak, W.; Assabumrungrat, S.; Douglas, P.L.; Laosiripojana, N.; Charojrochkul, S. **Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes.** Chemical Engineering Journal, v. 119, p. 11-18, 2006.
- [23] Virkar, Anil V. **A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation.** Journal of Power Sources, v. 172, p. 713-724, 2007.
- [24] Tao, Shanwen and Irvine, John T.S. **A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells.** Nature Materials, v. 2, p. 320-323, 2003.

-
- [25] Mori, Toshiyuki; Drennan, Jonh; Wang, Yarong; Lee, Jong-Huen; Li, Ji-Guang; Ikegami, Takayasu. **Electrolytic properties and nanostructural features in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system.** Journal of the Electrochemical Society, v. 150(6), p. A665-A673, 2003.
- [26] Peng, C.; Liu, Y.N.; Zheng, Y.X. **Nitrate–citrate combustion synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ solid solutions.** Materials Chemistry and Physics, v. 82, p. 509-514, 2003.
- [27] Sun, Chunwen; Stimming, Ulrich. **Recent anode advances in solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 171, p. 247-260, 2007.
- [28] Fergus, Jeffrey W. **Electrolytes for solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 162, p. 30-40, 2006.
- [29] Joon, K. **Fuel cells – a 21st century power system.** Journal of Power Sources, v. 71, p. 12-18, 1998.
- [30] Zhu, Bin; Liu, Xiangrog ; Schober, T. **Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications.** Electrochemistry Communications, v. 6, p. 378-383, 2004.
- [31] Kleinlogel, C.; Gauckler, L.J. **Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions.** Solid State Ionics, v. 135, p. 567-573, 2000.
- [32] Cheng, C.H. ; Lee, S.F. ; Hong. C.W. **Ionic dynamics of an intermediate-temperature yttria-doped-ceria electrolyte.** Journal of the electrochemical Society, v. 154(10), p. E158-E163, 2007.
- [33] Matsumoto, H.; Kawasaki, Y.; Ito, N.; Enoki, M.; Ishihara, T. **Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO_3 -based proton conductors with different trivalent dopants.** Electrochemical and Solid-State Letters, v. 10(4), p.B77-B80, 2007.
- [34] Seo, Dae Jong ; Ryu, Kyoung Ok; Park, Seung Bin; Kim, Ki Young; Song, Rak-Hyun. **Synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis.** Materials Research Bulletin, v. 41, p. 359-366, 2006.
- [35] Molenda, J.; Swierczek, K.; Zajac, W. **Functional materials for the IT-SOFC.** Journal of Power Sources, v. 173, p. 657-670, 2007.

-
- [36] Wang, Zhenrong ; Qian, Jiqin ; Cǎo, Jiadi ; Wang, Shaorong; Wen, Tinglian. **A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs)**. Journal of Alloys and Compounds, v. 437, p. 264-268, 2007.
- [37] Leng, Y.J. and Chan, H. **Anode-Supported SOFCs with Y_2O_3 -doped Bi_2O_3/Gd_2O_3 -doped CeO_2 composite electrolyte film**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 9(2), p. A56-A59, 2006.
- [38] Gross, M.D. ; Vohs, J.M.; Gorte, R.J. **An examination of SOFC anode functional layers based on ceria in YSZ**. Journal of the Electrochemical Society, v. 154(7), p. B694-B699, 2007.
- [39] Tomita, Atsuko; Hibino, Takashi; Sano, Mitsuru. **Surface modification of a doped $BaCeO_3$ to function as an electrolyte and as an anode for SOFCs**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 8(7), p. A333-A336, 2005.
- [40] Huang, Xianliang ; Zhao, Hailei ; Qiu, Weihua ; Wu, Weijiang ; Li, Xue. **Performances of planar solid oxide fuel cells with doped strontium titanate as anode materials**. Energy Conversion and Management, v. 48, p. 1678-1682, 2007.
- [41] Gross, M.D.; Vohs, J.M.; Gorte, R.J. **A strategy for achieving high performance with SOFC ceramic anodes**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 10(4), p. B65-B69, 2007.
- [42] Baumann, F.S.; Fleig, J.;Cristiani, G.; Stuhlhofefr, B.; Habermeier, H.-U.; Maier, J. **Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes**. Journal of the Electrochemical Society, v. 154(9), p. B931-B941, 2007.
- [43] Lai, Tammy S.; Barnett, Scott A. **Effect of cathode sheet resistance on segmented-in-series SOFC power density**. Journal of Power Sources, v. 164, p. 742-745, 2007.
- [44] Ding, X.; Liu, Y.; Gao, L.; Guo, L. **Synthesis and characterization of doped $LaCrO_3$ perovskite prepared by EDTA–citrate complexing method**. Journal of Alloys and Compounds, in press, 2007.
- [45] Singhal, S.C.; Kendall, Kevin. **Solid Oxide Fuel Cells**. Oxford, Elsevier, 2003.
- [46] Lee, Jae Chun; Know, Hyuk Chon; Know, Young Pil; Lee, Ju-Hyun; Park, Sung. **Porous ceramic fiber glass matrix composites for solid oxide fuel cell seals**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 300, p. 150-153, 2007.

-
- [47] Le, Shiru; Sun, K., Zhang, N.; Shao, Y.; An, M., Fu, Q.; Zhu, X. **Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 168, p. 447-452, 2007.
- [48] Wang, Ruifang ; Lu, Zhe ; Liu, Chaoqian; Zhu, Ruibin ; Huang, Xiqiang ; Wei, Bo ; Ai, Na ; Su, Wenhui. **Characteristics of a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-PbO}_2\text{-ZnO}$ glass-ceramic sealant for SOFCs.** Journal of Alloys and Compounds, v. 432, p. 189-193, 2007.
- [49] Goodenough, John B. **Oxide-ion electrolytes.** Annu. Rev. Mater. Res., v. 33, p. 91-128, 2003.
- [50] Snijkers, Frans M.M.; Buekenhoudt, Anita; Coymans, Jos; Luyten, Jan J. **Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.** Scripta Materialia, v. 50, p. 655-659, 2004.
- [51] Huang, W.; Shuk, P.; Greenblatt, M. **Properties of sol-gel prepared $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid electrolytes.** Solid State Ionics, v. 100, p. 23-27, 1997.
- [52] Bonanos, N.; Ellis, B.; Knight, K. S. and M. N. Mahmood. **Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites.** Solid State Ionics, v. 35, p. 179-188, 1989.
- [53] Kröger, F. A.; Vink, H. J. **Solid State Physics**, v. 3. Editado por: F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, New York, p. 307, 1956.
- [54] Hong, Wang; Huiling, Du; Xi, Yao. **Structural study of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ based pyrochlores.** Materials Science and Engineering, v. B99, p. 20-24, 2003.
- [55] Lian, J.; Wang, L.; Chen, J.; Sun, K.; Ewing, R.C.; Farmer, J.M; Boatner, L.A. **The order-disorder transition in ion-irradiated pyrochlore.** Acta Materialia, v. 51, p. 1493-1502, 2003.
- [56] Matsumoto, Hiroshige; Shimura, Tetsuo; Iwahara, Hiroyasu; Higuchi, Tohru; Yashiro, Keiji; Kaimai, Atsushi; Kawada, Tatsuya; Mizusaki, Junichirio. **Hydrogen separation using proton-conducting perovskites.** Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 456-462, 2006.
- [57] Kruth, Angela; Irvine, John T.S. **Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites.** Solid State Ionics, v. 162-163, p. 83-91, 2003.
- [58] Coors, W. Grover; Readey, Dennis W. **Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy.** J. Am. Ceram. Soc., v. 85 [11], p. 2637-2640, 2002.

-
- [59] Higuchi, t.; Tsukamoto, T.; Matsumoto, H.; Shimura, T.; Yashiro, K.; Kawada, T.; Mizusaki, J.; Shin, S.; Hattori, T. **Electronic structure of proton conducting $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$** . Solid State Ionics, v. 176, p. 2967-2970, 2005.
- [60] Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H.; Maeda, N. **Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production**. Solid State Ionics, v. 3/4, p. 359-363, 1981.
- [61] Schober, T. **Applications of oxidic high-temperature proton conductors**. Solid State Ionics, v. 162-163, p. 277-281, 2003.
- [62] Iwahara, H.; Asakura, Y.; Katahira K.; Tanaka, M. **Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics**. Solid State Ionics, v. 168, p. 299-310, 2004.
- [63] Schober, T.; Coors, W. Grover. **Entry and exit of water vapor in bulk ceramic proton conductors**. Solid State Ionics, v. 176, p. 357-362, 2005.
- [64] Kreuer, Klaus – Dieter. **Proton Conductivity: Materials and Applications**. Chem. Mater., v. 8, p. 610-641, 1996.
- [65] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Suzuki, M.; Sano, M. **A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO_3 with Pd-loaded FeO anode and $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode at low temperatures**. Journal of the Electrochemical Society, v. 149(11), p. A1503-A1508, 2002.
- [66] Ouzait, K.; Benlhachemi, A.; Benyaich, H.; Dallas, J.P.; Villain, S.; Musso, J.A.; Gavarrí, J.R. **Electrical conductivity of BaCeO_3 synthesized by new sol-gel method**. M. J. Condensed Mater, v. 7, p. 94-97, 2006.
- [67] Longo, Alessandro; Giannici, F.; Balerna, A.; Ingrao, C.; Deganello, F.; Martorana, A. **Local environment of yttrium in Y-doped barium cerate compounds**. Chem. Mater., v. 18, p. 5782-5788, 2006.
- [68] Tomita, A.; Hibino, T. ; Suzuki, M. ; Sano, M. **Proton conduction at the surface of Y-doped BaCeO_3 and its application to an air/fuel sensor**. Journal of Materials Science, v. 39, p. 2493-2497, 2004.
- [69] Suksamai, W. ; Metcalfe, I.S. **Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC**. Solid State Ionics, v. 178, p. 627-634, 2007.
- [70] Meulenbergh, W.A.; Serra, J.M.; Schober, T. **Preparation of proton conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ thin films**. Solid State Ionics, v. 177, p. 2851-2856, 2006.

-
- [71] Coors, W. Grover. **Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane.** Journal of Power Sources, v. 118, p. 150-156, 2003.
- [72] Lee, D.W.; Won, J.H.; Shim, K.Bo. **Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process.** Materials Letters, v. 57, p. 3346-3351, 2003.
- [73] He, T.; Jia, C.L.; Ehrhart, P.; Meuffels, P. **On the preparation and microstructure of Y-doped BaCeO₃ perovskite thin films.** Solid State Ionics, v. 89, p. 9-12, 1996.
- [74] Lin, Hsin-Lung; Chiang, Ray-Kuang; Kuo, Chun-Lin; Chang, Chih-Wei. **Synthesis of BaCeO₃ powders by a fast aqueous citrate–nitrate process.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, p. 1188-1194, 2007.
- [75] Flint, Sara D.; Slade, Robert C.T. **Comparison of calcium-doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes.** Solid State Ionics, v. 77, p. 215-221, 1995.
- [76] Cordfunke, E.H.P.; Booij, A.S.; Huntelaar, M.E. **The thermochemical properties of BaCeO₃(s) and SrCeO₃(s) from T=(5 to 1500) K.** J. Chem. Thermodynamics, v. 30, p. 437-447, 1998.
- [77] Ma, Guilin; Shimura, Tetsuo; Iwahara, Hiroyasu. **Simultaneous doping with La³⁺ and Y³⁺ for Ba²⁺ - and Ce⁴⁺ –sites in BaCeO₃ and the ionic conduction.** Solid State Ionics, v. 120, p. 51-60, 1999.
- [78] Kathira, K.; Kohchi, Y.; Shimura, T.; Iwahara, H. **Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃.** Solid State Ionics, v. 138, p. 91-98, 2000.
- [79] Kuz'min, A.V.; Gorelov, V.P.; Vaganov, E.G.; Korzun, I.V.; Kazantsev, V.A.; Aksnova, T.I.; Khromushin, I.V. **Phase transitions, thermal desorption of gases, and electroconduction in BaCeO₃, a base for high-temperature protonic conductors.** Russian Journal of Electrochemistry, v. 41, p. 620-626, 2005.
- [80] Oliveira, Ana Paula A. de; Hafsaoui, J.; Hochepped, J.-F; Berger, M-H; Thorel, A. **Synthesis of BaCeO₃ and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3.8} from mixed oxalate precursors.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 3597-3600, 2007.
- [81] Huck, H.; Ehrhart, P.; Schilling, W. **High temperature optical absorption spectroscopy at pure and Y-doped BaCeO₃.** Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 939-944, 1999.

-
- [82] Kompan, M.E.; Baikov, Yu. M.; Melekh, B.A.-T.; Volchek, B.Z. **Spectroscopic evidence of a mixed valence charge compensation in the process of proton intercalation into BaCeO₃**. Solid State Ionics, v. 162-163, p. 1-5, 2003.
- [83] Giannici, F.; Longo, A.; Deganello, F.; Balerna, A.; Arico, A.S., Martorana, A. **Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} ceramic protonic conductors**. Solid State Ionics, v. 178, p. 587-591, 2007.
- [84] Bonanos, N. **Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties**. Solid State Ionics, v. 145, p. 265-274, 2001.
- [85] Kreuer, K.D.; Dippel, Th.; Baikov, Yyu.M.; Maier, J. **Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: A single crystal analysis**. Solid State Ionics, v. 86-88, p. 613-620, 1996.
- [86] Kreuer, K.D. **On the development of proton conducting materials for technological applications**. Solid State Ionics, v. 97, p. 1-15, 1997.
- [87] Suksamai, W.; Metcalfe, I.S. **Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC**. Solid State Ionics, v. 178, p. 627-634, 2007.
- [88] Münch, W.; Kreuer, K.-D.; Seifert, G.; Maier, J. **Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO₃, BaZrO₃, SrTiO₃, and CaTiO₃ using quantum molecular dynamics**. Solid State Ionics, v. 136-137, p. 183-189, 2000.
- [89] Zhong, Zhimin. **Stability and conductivity study of the BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95} systems**. Solid State Ionics, v. 178, p. 213-220, 2007.
- [90] Takeuchi, K.; Loong, C.-K.; Richardson Jr, J.W.; Guan, J.; Dorris, S.E.; Balachandran, U. **The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping**. Solid State Ionics, v. 138, p. 63-77, 2000.
- [91] Kreuer, K.D. **Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides**. Solid State Ionics, v. 125, p. 285-302, 1999.
- [92] Kreuer, K.D. **On the complexity of proton conduction phenomena**. Solid State Ionics, v. 136-137, p. 149-160, 2000.
- [93] Iwahara, H.; Uchida, H.; Ono, K.; Ogaki, K. **Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃**. Journal of the Electrochemical Society, v. 135, p. 529-533, 1988.

-
- [94] Bonanos, N.; Knight, K.S.; Ellis, B. **Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications**. *Solid State Ionics*, v. 79, p. 161-170, 1995.
- [95] Tomita, Atsuko ; Tsunekawa, Kiyoka ; Hibino, Takashi; Teranishi, Shinya ; Tachi, Yuki ; Sano, Mitsuru. **Chemical and redox stabilities of a solid oxide fuel cell with $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ functioning as an electrolyte and as an anode**. *Solid State Ionics*, v. 177, p. 2951-2956, 2006.
- [96] Yamanaka, Shinsuke ; Fujikane, Masaki ; Hamaguchi, Tsuyoshi; Muta, Hiroaki ; Oyama, Taku ; Matsuda, Tetsushi ; Kobayashi, Shin-ichi ; Kurosaki, Ken. **Thermophysical properties of BaZrO_3 and BaCeO_3** . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, p. 109-113, 2003.
- [97] 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, p. 275-294, 2001.
- [98] Yamaguchi, Shu ; Yamada, Noriaki. **Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3** . *Solid State Ionics*, v. 162-163, p. 23-29, 2003.
- [99] Hibino, Takashi ; Hashimoto, Atsuko ; Suzuki, Masanori ; Sano, Mitsuru. **Proton conduction at the surface of Y-doped BaCeO_3** . *Journal Phys. Chem. B*, v. 105, p. 11399-11401, 2001.
- [100] Iwahara, H.; Mori, T.; Hibino, T. **Electrochemical studies on ionic conduction in Ca-doped BaCeO_3** . *Solid State Ionics*, v. 79, p. 177-182, 1995.
- [101] Iwahara, H.; Uchida, H.; Morimoto, K. **High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on BaCeO_3** . *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, p.462-465, 1990.
- [102] Guan, J. ; Dorris, S. E. ; Balachandran, U. ; Liu, M. **Transport properties of $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ mixed conductors for hydrogen separation**. *Solid State Ionics*, v. 100, p. 45-52, 1997.
- [103] Slade, Robert C.T. ; Singh, Narendra. **Generation of charge carriers and an H/D isotope effect in proton-conducting doped barium cerate ceramics**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 1(3), p. 441-445, 1991.
- [104] Asamoto, Makiko ; Shirai, Hirono ; Yamaura, Hiroyuki ; Yahiro, Hidenori. **Fabrication of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ dense film on perovskite-type oxide electrode substrates**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 13-15, p. 4229-4232, 2007.

-
- [105] Shi, Yixiang ; Cai, Ningsheng ; Çi, Chen ; Bao, Cheng ; Croiset, Eric ; Qian, Jiqin ; Hu, Qiang ; Wang, Shaorong. **Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models.** Journal of the Electrochemical Society, v. 155(3), p. B270-B280, 2008.
- [106] Huang, Qiu-Na ; Hui, Rob ; Wang, Bingwen ; Zhang, Jiujun. **A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis.** Electrochimica Acta, v. 52, p. 8144-8164, 2007.
- [107] Aseltine, John A. **Transform method in linear system analysis.** Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1958.
- [108] Onda, Kazuo ; Nakayama, Masato ; Fukuda, Kenichi ; Wakahara, Kenji ; Araki, Takuto. **Cell impedance measurement by Laplace transformation of charge or discharge current–voltage.** Journal of the Electrochemical Society, v. 153(6), p. A1012-A1018, 2006.
- [109] Cogger, N.D.; Evans, N.J. **An introduction to electrochemical impedance measurement.** Technote n°6. Disponível em:
<<http://www.solartronanalytical.com/technicalsupport/technicalnotes/index.htm>.>
Acesso em: dezembro de 2007.
- [110] Barrera, Elixir W.; Fernandez, Orlando; Vera, Enrique; Ortiz, César A. **Simulación de funciones de transferencia para espectroscopia de impedancia eletroquímica (EIS).** Revista Colombiana de Física, v. 38(3), p. 1331-1334, 2006.
- [111] Gaki, A.; Chrysafi, R. ; Kakali, G. **Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1781-1784, 2007.
- [112] Renata Ayres Rocha. **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínea.** Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2001. Dissertação de mestrado –Tecnologia nuclear – Universidade Federal de São Paulo.
- [113] Razpotnik, Tanja ; Macek, Jadran. **Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1405-1410, 2007.
- [114] Ramajo, L. ; Parra, R. ; Reboredo, M. ; Zaghete, M. ; Castro, M. **Heating rate and temperature effects on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process.** Materials Chemistry and Physics, v. 107, p. 110-114, 2008.

-
- [115] West, Anthony R. **Basic Solid State Chemistry**. Jonh Wiley & Sons, New York, 1996.
- [116] Cullity, B.D.; Stock, S.R. **Elements of X-ray diffraction**. Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [117] Moulder, Jonh F.; Stickle, William F.; Sobol, Peter E.; Bomben, Kenneth D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Physical Electronics, 1995.
- [118] Rocha, R.A.; Muccillo, E.N.S.. **Efeito da temperatura de calcinação e do teor de dopante nas propriedades físicas da céria-gadolínia preparada pela complexação de cátions com ácido cítrico**. Cerâmica, v. 47(304), p. 219-224, 2001.
- [119] Muccillo, E.N.S; Souza, E.C.C.; Muccillo, R. **Synthesis of reactive neodymia-doped zirconia powders by the sol-gel technique**. Journal of Alloys and Compounds, v. 344, p. 175-178, 2002.
- [120] Peng, C.; Liu, Y.N.; Zheng, Y.X. **Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of Ce_{1-x}CaxO_{2-x} solid solutions**. Materials Chemistry and Physics, v. 82, p. 509-514, 2003.
- [121] Taguchi, H.; Matsu-ura, S.; Nagao, M. **Synthesis of LaMnO_{3+δ} by firing gels using citric acid**. Journal of Solid State Chemistry, v. 129, p. 60-65, 1997.
- [122] Iwahara, H. ; Yajima, T.; Hibino, T. ; Ushida, H. **Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ}**. Journal of the Electrochemical Society, v. 140, p. 1687-1691, 1993.
- [123] Takeuchi, K.; Loong, C.-K.; Richardson Jr., J.W.; Guan, J.; Dorris, D.E.; Balachandran, U. **The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping**. Solid State Ionics, v. 138, p. 63-67, 2000.
- [124] Teterin, Yu. A.; Teterin, A. Yu.; Lebedev, A.M.; Utkin, I.O. **The XPS spectra of cerium compounds containing oxygen**. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 88-91, p. 275-279, 1998.
- [125] Thromat, N.; Soyer, M. Gautier; Bordier, G. **Formation of the Ce/Y₂O₃ interface: an in situ XPS study**. Surface Science, v. 345, p. 290-302, 1996.
- [126] Wang, Adele Qi; Panchaipetch, Prakaipetch; Wallace, Robert M.; Golden, Teresa Diane. **X-ray photoelectron spectroscopy study of electrodeposited nanostructured CeO₂ films**. J. Vac. Sci. Technol. B, v. 21(3), p. 1169-1175, 2003.

[127] Callister, William D. Imperfeições em sólidos. In:_____. **Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5° ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 46-59