

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

Rafael Innocenti Vieira da Silva

Síntese e caracterização da cerâmica de $[\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}]$ para uso como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs)

Botucatu

2016

Rafael Innocenti Vieira da Silva

Síntese e caracterização da cerâmica de $[\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}]$ para uso como eletrólito
de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs)

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor junto à Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais

Botucatu

2016

Silva, Rafael Innocenti Vieira da.
Síntese e caracterização da cerâmica de
[BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}] para uso como eletrólito
de Células a Combustível de Cerâmicas
Protônicas (PCFCs) / Rafael Innocenti Vieira da
Silva, 2016.
117f.

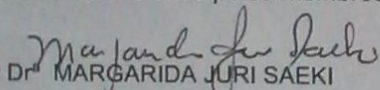
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

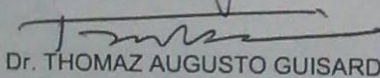
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual
Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu, 2016.

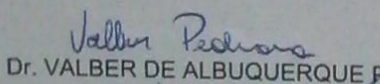
1. PCFC. 2. Cerato de bário dopado. 3. EDTA-
Citrato. 4. pH. I. Universidade Estadual Paulista.
Instituto de Biociências. II. Título.

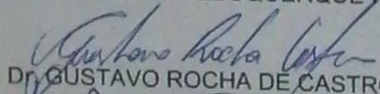
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL INNOCENTI VIEIRA DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

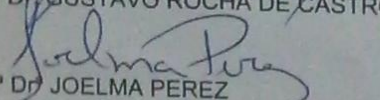
Aos 19 dias do mês de abril do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) UNESP Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a Dr^a MARGARIDA JURI SAEKI - Orientador(a) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade de Sorocaba, Prof. Dr. VALBER DE ALBUQUERQUE PEDROSA do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof^a Dr^a JOELMA PEREZ do(a) Departamento de Físico Química / Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RAFAEL INNOCENTI VIEIRA DA SILVA, intitulada **Síntese e caracterização da cerâmica de [BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O₃-] para uso como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs)**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^a Dr^a MARGARIDA JURI SAEKI


Prof. Dr. THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO


Prof. Dr. VALBER DE ALBUQUERQUE PEDROSA


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO


Prof^a Dr^a JOELMA PEREZ

Dedico este trabalho a toda minha família e a meus amigos

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo imenso apoio.

A Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki pela dedicação na orientação desta tese.

Ao Dr. Walter Kenji Yoshito pelo auxílio no preparo e avaliação do processo de densificação.

Ao Dr. Murillo Longo Martins pelo refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, ajuda na análise dos resultados de difratometria de raios X e pela amizade.

A Prof^a. Dr^a. Dayse I. Dos Santos pelo auxílio nas análises térmicas.

Ao Dr. Luis Gallego Martinez pela realização de análises de difratometria de raios X.

Ao atual Coordenador da POSMAT, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, pelo grande suporte dado durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha L. Filho (ex-coordenador da POSMAT) pelo grande suporte dado durante a realização deste trabalho.

Aos pesquisadores do Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla-ES: Prof. José Antonio Odriozola Gordon e Prof. Miguel Angel Centeno Gallego.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica do IBB-Unesp.

Ao Dr. Marcio de Paula e ao Msc. Carlos Alberto da Silva Bento do CAQI-IQSC pelas análises de EDX.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da Unesp de Botucatu-SP pelo apoio e amizade durante todos estes anos.

Aos amigos do laboratório: Marcos, Alexandre, Felipe, Vânia, Alis, entre outros.

Aos amigos de república: João Paulo, Felipe, Ricardo, entre outros.

À CNPq pela bolsa.

SILVA, R. I. V. Síntese e caracterização da cerâmica de $[\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}]$ para uso como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs). 2016. 117f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Instituto de Biociências, Botucatu, 2016.

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo preparar a cerâmica de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ considerando a aplicação como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs). A cerâmica foi preparada pelo Método do EDTA-Citrato e avaliou-se a influência do pH na estrutura, após a calcinação. Avaliou-se também sua influência na densificação, condutividade elétrica e estabilidade química em atmosfera de CO_2 . Os resultados de caracterização físico-química do material em pó indicaram a formação da fase perovskita sob sistema monoclinico em temperaturas de 700°C - 1000°C , mas que contem resíduos de carbonatos, independente da faixa de pH da síntese. Em temperaturas de calcinação de maiores que $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$, os materiais sintetizados em $5 \leq \text{pH} \leq 6$ mantiveram sob estrutura cristalina perovskita do sistema monoclinico (menos simétrico), porém, os materiais sintetizados em $8 \leq \text{pH} \leq 9$ organizaram-se sob estrutura cristalina perovskita no sistema ortorrômbico (mais simétrico). Para ambas as faixas de pH de síntese, resíduos de carbonatos estáveis foram encontrados até uma temperatura de 1200°C . Os materiais obtidos em ambas as faixas de pH apresentaram alto grau de densificação (densidades relativas $>97\%$), requerendo temperaturas de 1450°C . Os resultados de espectroscopia de impedância elétrica na faixa de 400°C - 600°C mostraram que o material sintetizado em $8 \leq \text{pH} \leq 9$ apresentou altos valores de condutividade protônica ($0,601\text{-}4,17 \text{ mS/cm}$) em atmosfera de $20\%\text{O}_2/\text{N}_2$ e $20\%\text{H}_2/\text{N}_2$ umidificadas. Os resultados de estabilidade térmica em atmosfera de 10% em mol de CO_2 mostraram que o material possui adequada estabilidade química em temperaturas de 500°C , podendo ser utilizado como eletrólito de PCFC sob esta condição.

Palavras-chave: PCFC, Cerato de bário dopado, EDTA-Citrato e pH.

SILVA, R. I. V. Synthesis and characterization of $[\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}]$ ceramics to be use as electrolyte of Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs). 2016. 117p. Thesis (Materials and Technology Science PhD) - UNESP, Biosciences Institute, Botucatu, 2016.

Abstract

This work aimed to prepare the $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic for the application as electrolyte of Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFCs). The ceramic was synthesized by EDTA-Citrate Method and the pH influence ($5 \leq \text{pH} \leq 6$ and $8 \leq \text{pH} \leq 9$) was evaluated. After, densification, electrical conductivity and chemical stability (in CO_2 10mol% atmosphere) were studied. Concerning to physicochemical characterization results of powder, it was observed the formation of perovskite phase with monoclinic system when treated at 700°C - 1000°C and it was observed the presence of stable carbonates up to $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ for both pH synthesis conditions. At $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$, the materials synthesized at $5 \leq \text{pH} \leq 6$ range maintained under perovskite monoclinic system (less symmetrical). On the other hand, the materials synthesized at $8 \leq \text{pH} \leq 9$ range structured under perovskite orthorhombic system (more symmetrical). After the densification process at $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ the materials maintained the previous crystalline structures. The materials showed high level of the densification (relative densities $>97\%$) for the both pH range. The electric impedance spectroscopy analysis of the materials synthesized at $8 \leq \text{pH} \leq 9$ range showed high protonic conductivity ($0,601\text{-}4,17 \text{ mS/cm}$) at humidified atmosphere of $20\%\text{O}_2/\text{N}_2$ and $20\%\text{H}_2/\text{N}_2$, at 400°C - 600°C range. The chemical stability results (in CO_2 10mol% atmosphere) showed that the material has adequate chemical stability in temperatures of $400\text{-}500^\circ\text{C}$ and that it can be used as PCFCs electrolyte in this temperature range.

Keywords: PCFC, doped barium cerate, EDTA-Citrate and pH.

Lista de Figuras

Figura	Título
2.1	Esquema de uma célula a combustível usando H_2 como combustível e O_2 como comburente. Especificamente, é apresentado um esquema de uma PCFCs com eletrólito condutor de íons prótons (adaptado de AMADO, 2007).
2.2	Relação de voltagem <i>versus</i> corrente e os vários tipos de polarização (adaptado de TICIANELLI <i>et al.</i> , 2005). Legenda. 1: potencial reversível da célula (E_o); 2: polarização por ativação dos eletrodos; 3: polarização por queda ôhmica (IR); 4: polarização por concentração; I: corrente gerada pela célula; R: resistência interna serial da célula; η_{c2} e η_{a2} : sobrepotenciais por ativação associados ao cátodo e ao ânodo, respectivamente; η_{c4} e η_{a4} : sobrepotenciais por concentração associados ao cátodo e ao ânodo, respectivamente; e V: voltagem resultante.
2.3	Estrutura da perovskita tipo ABO_3 : (a) célula unitária e (b) vista da estrutura formada em volta do átomo de A, isto é, entre os octaedros de átomos de B e O (adaptado de FU, 2011).
2.4	Esquema representativo em duas dimensões da rede cristalina da perovskita e defeito de Schottky tipo vacância de oxigênio (íons óxido, O^{2-}). Círculos pretos representam os possíveis cátions ($3+$ ou $4+$), círculos brancos representam os íons óxido e o espaço vazio a vacância de íons óxido (adaptado de BARRY CARTER, 2007).
2.5	Reação de formação de defeitos protônicos a partir da adsorção dissociativa da água (Equação 2.8). O quadrado representa a vacância de oxigênio, M o metal e O oxigênio da rede (Adaptado de LEFEBVRE-JOUD, 2009).
2.6	Gráfico do $\log(\sigma)$ versus $1/T$ para diferentes classes de materiais condutores iônicos (de prótons e de íons óxido) na faixa de temperatura das IT-SOFCs. Legenda: BCY: $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, BZY: $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, SDC: $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$, YSZ: zircônia estabilizada com 8mol% de ítria, LSGM: $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$ (Adaptado de FABBRI, 2010).
2.7	Mecanismo simplificado de condução protônica onde o próton migra se ligando a íons óxido vizinhos (Adaptado de LEFEBVRE-JOUD, 2009).
2.8	Estrutura cristalina tipo perovskita para (a) valores de $0,95 < t < 1,0$, indicando

sistema cúbico, de maior simetria (menos distorcido); e para (b) valores de $0,70 < t < 0,95$, podendo indicar sistema tetragonal, ortorrômico, romboédrico ou monoclinico, de menor simetria (mais distorcido). Círculos vermelhos indicam íons óxido; e círculos azuis e amarelos indicam diferentes cátions do sítio A da perovskita (Adaptado de BUTTNER, 1992).

- 2.9 (a) Variação do volume da célula unitária e (b) volume livre (V_f) e fator de tolerância (t) em materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ e Y) como função do raio iônico de terras raras. Círculos abertos representam o volume da cela para materiais dopados com Tb considerando a presença de Tb^{3+} e Tb^{4+} na estrutura (Adaptado de Amsif *et al*, 2011).
- 2.10 Variação da condutividade total em 300°C, 500°C e 600°C em materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ como função do raio iônico dos dopantes de terra rara em ar atmosférico úmido (Adaptado de Amsif *et al*, 2011).
- 2.11 Temperaturas de decomposição de carbonatos em função do tipo de elemento lantanídeo (Ln) (Adaptado de Foger *et al*; 1992).
- 2.12 Fotos dos géis e dos *puffs* obtidos na síntese de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método do EDTA-Citrato em pH5 [(a) e (b)] e em pH8 [(c) e (d)].
- 4.2 Fluxograma do processo de síntese de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.
- 4.3 Fluxograma do processo de densificação de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.
- 4.4 Corpo de prova utilizado nas medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica.
- 4.5 Montagem do sistema usado para os testes de condutividade (adaptado de DOMINGUES, 2009).
- 4.6 Diagrama de Nyquist para espectros de impedância. Na figura, f : frequência de oscilação (Hz), R_e = resistência do eletrólito (Ω), Z' : impedância da parte real (Ω) e Z'' : impedância da parte imaginária (Ω). (Adaptado de CARVALHO, 2006).
- 5.1 Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.
- 5.2 Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.
- 5.3 Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em

- ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.
- 5.4 Análise Térmica Simultânea [Análise Termogravimétrica (TG/DTA)] do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.
 - 5.5 Espectro de FTIR do gel seco a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em (a) pH5 e (b) pH8.
 - 5.6 Espectro de FTIR de uma amostra de carbonato de bário puro.
 - 5.7 Espectro de FTIR do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar referente à amostra de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtida pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.
 - 5.8 Espectro no infravermelho do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e calcinado a 1000°C/3h e 1200°C/3h. Na parte de baixo é mostrado o espectro de infravermelho do carbonato de bário puro para comparação.
 - 5.9 Espectro no infravermelho do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8 e calcinado a 1000°C/3h e 1200°C/3h. Na parte de baixo é mostrado o espectro de infravermelho do carbonato de bário puro para comparação.
 - 5.10 Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 calcinadas a 400°C/6h, 600°C/4h, 700°C/3h e 750°C/3h em ar. θ – perovskita (não é possível identificar o sistema cristalino); β - BaCO_3 (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO_2 (PDF 810792, ICSD 72155).
 - 5.11 Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH8 calcinadas a 400°C/6h, 600°C/4h, 700°C/3h e 750°C/3h em ar. θ – perovskita (não é possível identificar o sistema cristalino); β - BaCO_3 (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO_2 (PDF 810792, ICSD 72155).
 - 5.12 Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 calcinadas na faixa de 800°C/3h a 1200°C/3h em ar. θ – perovskita monoclinica (PDF 898268, ICSD 88590); β - BaCO_3 (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO_2 (PDF 716751, ICSD 92270).
 - 5.13 Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-

Citrato em pH8 calcinadas na faixa de 800°C/3h a 1200°C/3h em ar. α - perovskita (PDF 811386, ICSD 72768); θ – perovskita monoclinica (PDF 898268, ICSD 88590); β - BaCO₃ (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO₂ (PDF 810792, ICSD 72155).

- 5.14 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 (a, b, c) e pH8 (d, e, f) submetidas ao tratamento térmico a 1000°C/3h. Magnificações de 10000x (a, b, d, e); e 20000x (c, f).
- 5.15 Difratomogramas de Raios X (DRX) das amostras de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em (a) pH8 e (b) pH5, e densificadas a 1450°C/3h em ar. θ - perovskita monoclinica (PDF 716751, ICSD 92270); α - perovskita ortorrômbica (PDF 898268, ICSD 88590)].
- 5.16 Difratomogramas de Raios X (DRX) mostrados na Figura 5.14 com 2 θ na faixa de 25-40° indicando a presença de 2as fases. (a) pH5 e (b) pH8. θ - perovskita monoclinica (PDF 716751, ICSD 92270); α - perovskita ortorrômbica (PDF 898268, ICSD 88590); δ - CeO₂ (PDF 810792, ICSD 072155); σ - Y₂O₃ (PDF 895591, ICSD 086813).
- 5.17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da pastilha do material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} densificado a 1450°C/3h. Figura [5.17(a, b, c)], pH5; e Figura [5.17(d, e, f)], pH8.
- 5.18 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fratura da pastilha do material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} densificado a 1450°C/3h. Figura [5.18(a, b, c)], pH5; e Figura [5.18(d, e, f)], pH8.
- 5.19 Espectros de impedância obtidos em ar sintético, na faixa de temperatura de 400°C-800°C, para da pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} obtida em pH8.
- 5.20 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente), na faixa de temperatura de 400°C-800°C, para da pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} obtida em pH8.
- 5.21 Resultados de condutividade total (σ) em função da temperatura para o material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} obtido em pH8.
- 5.22 Difrátograma de raios X das amostras de BaZr_{0,10}Ce_{0,70}Y_{0,10}Yb_{0,10}O_{3- δ} sintetizadas em pH5, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em

- mol de CO₂ (diluído em N₂).
- 5.23 Difratoograma de raios X das amostras de BaZr_{0,10}Ce_{0,70}Y_{0,10}Yb_{0,10}O_{3-δ} sintetizadas em pH5, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂).
- 5.24 Difratoograma de raios X das amostras de BaZr_{0,10}Ce_{0,70}Y_{0,10}Yb_{0,10}O_{3-δ} sintetizadas em pH8, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂).
- 5.25 Difratoograma de raios X das amostras de BaZr_{0,10}Ce_{0,70}Y_{0,10}Yb_{0,10}O_{3-δ} sintetizadas em pH8, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂).
- 8.1 Gráficos de Rietveld das amostras do material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} sintetizado em pH5 e densificado a 1450°C/3h.
- 8.2 Gráficos de Rietveld das amostras do material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} sintetizado em pH8 e densificado a 1450°C/3h.
- 8.3 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 400°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.
- 8.4 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.3. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.
- 8.5 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 500°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.
- 8.6 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.5. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.
- 8.7 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 600°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.
- 8.8 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.7. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.
- 8.9 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 700°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.
- 8.10 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como

- diluyente) a 800°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.
- 8.11 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 400°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.
- 8.12 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.11. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.
- 8.13 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 500°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.
- 8.14 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.13. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.
- 8.15 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 600°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.
- 8.16 Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.15. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.
- 8.17 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 700°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.
- 8.18 Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 800°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

Lista de Tabelas

Tabela	Título
2.1	Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível (adaptado de WENDT, 2000 e AMADO, 2007).
5.1	Análise composicional semi-quantitativa por EDX das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas em pH5 e pH8, tratadas a 1000°C/3h.
5.2	Resultados do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8, e densificado a 1450°C/3h.
5.3	Análise composicional semi-quantitativa por EDX das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e densificadas na temperatura de 1450°C/3h.
5.4	Resultados das medidas de densidade hidrostática, densidade geométrica da pastilha a verde, densidade geométrica da pastilha sinterizada, densidade teórica obtida pela análise de DRX/REMR e densidade relativa para as amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e densificadas na temperatura de 1450°C/3h.
5.5	Resistência do eletrólito (Ω) quando $Z''=0$ e condutividades (mS/cm) para o material $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido em pH8.

Lista de Abreviações e Siglas

AFC	Célula a combustível alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
Air	Ar sintético
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BCG	Cerato de bário dopado com gadolína (<i>Gadolinium doped barium cerate</i>) ($\text{BaCe}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$)
BCY	Cerato de bário dopado com ítria (<i>Yttrium doped barium cerate</i>) ($\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$)
BZY	Zirconato de bário dopado com ítria (<i>Yttrium doped barium zirconate</i>) ($\text{BaZr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$)
CA	Ácido cítrico
COP	Conferência para a mudança do clima (<i>Climate Change Conference</i>)
DMFC	Célula a combustível de metanol direto (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DRX	Difratometria de Raio X
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential thermal analysis</i>)
EDTA	Acido etilenodiamino tetra-acético
EDX	Análise Semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raio X
EIE	Espectroscopia de Impedância Elétrica
FTIR	Espectroscopia no Infra-vermelho com transformadas de Fourier (<i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i>)
HTPC	Condutores protônicos de alta temperatura (<i>High Temperature Proton Conductors</i>)
HT-SOFC	Célula a combustível de óxido sólido a altas temperaturas (<i>High Temperature - Solid Oxide Fuel Cell</i>)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IT-SOFC	Célula a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias (<i>Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell</i>)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Ln	Lantanídeo
LSGM	Galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (<i>Strontium and Magnesium doped Lanthanum Gallate</i>) ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$)

M-AC	Metal complexado pelo ácido cítrico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
M-EDTA	Metal complexado pelo EDTA
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFC	Célula a combustível microbiana (<i>Microbial Fuel Cell</i>)
OCV	Voltagem de circuito aberto (<i>Open Circuit Voltage</i>)
PABA	Ácido 4-aminobenzóico
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PCFC	Célula a combustível de cerâmica protônica (<i>Protonic Ceramic Fuel Cell</i>)
PDF	Powder Diffraction File
PE	Ponto de ebulição
PEG600	Polietilenoglicol 600
PEMFC	Célula a combustível de troca protônica (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PEMFC	Célula a combustível de eletrólito polimérico na forma de membrana (<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
PVA	Álcool polivinílico
PVB 90	Butvar 90
REMR	Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld
SDC	Ceria dopada com samária (<i>Samaria-doped Ceria</i>) ($\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$)
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cel</i>)
TG	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
TR	Terra rara
YSZ	Zircônia estabilizada com ítrio (<i>Yttrium-Stabilized Zirconia</i>) ($\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$)
ZAFC	Célula a combustível de Ar-Zinco (<i>Zinc Air Fuel Cell</i>)

Lista de Símbolos

A	Área
e^-	Elétrons
E_0	Potencial padrão da célula
$Fm3m(225)$	Grupo espacial cristalino - Sistema cúbico
h^+	Buracos eletrônicos
I	Corrente
$I12/m1(12)$	Grupo espacial cristalino - Sistema monoclinico
ℓ	Espessura
$OH_{\dot{O}}$	Íon hidróxido ocupando a vacância de oxigênio. Representa o defeito protônico
O^x_O	Íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina
$Pmcn(62)$	Grupo espacial cristalino - Sistema ortorrômico
$Pnma(62)$	Grupo espacial cristalino - Sistema ortorrômico
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio
R	Resistência ôhmica do eletrólito
r	Raio iônico
T	Temperatura
t	Fator de tolerância de Goldschmidt
V	Voltagem
$V_{\ddot{O}}$	Vacância de oxigênio duplamente ionizada
X'_B	Íon de valência 3+ substituindo o elemento do sítio B da perovskita
Z	Impedância elétrica
Z'	Parte real da impedância elétrica
Z''	Parte imaginária da impedância elétrica
η_a	Sobrepotencial devido a polarização no ânodo
η_c	Sobrepotencial devido a polarização no cátodo
σ	Condutividade elétrica

Sumário

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Problemas ambientais e a busca por fontes e sistemas de produção de energia alternativos	24
2.2. Células a combustível	25
2.3. Células a combustível de cerâmicas protônicas (PCFCs)	27
2.4. Propriedades gerais dos materiais de PCFCs	30
2.5. Materiais HTPCs e a condução protônica em PCFCs	32
2.6. Eletrólitos de ceratos de bário dopados ($\text{BaCeM}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$)	36
2.7. Eletrólitos de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	41
2.8. O método do EDTA-Citrato e as condições de obtenção de eletrólitos de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	45
3. OBJETIVOS	47
4. PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1. Preparação de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método de síntese do EDTA-Citrato	48
4.2. Densificação dos materiais de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	52
4.3. Caracterizações	54
4.3.1. Caracterização do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	54
4.3.1.1. Análise Térmica Simultânea (TG/DTA)	54
4.3.1.2. Espectrofotometria no infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	54
4.3.1.3. Difratomia de raios X (DRX)	54
4.3.1.4. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX)	55
4.3.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4.3.2. Caracterização da densificação do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	56
4.3.2.1. Difratomia de raio X (DRX)	56

4.3.2.2. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX)	56
4.3.2.3. Densidade Aparente pelo Método de Arquimedes	57
4.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.3.3. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)	57
4.3.4. Estudo da estabilidade química em atmosfera de CO ₂	61
 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	 62
5.1. Caracterização do material de BaZr _{0,1} Ce _{0,7} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ} obtido pelo Método do EDTA-Citrato	 62
5.1.1. Análise térmica simultânea (TG/DTA)	62
5.1.2. Infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	68
5.1.3. Difração de Raios X (DRX)	73
5.1.4. Análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	 80
5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
5.2. Avaliação da densificação do material de BaZr _{0,1} Ce _{0,7} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	84
5.2.1. Difractometria de Raios X (DRX) com Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR)	 84
5.2.2. Análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	 88
5.2.3. Densidade aparente pelo Método de Arquimedes	89
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	90
5.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica	93
5.4. Estudo da estabilidade química em atmosfera de CO ₂	98
 6. CONCLUSÕES	 102
 7. REFERÊNCIAS	 103
 8. APÊNDICE	 109

1. INTRODUÇÃO

Célula a combustível é um sistema eletroquímico que converte a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem passar por etapas de perda de calor como em um sistema de combustão interna, isto é, sem sofrer as limitações termodinâmicas previstas para esse tipo de processo (Carnot). Assim, é uma forma eficiente de geração de eletricidade ($\geq 40\%$ de eficiência contra 14% , das máquinas térmicas). Dentre os vários tipos de células, aquelas de óxidos sólidos (SOFC) se destacam por apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de células (SUN, 2007), como a possibilidade de alimentá-las com diversos tipos de combustível além do hidrogênio, reciclagem de combustível e calor (cogeração), que traz um incremento na eficiência de conversão ($\cong 80\%$).

Apesar do atual estágio de desenvolvimento das SOFCs (100kW com eficiência de 50% , sem cogeração), estas ainda requerem temperaturas de operação na faixa de 700°C - 1000°C [*High Temperature - Solid Oxide Fuel Cell* (HT-SOFC)] para se obter adequada condutividade iônica no eletrólito. Nestas temperaturas, a condutividade se dá pelo movimento de íons óxidos (O^{2-}) (MUCCILLO, 2008).

Os esforços concentram-se na tentativa de diminuir as temperaturas de operação, para a faixa de 450 - 650°C , mantendo-se a condutividade iônica em valores que viabilizem sua utilização prática (FABBRI, 2010). São as chamadas IT-SOFC (*Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell*). A diminuição da temperatura é desejada uma vez que diminui as reações nas interfaces, que provoca mudanças nas propriedades físico-químicas, minimiza problemas que derivam da diferença do coeficiente de expansão entre materiais, gradiente de temperatura etc.

Existem duas classes principais de materiais usados em eletrólitos de IT-SOFC: os condutores de íons óxido (O^{2-}) e os condutores de prótons [H^{+} , também chamados de “*High Temperature Proton Conductors*” (HTPCs)]. IT-SOFCs a base de HTPCs são também chamadas de PCFC (*Protonic Ceramic Fuel Cell*). De modo geral, quando comparado aos materiais condutores de íons óxido, os HTPCs são materiais que apresentam menor energia de ativação e maior condutividade sendo mais adequados para uso em IT-SOFCs. Além disso, nas células baseadas em HTPC, a água é produzida no cátodo, evitando a diluição do combustível (FABBRI, 2010).

Entre os HTPCs mais estudados, tem-se o cerato de bário dopado com ítria, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) e o cerato de bário dopado com gadolínio, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCG), os quais apresentam maiores valores de condutividade protônica, porém, ambos apresentam baixa estabilidade química na presença de gases ácidos, como CO_2 e SO_2 . Por outro lado, zirconato de bário dopado com ítria, $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY), apresenta adequada estabilidade química, contudo a condutividade protônica é insuficiente para aplicações práticas (FABBRI, 2008; BI, 2009; RICOTE, 2009; FABBRI, 2010, AHMED, 2010). Assim, a estratégia adotada para se obter materiais mais estáveis é a co-dopagem de BCY (ceratos) com BZY (zirconatos), como em $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BI, 2009; WANG, 2012).

Seguindo tal estratégia, Yang et al (2009), estudaram a influência de um terceiro dopante, Yb^{3+} , em $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, onde a presença de 10% em mol de Y^{3+} e 10% em mol de Yb^{3+} tornou o material tolerante a CO_2 , e até mesmo ao SO_2 , sem levar às perdas consideráveis na condutividade protônica (já que utilizou-se somente 10% em mol de Zr). Tal material, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, é considerado promissor para uso como eletrólito de PCFC.

Dentre os métodos de síntese utilizados para a preparação de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, tem-se aqueles derivados do método de Pechini (PECHINI, 1967), como o método do EDTA-Citrato, devido a esta classe de métodos possibilitar um adequado controle da estequiometria e homogeneidade a nível atômico do material a ser sintetizado (KAKIHANA, 1999). Não obstante, deve-se enfrentar alguns problemas inerentes ao método: (i) a obtenção de pós com baixas áreas superficiais, devido a necessidade de altas temperaturas ($\geq 1000^\circ\text{C}$) para eliminar a carga orgânica e obter a fase cristalina de interesse; e (ii) a eliminação de resíduos de carbonatos que são estáveis até temperaturas tão altas quanto 1200°C .

Contudo, não há na literatura estudos que comprovem que o método do EDTA-Citrato é um derivado do método de Pechini (com a formação de ligações cruzadas de poliésteres), os quais poderiam levar a otimização da obtenção de um material monofásico, a saber: a formação de ligações cruzadas de poliésteres durante a obtenção do gel no Método de Pechini ajuda a manter a distribuição homogênea dos cátions metálicos na rede polimérica do gel, diminuindo a chance de segregação precoce destes cátions durante a etapa de tratamento térmico, o que otimiza a obtenção de um material monofásico (KAKIHANA, 1999). Há

poucos trabalhos (WANG, 2012) que buscam avaliar diferentes processamentos do gel os quais poderiam levar a otimização da eliminação dos carbonatos e do processo de densificação. Tão pouco, avaliaram a influência do pH na obtenção da solução precursora do gel (ZHOU, 2006; HIEU, 2012), posto que, valores de pH básicos melhoram a complexação dos cátions metálicos pelo EDTA e pelo Ácido-cítrico, dificultando a segregação destes cátions durante a etapa de tratamento térmico e otimizando a obtenção de um material monofásico. Não há na literatura estudos que avaliam a influência da etilenodiamina como um agente modificador de pH para a obtenção do gel, a qual poderia atuar como um agente complexante auxiliar (KAKIHANA, 1996; HARRIS, 2005).

Assim, considera-se importante a avaliação do método do EDTA-Citrato no que tange às variáveis de preparação (pH e formação de ligação de ésteres) e processamento (temperaturas de secagem e queima) do gel tendo com foco: (i) a eliminação dos carbonatos; e a (ii) a formação da fase cristalina para tratamentos térmicos $\geq 1000^{\circ}\text{C}$. A caracterização destas 2 propriedades são cruciais para a obtenção de um eletrólito denso e condutor.

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo principal preparar a cerâmica de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método do EDTA-Citrato considerando a aplicação como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs ou IT-SOFCs). Estudar-se-á a influência do pH e do processamento do gel nas propriedades morfológicas, químicas e estruturais do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Diante dos resultados de caracterização físico-química, será avaliada: (i) a densificação do material; (ii) a condução elétrica sob diferentes atmosferas gasosas e temperaturas; (iii) e a estabilidade química em atmosfera de CO_2 .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Problemas ambientais e a busca por fontes e sistemas de produção de energia alternativos

Questões relacionadas a problemas ambientais nasceram com a Revolução Industrial (século XVIII) e as preocupações para minimizar ou diminuir as estão em destaque nas últimas décadas, principalmente devido às consequências no clima. Como exemplos da preocupação, citam-se as reuniões e os acordos internacionais durante a Conferência das Nações Unidas sobre “Ambiente e Desenvolvimento” (Rio de Janeiro, 1992), COP-3 (Protocolo de Kyoto-1997), Rio+10(2002), COP-15 (2009) etc (CUNHA, 2009; IPEA, 2011). Entre os principais objetivos destes acordos estão: (i) buscar formas de estagnar as concentrações de gases estufas (CO_2 , CH_4 , CH_xF_y , NO_x , SF_6 etc) sem prejudicar de maneira significativa a economia; (ii) estabelecer instrumentos de política internacional de mercado para países mais e menos poluidores, como impostos sobre o carbono e o fundo verde para o clima (“Green Climate Fund”); (iii) incentivar a adoção de tecnologias limpas etc (DINIZ, 2007; MOREIRA, 2008; IPEA, 2011; LOPES, 2014).

Apesar da controvérsia sobre as reais causas das alterações climáticas, um ponto da discussão é consenso, de que há um impacto ambiental significativo causado pelo uso da matriz energética baseada em combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo ou gás natural etc), além da forte dependência da sociedade (socialmente, politicamente e economicamente) para com esta matriz (DINIZ, 2007; MOREIRA, 2008; IPEA, 2011; LOPES, 2014).

Considerando o problema da extensão deste impacto ambiental e que nunca houve um aumento tão crescente da demanda por energia (limpa ou não), a grande prioridade para a sociedade atual reside na busca por fontes alternativas de energia, bem como o desenvolvimento de sistemas que transformam tais fontes em energia útil de forma mais eficiente (ALDABÓ, 2004; SERRA, 2005; GOLDEMBERG, 2005; AMADO, 2007; CARNEIRO, 2008; LOPES, 2014).

As pesquisas apontam, como possíveis fontes de energia renováveis, a biomassa, sistemas geotérmicos, energia eólica, água etc. Apontam também para novos sistemas de produção (transformação) de energia, como: micro-hidráulicas, microturbinas, células fotovoltaicas, pilhas a combustível etc, que podem tanto diminuir a dependência aos

combustíveis fósseis, como diversificar e otimizar a matriz energética, diminuindo assim o impacto ambiental (ALDABÓ, 2004; SERRA; 2005; GOLDEMBERG, 2005; AMADO, 2007; LOPES, 2014).

2.2. Células a combustível

Poucas tecnologias de conversão de energia possuem o conjunto de benefícios que a célula a combustível oferece. Entre eles estão: a baixas emissões de poluentes do tipo COx, NOx e aromáticos; escalável (adaptável à diferentes aplicações variando tamanho e potência) e flexível (com relação ao combustível utilizado); possibilidade de co-geração de eletricidade e calor, entre outras. Consequentemente, células a combustível são atualmente vistas como um dos sistemas de conversão de energia mais promissor (ALDABÓ, 2004; DE FLORIO, 2004; SERRA; 2005; AMADO, 2007).

Célula a combustível é um sistema eletroquímico que faz a conversão direta da energia química de um combustível em energia elétrica, sem a necessidade (em tese) de passar por etapas que envolvem perdas de calor como em um sistema de combustão interna, isto é, sem passar pelo ciclo termodinâmico (Carnot). Assim, é uma forma altamente eficiente de geração de eletricidade (no caso do uso de gás natural como combustível, a eficiência chega a 50% sem co-geração e 85% com co-geração). As células encontram-se aplicadas atualmente, em nível de teste, em: prédios comerciais, indústrias, veículos de passageiros, ônibus, empilhadeiras, celulares, laptops, residências etc (ALDABÓ, 2004; DE FLORIO, 2004; SERRA; 2005; AMADO, 2007; SUN, 2007).

À princípio, uma célula a combustível opera como uma bateria, mas que não para de gerar corrente elétrica se a alimentação externa de combustível for contínua, isto é, não requer recarga. Em outras palavras, é uma bateria na qual os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante (ALDABÓ, 2004; DE FLORIO, 2004; SERRA; 2005; AMADO, 2007; SUN, 2007).

De maneira geral, toda célula a combustível é constituída de quatro unidades básicas (Figura 2.1): (i) o eletrólito; (ii) o cátodo, eletrodo exposto ao comburente (oxigênio ou ao ar); (iii) o ânodo, eletrodo exposto ao combustível (ex., H₂); e (iv) o coletor de corrente (ALDABÓ, 2004; DE FLORIO, 2004; SERRA; 2005; AMADO, 2007; SUN, 2007). O

combustível que acarreta menor sobrepotencial na conversão eletroquímica é o gás hidrogênio e, sendo a água o produto formado, não há emissão de CO₂ na atmosfera. Contudo, não sendo a fonte primária, o H₂ é comumente obtido pela reação de reforma catalítica de HCs (processo endotérmico) com posterior purificação, tornando o processo mais custoso e levando à emissão de CO₂ na atmosfera. Há também a possibilidade de realização de reforma interna ou oxidação direta no ânodo da célula. Nestes casos, tanto o processo eletroquímico como o de reforma interna ou de oxidação direta devem ocorrer com boa eficiência. Os combustíveis atualmente avaliados para uso em sistemas com reforma interna ou com oxidação direta são: CO, hidrocarbonetos (gás natural e biogás), metanol e etanol etc. (AGRELL, 2002; CORTRIGHT, 2002; SHABAKER, 2004; SUN, 2007).

Existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito empregado, como, por exemplo, a AFC (*Alkaline Fuel Cell*), a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), a PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), a MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), e a SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) (WENDT, 2002; ALDABÓ, 2004; SERRA, 2005; AMADO, 2007). A Tabela 2.1 resume as características gerais dos principais tipos citados anteriormente. Durante o desenvolvimento dessas células surgiram variedades, como: PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), MFC (*Microbial Fuel Cell*), a ZAFC (*Zinc Air Fuel Cell*) e a PCFC (*Protonic Ceramic Fuel Cell*) (ALDABÓ, 2004; SERRA, 2005).

Dentre os tipos de células citadas anteriormente, aquelas de óxidos sólidos (SOFC) se destacam por apresentarem algumas vantagens em relação a outros tipos de células: ausência de vazamentos de líquidos e corrosão; possibilitam o uso de reforma interna (reforma no próprio eletrodo); apresentam um alto valor de eficiência teórica de conversão; tem a capacidade de cogeração de eletricidade e calor, cujo calor pode ser aproveitado por outros sistemas etc (ALDABÓ, 2004; SUN, 2007; AMADO, 2007). Com a cogeração, a eficiência global de aproveitamento da energia do combustível pode chegar a 80%.

Por outro lado, apresentam algumas desvantagens, como: alto custo; ocorrência de reações indesejadas no estado sólido; problemas com diferentes coeficientes de expansão térmica para materiais de composições diferentes, possibilitando a ocorrência de trincas; ainda requerem temperaturas de operação na faixa de 700°C-1000°C [*High Temperature - Solid Oxide Fuel Cell* (HT-SOFC)] para se obter adequada condutividade iônica no eletrólito

[nestas temperaturas, a condutividade se dá majoritariamente pelo movimento de íons óxidos (O^{2-})] (MUCCILLO, 2008).

Tabela 2.1. Características gerais dos diferentes tipos de Células a Combustível (adaptado de WENDT, 2000 e AMADO, 2007).

Tipos	Eletrólito	Eletrodos	Espécie condutora	T _{operação} (°C)	Combustível	Eficiência de conversão (%) *	Problemas
PEMFC	Membrana polimérica de troca protônica	Carbono e metais nobres	H^+	50-200	H_2 , HC, metanol	40-60	Custo da membrana e dos metais nobres; e envenenamento por CO
AFC	Hidróxido de potássio	Metais não nobres	OH^-	65-250	H_2	45-60	Envenenamento por CO_2
PAFC	Ácido Fosfórico	Carbono e Pt	H^+	170-200	H_2 , HC	35-45	Custo dos metais nobres, envenenamento por CO e corrosão
MCFC	Carbonato fundido de Li, Na e K	Níquel e óxido de níquel	CO_3^{2-}	650	HC, H_2 , CO	45-60	Necessidade de reciclagem de CO_2 e interface trifásica de difícil controle
SOFC	Cerâmicas condutoras	Compósitos cerâm/metal	O^{2-} - H^+	600-1000 400-700	HC, H_2 , CO	50-60	Expansão térmica e reatividade de materiais

* sem co-geração

Atualmente os esforços concentram-se na tentativa de diminuir a temperatura de operação para a faixa de 400-700°C mantendo-se as condutividades iônicas em valores que viabilizem sua utilização prática (LEFEBVRE-JOUD, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014). São as chamadas IT-SOFC (*Intermediate Temperature – Solid Oxide Fuel Cell*).

2.3. Células a combustível de cerâmicas protônicas (PCFCs)

Existem duas classes principais de materiais usados em IT-SOFC: os condutores de íons óxido (O^{2-}) e os condutores de prótons [H^+ , também chamados de “*High Temperature Proton Conductors*” (HTPCs)]. IT-SOFCs a base de HTPCs são também chamadas de PCFC (*Protonic Ceramic Fuel Cell*). De modo geral, quando comparado aos materiais condutores de íons óxido, os HTPCs são materiais mais adequados para uso em IT-SOFCs, já que apresentam menor energia de ativação e maior valor de condutividade iônica. Além disso, nesses sistemas a água é produzida no cátodo, evitando a diluição do combustível

(LEFEBVRE-JOUD, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014). Abaixo é apresentado um esquema de uma PCFC (Fig. 2.1).

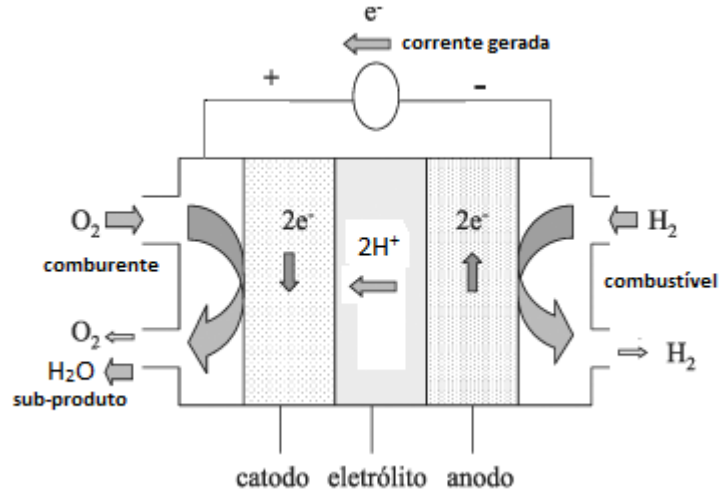
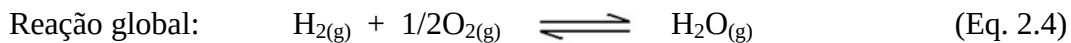
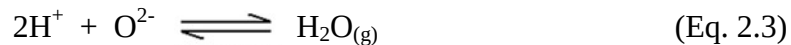
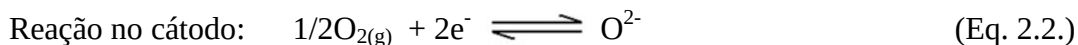
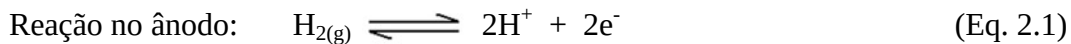


Figura 2.1. Esquema de uma célula a combustível usando H_2 como combustível e O_2 como comburente. Especificamente, é apresentado um esquema de uma PCFCs com eletrólito condutor de íons prótons (adaptado de AMADO, 2007).

Cabe esclarecer que no esquema acima, em 2D, o interconector não está representado. Num esquema em 3D ele estaria em contato com os eletrodos e a parte próxima ao eletrodo seria rica em ranhuras por onde percorre o gás a alimentar os eletrodos.

Abaixo são apresentadas as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo (de modo simplificado), quando o hidrogênio é usado como combustível.



Inicialmente, no ânodo, moléculas de H_2 são oxidadas a íons protônicos (denominados defeitos protônicos) (Eq. 2.1). Guiados pela diferença de potencial químico entre os compartimentos do combustível (H_2) e do ar (O_2) da célula, íons prótons (H^+) migram através do eletrólito por meio de ligações com oxigênio da rede até o cátodo (ver tópico 2.5). No cátodo, primeiramente, moléculas de O_2 são reduzidas a O^{2-} (Eq. 2.2) que, posteriormente

reagem com os H^+ vindos do ânodo, formando H_2O (Eq. 2.3). Na Equação 2.4 é mostrada a reação global.

É importante citar, que moléculas de água também podem contribuir na formação de defeitos protônicos no ânodo. Na verdade, como será apresentado posteriormente (tópico 2.5), a formação de defeitos protônicos a partir da água é determinante para condutividade protônica no caso de determinados materiais e em temperaturas de operação na faixa das IT-SOFCs (400-700°C).

A voltagem ideal (E_0) de uma célula eletroquímica sob condições de circuito aberto (*Open Circuit Voltage* - OCV) pode ser calculada à partir de dados termodinâmicos, sendo de 1,15V a 800°C (SAEKI, 1993). Essa voltagem é estabelecida pela diferença na pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) no ânodo (atmosfera de hidrogênio umidificado) e ar no cátodo (GORTE, 2003; SUN, 2007), podendo ser prevista pela equação de Nernst. Contudo, a voltagem resultante (V) sob condições de operação é frequentemente menor do que E_0 , dada por:

$$V = E_0 - IR - \eta_c - \eta_a \quad (\text{Eq. 2.5})$$

onde I é a corrente gerada pela célula, R a resistência interna serial da célula, η_c e η_a são os sobrepotenciais devidos às polarizações associadas ao cátodo e ao ânodo, respectivamente. Sendo mais específico, o decréscimo da voltagem é causado por três principais tipos de perdas que são irreversíveis: perda devido à polarização por ativação, perda por queda ôhmica e perda devido à polarização por transporte de massa, como mostra o gráfico apresentado na Figura 2.2.

No caso de células a combustível de alta temperatura (que incluem as PCFCs), as perdas relacionadas a ativação são usualmente menos significativas, diferente das perdas relacionadas ao transporte de massa que, normalmente, são determinantes (GORTE, 2003; SUN, 2007).

Por outro lado, estas perdas podem ser minimizadas pela otimização das propriedades dos materiais componentes da célula a combustível.

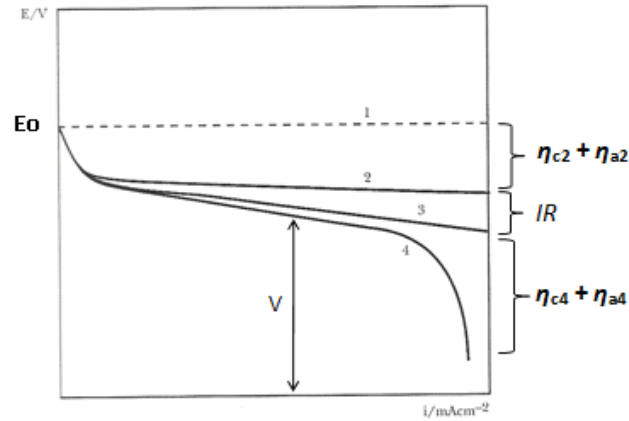


Figura 2.2. Relação de tensão *versus* corrente e os vários tipos de polarização (adaptado de TICIANELLI *et al.*, 2005). Legenda. 1: potencial reversível da célula (E_0); 2: polarização por ativação dos eletrodos; 3: polarização por queda ôhmica (IR); 4: polarização por concentração; I: corrente gerada pela célula; R: resistência interna serial da célula; η_{c2} e η_{a2} : sobrepotenciais por ativação associados ao cátodo e ao ânodo, respectivamente; η_{c4} e η_{a4} : sobrepotenciais por concentração associados ao cátodo e ao ânodo, respectivamente; e V: tensão resultante.

2.4. Propriedades gerais dos materiais de PCFCs

Como qualquer célula a combustível, as PCFCs também são constituídas de quatro unidades básicas (ver Figura 2.1): (i) o eletrólito; (ii) o cátodo; (iii) o ânodo; e (iv) o coletor de corrente ou interconector.

Os materiais componentes do interconector devem ter alta condutividade eletrônica (conduzir os elétrons do ânodo ao cátodo), não ter condutividade iônica (para evitar a perda de íons H^+ e O^{2-} , no ânodo e cátodo, respectivamente), ser densos (para otimizar a condução eletrônica e impedir a difusão de gases), ter um coeficiente de expansão térmica compatível com o do ânodo e cátodo, assim como ser estável em atmosfera oxidante e redutora (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003; SHAO, 2012). Exemplos de materiais comumente aplicados como interconectores em PCFC, estão: $La_{0,8}Sr_{0,05}Ca_{0,15}(Cr_{1-x}M_x)O_3$ (M

= Cu, Ni, V; $x = 0,02, 0,1, 0,5$), $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,02}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ e aço ferrítico inoxidável (SHAO, 2012).

Os materiais componentes do cátodo devem ser porosos (para permitir difusão do O_2 e da H_2O), dissociar facilmente a molécula de O_2 , ter alta condutividade iônica [de íons óxido(O^{2-})], ter alta condutividade eletrônica (elétrons vindos do circuito externo), ser estáveis em atmosferas oxidantes (P_{O_2} de ~ 1 atm) e ter um coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e interconector (GORTE, 2003; DE FLORIO, 2004). Dentre os materiais avaliados para uso em cátodos das PCFC, estão: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$ e Co), $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, entre outros (FABBRI, 2010; SHAO, 2012).

Os materiais componentes do ânodo devem ser porosos (para permitir difusão do H_2 , CO ou outro combustível), dissociar facilmente a molécula de H_2 e/ou H_2O (ou outro combustível), ter alta condutividade iônica [de íons prótons (H^+)], ter alta condutividade eletrônica (elétrons a serem conduzidos ao circuito externo), ser estáveis em atmosferas redutoras (P_{O_2} de $\sim 10^{-20}$ atm) e ter um coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e interconector (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003). Normalmente, compósitos constituídos de metal e cerâmica são utilizados, como: $\text{NiO-BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{NiO-BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{NiO-SrCe}_{0,9}\text{Yd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{NiO-BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{NiO-BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, entre outros (PARK, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014), onde o NiO são reduzidos antes da operação.

Os materiais que constituem o eletrólito devem ser densos (impedir a difusão de gases entre o ânodo e o cátodo), ter alta condutividade iônica (de íons prótons), não ter condutividade eletrônica (para evitar que os elétrons passem do ânodo para o cátodo pelo eletrólito causando curto-circuito), devem ser estáveis tanto em atmosfera oxidante (P_{O_2} de ~ 1 atm) como redutora (P_{O_2} de $\sim 10^{-20}$ atm), já que estão em contato tanto com o ânodo quanto com o cátodo. Considerando ainda que a temperatura de operação das SOFCs são, em geral, determinadas pela condutividade iônica do eletrólito, constata-se uma tendência para o uso de eletrólitos estruturalmente finos suportados sobre eletrodos (DE FLORIO, 2004; GORTE, 2003). Exemplos de materiais comumente utilizados em PCFC são: $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCe}_{0,9}\text{Yd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, entre outros (PARK, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014).

No próximo tópico é apresentada a principal classe de materiais condutores de prótons utilizada como eletrólito de PCFCs.

2.5. Materiais HTPCs e a condução protônica em PCFCs

Conhecidos desde a década de 80, os HTPCs tem recebido uma maior atenção nos últimos anos. Contudo, a classe de materiais HTPCs mais estudada continua sendo os óxidos tipo perovskita (ABO_3), com elementos alcalinos terrosos como, Ba^{2+} e Sr^{2+} , ocupando o sítio A e, elementos como, Ce^{4+} e Zr^{4+} , ocupando o sítio B (Figura 2.3) (LEFEBVRE-JOUD, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014).

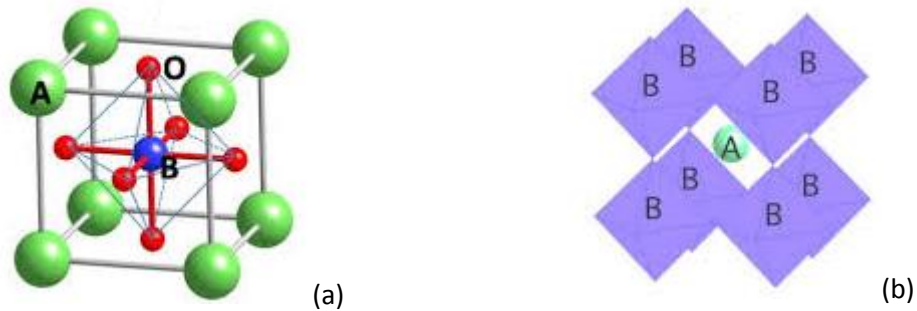


Figura 2.3. Estrutura da perovskita tipo ABO_3 : (a) célula unitária e (b) vista da estrutura formada em volta do átomo de A, isto é, entre os octaedros de átomos de B e O (adaptado de FU, 2011).

Uma condição fundamental para a condução protônica é a existência de vacância de oxigênio na rede cristalina da perovskita [Defeitos de Schottky (ver Figura 2.4)], obtida através da substituição de elementos com valência 4+ do sítio B do sistema ABO_3 por elementos de valência 3+, normalmente, Gd^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Nd^{3+} , In^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} etc, como mostra a reação abaixo:



Nesta reação, como em outras que seguem, utilizou-se a notação de Kröger & Vink, em que X'_B representa o íon de valência 3+ substituindo o elemento do sítio B da

perovskita, O^x_O representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina e $V_{\ddot{O}}$ é vacância de oxigênio duplamente ionizada.

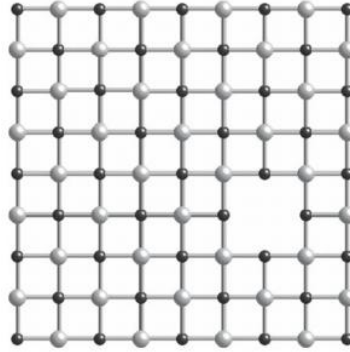
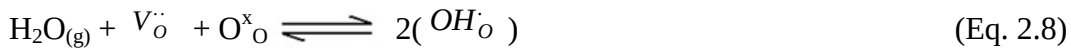


Figura 2.4. Esquema representativo em duas dimensões da rede cristalina da perovskita e defeito de Schottky tipo vacância de oxigênio (íons óxido, O^{2-}). Círculos pretos representam os possíveis cátions ($3+$ ou $4+$), círculos brancos representam os íons óxido e o espaço vazio a vacância de íons óxido (adaptado de BARRY CARTER, 2007).

Os chamados "defeitos protônicos" podem ser incorporados na rede de duas maneiras, mostrados abaixo:



Nestas reações, $(OH^{\cdot}_O)$ representa o íon hidróxido ocupando a vacância de oxigênio, isto é, representa o chamado “defeito protônico”. No entanto, a adsorção dissociativa da água (Eq. 2.8 e Figura 2.5) é considerada como a reação principal para sua formação, na faixa de temperatura das IT-SOFCs. Nesta reação, o hidrogênio (do defeito protônico) encontra-se ligado covalentemente ao oxigênio da rede e se difunde pelo *bulk* do óxido através desta ligação (mecanismo de difusão de Grotthuss, explicado com mais detalhes no tópico 2.6) (NORBY, 2004; RICOTE, 2009; FABBRI, 2010; MEDVEDEV, 2014).

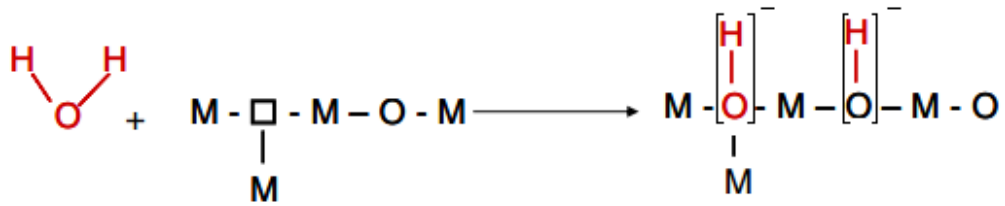


Figura 2.5. Reação de formação de defeitos protônicos a partir da adsorção dissociativa da água (Equação 2.8). O quadrado representa a vacância de oxigênio, M o metal e O oxigênio da rede (Adaptado de LEFEBVRE-JOUD, 2009).

Contudo, dependendo das condições físico-químicas em que estes materiais HTPCs estão expostos, a saber, temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão parcial de vapor d'água e pressão parcial de hidrogênio, pode-se formar diferentes portadores de carga e/ou ter portadores de cargas predominantes (NORBY, 2004; WEI, 2008; RICOTE, 2009; MEDVEDEV, 2014).

Por exemplo, em altas temperaturas ($>700^{\circ}\text{C}$), onde a adsorção de água é desfavorecida, já que a reação da equação 2.8 é exotérmica, a condução de íons óxidos e/ou condução eletrônica é predominante (WEI, 2008; RICOTE, 2009; FABBRI, 2010). A condução de íons óxidos se dá pela migração das vacâncias ao trocar de sítios com o oxigênio da rede. A condução eletrônica é exibida: (i) sob baixas pressões parciais de oxigênio, que favorecem a existência de condução eletrônica tipo n (Eq. 2.9); e (ii) sob altas pressões parciais de oxigênio, que favorecem a existência de condução eletrônica tipo p (Eq. 2.10) (WEI, 2008).



Contudo, a temperatura onde a desidratação inicia depende da composição química do HTPC. Normalmente, óxidos altamente básicos, tais como ceratos de bário dopados $[\text{BaCeM}^{\text{III}}\text{O}_3 \text{ (BCM}^{\text{III}}\text{)}]$, onde M^{III} =íons de valência 3+, têm defeitos protônicos melhor estabilizados, podendo a desidratação ocorrer somente em temperaturas acima de 600°C . Assim, estes materiais são predominantemente condutores protônicos em temperaturas abaixo de 600°C . Para óxidos menos básicos, como zirconatos de bário dopados $[\text{BaZrM}^{\text{III}}\text{O}_3 \text{ (BZM}^{\text{III}}\text{)}]$, onde M^{III} =íons de valência 3+, a desidratação inicia por volta de 400°C (FABBRI,

2010; MEDVEDEV, 2014), sendo necessário prover um ambiente redutor (altas pressões parciais de hidrogênio) para se garantir a formação de defeitos protônicos (Eq. 2.7). De qualquer maneira, em temperaturas de $\sim 600^\circ\text{C}$ a condução protônica dos ceratos é 10 vezes maior do que aquela dos zirconatos (ver Figura 2.6), mostrando a importância da reação de formação de defeitos protônicos a partir de água.

Resumindo, independente do material HTPC, atmosferas úmidas e redutoras favorecem a condução protônica em temperaturas intermediárias (400°C - 700°C); já em altas temperaturas ($>700^\circ\text{C}$), a condução de íons óxido e eletrônica é favorecida.

Entre os HTPCs mais estudados, têm-se os ceratos de bário dopados (BCM^{III}) que apresentam bons valores de condutividade protônica, porém, apresentam baixa estabilidade química na presença de gases ácidos, como CO_2 e SO_2 . Por outro lado, tem-se os zirconatos de bário dopados (BZM^{III}) que apresentam boa estabilidade química, contudo a condutividade protônica é insuficiente para aplicações práticas em SOFCs (FABBRI, 2008; BI, 2009; RICOTE, 2009; FABBRI, 2010, AHMED, 2010; MEDVEDEV, 2014).

Dessa forma, a obtenção de materiais mais estáveis a base de ceratos de bário é uma alternativa na busca de HTPCs com potencial para aplicação prática. Atualmente, a busca de materiais com estas características é realizada através do estudo de diferentes dopantes no sítio A e/ou no sítio B da perovskita, como mostrado a seguir.

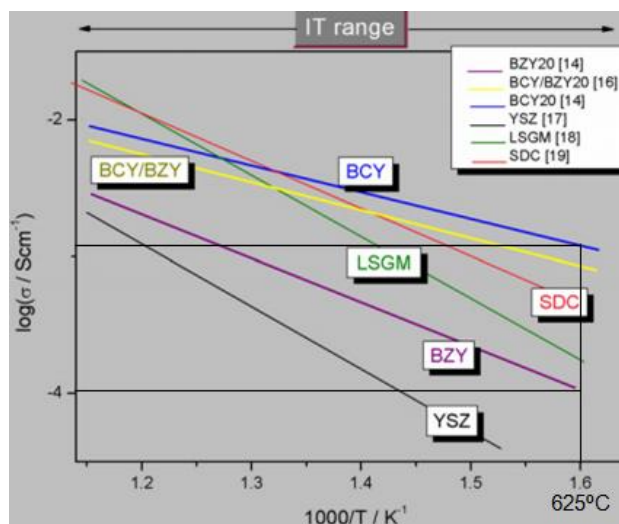


Figura 2.6. Gráfico do $\log(\sigma)$ versus $1/T$ para diferentes classes de materiais condutores iônicos (de prótons e de íons óxido) na faixa de temperatura das IT-SOFCs. Legenda: BCY: $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, BZY: $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, SDC: $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, YSZ: zircônia estabilizada com 8mol% de ítria, LSGM: $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Adaptado de FABBRI, 2010).

2.6. Eletrólitos de ceratos de bário dopados ($\text{BaCeM}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$)

Vários são os trabalhos que relatam os resultados dos estudos sobre a influência de diferentes dopantes no sítio B da perovskita em materiais à base de cerato de bário, objetivando melhorar a estabilidade química sem prejudicar a condutividade iônica (FANG, 2008; FABBRI, 2008; YANG, 2009; RICOTE, 2009; BI, 2009; XIE, 2009; AHMED, 2010; FABBRI, 2010; ZHAO, 2011; PASIERB, 2011; MEDVEDEV, 2014). Entre os dopantes estudados estão: Zr^{4+} , Y^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} etc.

A conclusão geral dos autores no que tange a influência do dopante na estabilidade química se resume a: elementos com alta eletronegatividade e pouco polarizáveis diminuem a basicidade do material, diminuindo sua reatividade com moléculas ácidas, como CO_2 . Assim, zirconatos de bários são mais estáveis na presença de CO_2 por causa da presença de Zr^{4+} , que diminui a moleza (basicidade) do material. O contrário ocorre com os ceratos de bário, fato este confirmado na literatura (BI, 2009). Portanto, em ceratos, a substituição do Ce^{4+} por um íon de valência 3+ (formação de vacâncias) de alta eletronegatividade e pouco polarizável pode reduzir a tendência de reação com CO_2 e formação de carbonatos (BI, 2009; LATASTE, 2011). Além disso, num retículo cristalino constituído de íons de mesma valência, quanto menor o raio iônico (maior eletronegatividade), menor é a distância entre eles e mais forte é a energia do retículo cristalino (LATASTE, 2011).

Contudo, a introdução de dopantes muito pequenos e de alta eletronegatividade no sítio B da perovskita pode prejudicar a condutividade porque diminui a mobilidade dos defeitos protônicos (XIE, 2009). De acordo com NORBY (2004), a condução protônica [*free proton migration* (Grotthuss mechanism)] se dá com o próton (formado pela dissociação da água) ligado covalentemente ao oxigênio da rede que se difunde pelo *bulk* do óxido através desta ligação (ver Figura 2.7). É importante citar, que defeitos protônicos só podem difundir pelo *bulk* do óxido quando acompanhado pela contra-difusão de vacâncias de íon óxido (KREUER, 2003). Contudo, este próton não pode quebrar sozinho a ligação, O-H, com o oxigênio da rede. O próton somente migra através dos íons oxigênicos vizinhos quando a distância da ligação OH---O é momentaneamente curta. Assim, cátions grandes, polarizáveis e redes largas fornecem adequada dinâmica à rede de oxigênio, enquanto que cátions pequenos, densos, pouco polarizáveis e redes mais fechadas (baixos volumes livres na rede cristalina), não. Isso é observado através dos valores de energia de ativação para condução

protônica que estão entre 0,5eV para redes mais largas e 2eV para redes mais fechadas (KREUER, 2003; NORBY, 2004).

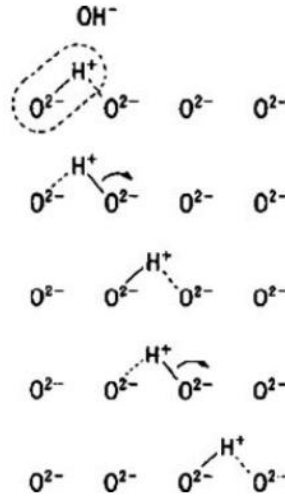


Figura 2.7. Mecanismo simplificado de condução protônica onde o próton migra se ligando a íons óxido vizinhos (Adaptado de LEFEBVRE-JOUD, 2009).

Outro fator importante que influencia a condutividade protônica em perovskitas é a simetria cristalina, representada pelo grau de distorção, que para estruturas tipo perovskita (ABO_3) pode ser dado pelo Fator de Tolerância de Goldschmidt (t), definido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

Onde, r_A , r_B , são os raios iônicos dos cátions que ocupam o sítio A e B, respectivamente, e r_O é o raio iônico do íon oxigênio (AMSIF et al, 2011; MEDVEDEV, 2014). Valores de $0,95 < t < 1,0$ indicam sistema cúbico, de maior simetria (menos distorcido), e valores de $0,70 < t < 0,95$ podem indicar sistema tetragonal, ortorrômbico, romboédrico ou monoclinico, de menor simetria (mais distorcido) [ver Figura 2.8(a) e (b)]. Materiais com estruturas cristalinas mais simétricas apresentam maiores valores de condutividade protônica.

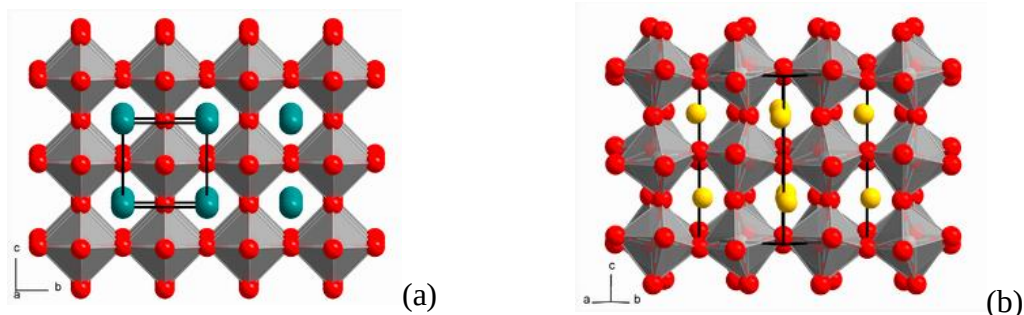


Figura 2.8. Estrutura cristalina tipo perovskita para (a) valores de $0,95 < t < 1,0$, indicando sistema cúbico, de maior simetria (menos distorcido); e para (b) valores de $0,70 < t < 0,95$, podendo indicar sistema tetragonal, ortorrômbico, romboédrico ou monoclinico, de menor simetria (mais distorcido). Círculos vermelhos indicam íons óxido; e círculos azuis e amarelos indicam diferentes cátions do sítio A da perovskita (Adaptado de BUTTNER, 1992).

Assim, do ponto de vista da condutividade, alta simetria cristalina, grandes parâmetros de rede, elementos de grandes raios iônicos e polarizáveis são benéficos para a condutividade protônica. Por outro lado, baixa simetria cristalina, pequenos parâmetros de rede, dopantes de raio iônico pequeno pouco polarizáveis e alta eletronegatividade, atuam como *trappings* de H^+ , diminuindo a condutividade (KREUER, 2003; NORBY, 2004; AHMED, 2010; MEDVEDEV, 2014).

Não obstante, como mostrado por Amsif et al (2011) em estudo da condutividade elétrica de materiais de $BaCe_{0,9}Ln_{0,1}O_{3-\delta}$ (onde, Ln: Y^{+3} , La^{3+} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Gd^{+3} , Tb^{3+} e Yb^{+3}), ao mesmo tempo que o volume livre da cela (volume não ocupado por átomos na cela unitária), o raio iônico e a polarizabilidade aumentam, a simetria cristalina diminui [Fig. 2.9(a) e (b)], havendo um elemento ótimo do ponto de vista da condutividade. Este elemento é o gadolínio, como confirmado por Amsif et al (2011) e Kikuchi et al (2008) (ver Fig. 2.10). Cita-se que a dopagem com Gd^{3+} levou a melhores resultados de condutividade protônica do que com a dopagem com Y^{3+} , amplamente estudado como dopante em ceratos de bário (BONANOS et al, 1989; AMSIF et al, 2011; MEDVEDEV, 2014).

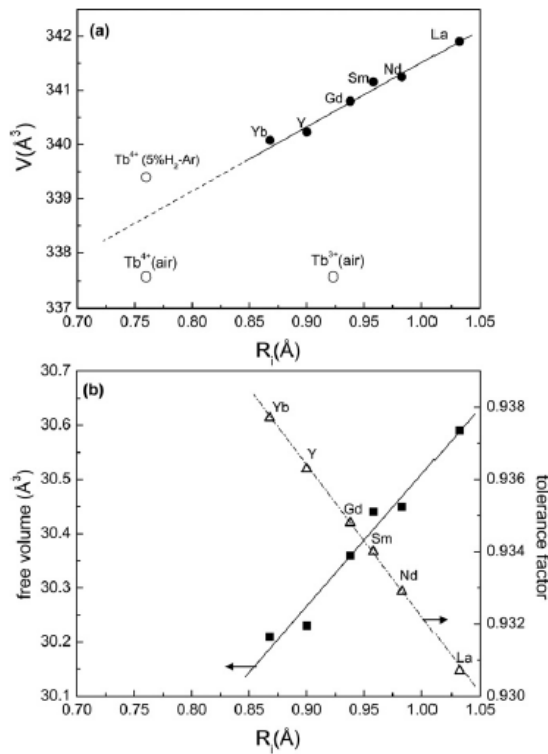


Figura 2.9. (a) Variação do volume da célula unitária e (b) volume livre (V_f) e fator de tolerância (t) em materiais de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ e Y) como função do raio iônico de terras raras. Círculos abertos representam o volume da cela para materiais dopados com Tb considerando a presença de Tb^{3+} e Tb^{4+} na estrutura (Adaptado de Amsif *et al*, 2011).

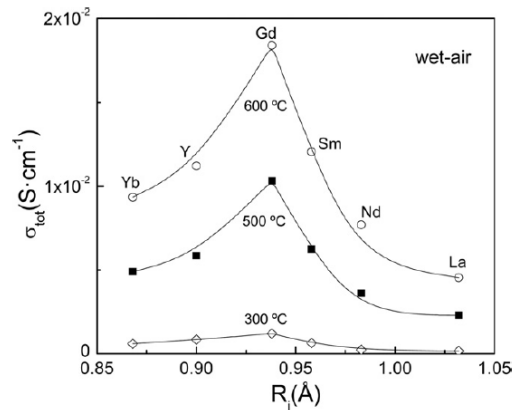


Figura 2.10. Variação da condutividade total em 300°C, 500°C e 600°C em materiais de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ como função do raio iônico dos dopantes de terra rara em ar atmosférico úmido (Adaptado de Amsif *et al*, 2011).

Todavia, existe ainda a questão da estabilidade química: elementos com alto raio iônico, polarizáveis e com baixa eletronegatividade aumentam a basicidade do material, aumentando sua reatividade com moléculas ácidas, como o CO_2 , podendo ser prejudiciais do

ponto de vista da estabilidade química (BI, 2009; LATASTE, 2011; MEDVEDEV, 2014). Considerando um retículo cristalino constituído de íons de mesma valência, quanto maior o raio iônico, maior é a distância entre eles e mais fraca é a energia do retículo cristalino (LATASTE, 2011; MEDVEDEV, 2014). Portanto, apesar dos materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ se apresentarem como promissores do ponto de vista da condutividade, podem não serem adequados do ponto de vista da estabilidade química devido aos altos valores de raio iônico e polarizabilidade do Gd^{3+} e do Y^{3+} , como já reportado na literatura para o caso de materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BI, 2009). Não se encontram estudos de estabilidade química em materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Ainda em relação a influência dos metais lantanídeos na estabilidade química, Foger (1992) demonstra que a temperatura na qual carbonatos normais de terras raras (TR_2CO_3 , TR= Terras Raras) são decompostos a dioxocarbonatos ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) não variam com o elemento TR, estando em torno de 500°C (Fig. 2.11). Contudo, a temperatura de decomposição destes últimos a CO_2 + óxido varia significativamente com a TR, diminuindo com aumento do número atômico da TR, sendo de 750°C para o La e 540°C para o Yb (Fig. 2.11). Supõe-se, neste caso, que mesmo que o material reaja com o CO_2 formando carbonatos, logo são decompostos a CO_2 + óxido devido a alta temperatura de operação das PCFC.

Isso leva a se supor que a dopagem de materiais de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ln}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com elementos lantanídeos (Ln) com número atômico maior que o do gadolínio e, portanto, com raio iônico e polarizabilidade menor, pode ser benéfico do ponto de vista da estabilidade química sem prejudicar excessivamente a condução protônica.

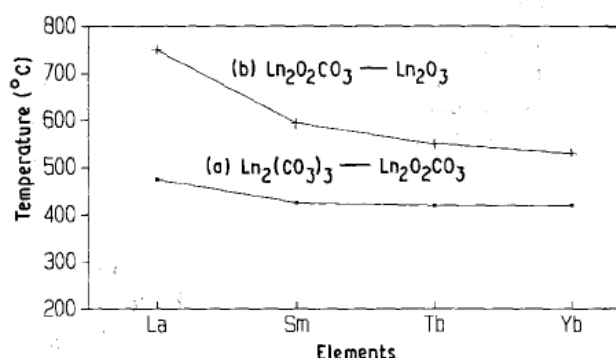


Figura 2.11. Temperaturas de decomposição de carbonatos em função do tipo de elemento lantanídeo (Ln) (Adaptado de Foger *et al*; 1992).

Cabe informar que, ainda não se encontram na literatura materiais baseados em ceratos mono-dopados com íons de valência 3+ que apresentem adequada estabilidade química. Com isso, a estratégia mais utilizada para se obter materiais mais estáveis é a substituição de cerato de bário com zirconato em pequenas quantidades, como em $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, de modo a maximizar a estabilidade química (BI, 2009; WANG, 2012; MEDVEDEV, 2014).

Posteriormente, Yang et al (2009), estudaram a influência de um terceiro dopante, Yb^{3+} , no material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, onde a presença de 10% em mol de Yb^{3+} tornou o material tolerante a CO_2 e até mesmo ao SO_2 , além de melhorar a condutividade protônica. Dentre os resultados, estão aqueles em que a condutividade elétrica do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi maior do que a de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ou a de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Acredita-se que os dois dopantes de valência 3+ agem de forma cooperativa para melhorar a condutividade protônica. Assim, pode-se supor que além das propriedades já citadas, existem outros fatores, como a dopagem com múltiplos elementos no sítio B da perovskita, que podem influenciar tanto na estabilidade química em atmosferas de CO_2 quanto na condutividade protônica de ceratos de bário dopados. Resumindo, materiais de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ são considerados promissores para uso como eletrólito de PCFC.

2.7. Eletrólitos de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Após o trabalho de Yang et al (2009), diversos outros foram publicados na literatura avaliando condutores protônicos de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ como eletrólito ou como ânodo de PCFC (DING, 2010; LING, 2010; CHEN, 2011; DING, 2011; LING, 2011; LIU, 2011; ZHAO, 2011; ZHU, 2011; LING, 2012; RAINWATER, 2012; WANG, 2012; ZHANG, 2012; LIU, 2013; NGUYEN, 2013; WANG, 2013).

Chama a atenção para o seguinte fato: a maioria destes trabalhos (DING, 2010; LING, 2010; DING, 2011; LING, 2011; ZHAO, 2011; LING, 2012; WANG, 2012) utiliza o método do EDTA-Citrato (SHAO, 2000) (chamado na maioria das vezes de Pechini modificado) para a síntese do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Outros trabalhos utilizam o método de reação no estado sólido (CHEN, 2011; LIU, 2011; RAINWATER, 2012; ZHANG, 2012; LIU, 2013), método do citrato-nitrato (chamado pelos autores de método da

combustão) (ZHAO, 2011; ZHU, 2011) e método da co-precipitação [utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante] (NGUYEN; 2013; WANG, 2013).

Cada método de síntese possui vantagens e desvantagens, porém, o motivo principal que pode explicar o porquê da maioria dos autores usar o método do EDTA-Citrato está na estequiometria complexa do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Sabe-se que as duas principais características de métodos derivados do Método de Pechini (ou métodos sol-gel em geral) são: possibilitar um adequado controle da estequiometria e homogeneidade a nível atômico (KAKIHANA, 1999).

De modo geral, todos estes trabalhos que utilizam o método do EDTA-Citrato seguem uma metodologia semelhante à primeira proposta feita por SHAO *et al* (2000). As principais diferenças estão no processamento do gel obtido, temperaturas de tratamento térmico para se obter o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ monofásico de estrutura perovskita e densificação.

Autores como Ding *et al* (2010 e 2011) e Lin *et al* (2010, 2011 e 2012) avaliaram o desempenho eletroquímico de células unitárias em que utilizaram o material em questão: $\text{NiO-BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}|\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}|\text{cátodo}$ (ânodo|eletrólito|cátodo), em atmosfera de H_2 umidificado (3%vol de H_2O) no ânodo e ar no cátodo, no intervalo de 550°C a 700°C. Nos cinco trabalhos citados, o eletrólito foi sintetizado pelo método do EDTA-citrato, com proporção M/EDTA/Citrato de 1/1/1,5. Em nenhum deles há detalhes no que tange ao processamento do gel, apenas afirma-se que o gel foi aquecido em chapa aquecedora até a ignição, com a obtenção do pó precursor. O pó precursor obtido foi calcinado diretamente a 1000°C/3h ou 1100°C/5h para se obter a fase perovskita. Em todos os casos, o eletrólito foi suportado sobre o ânodo, prensado uniaxialmente a seco (com pressão de 250 MPa) e densificado a 1350°C/5h ou 1400°C/5h.

Quanto aos resultados da caracterização do eletrólito, os autores afirmam que produziram eletrólitos com espessuras entre 15 e 25µm, com boa densificação, sem poros e trincas. Além disso, os resultados de condutividade para o eletrólito em questão foram melhores do que para um sistema análogo usando $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ como eletrólito (LIN, 2008). Por exemplo, os resultados de resistência ôhmica a 700°C para os sistemas com o eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ variaram de 0,14 a 0,38Ω.cm² (com eletrólitos de 15µm

a 25 μ m), contra 0,70 Ω .cm² (com eletrólito de 10 μ m) para aqueles com o eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3- δ} .

No trabalho acima, os autores não avaliaram as condições de obtenção e densificação do eletrólito em si, mas prepararam células com diferentes cátodos e avaliaram o desempenho da célula unitária como um todo, constituída com o material sintetizado, em função da temperatura de operação. Apesar disso, fica claro que a co-substituição de 20%mol de Ce⁴⁺ por 10%mol de Y³⁺ e 10%mol de Yb³⁺ é mais vantajosa para melhorar a condutividade do eletrólito que a co-substituição de 20%mol de Ce⁴⁺ por 20%mol de Y³⁺. Por outro lado, as condições usadas para a obtenção dos dados eletroquímicos e elétricos não possibilitam estimar a contribuição de condutividades eletrônicas no eletrólito.

Zhao et al (2011) avaliaram o desempenho de SOFCs micro-tubulares suportadas sobre o ânodo, compostas de NiO-BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} |BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} |La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3- δ} (ânodo|eletrólito|cátodo), em atmosfera de H₂ umidificado (3%vol de H₂O) no ânodo e ar no cátodo, no intervalo de 500°C a 600°C. O eletrólito foi também sintetizado pelo método do EDTA-citrato, com proporção M/EDTA/Citrato de 1/1/1,5. Neste trabalho, a solução aquosa límpida contendo todos os precursores metálicos, o EDTA e o ácido cítrico dissolvidos permaneceram sob agitação em temperatura ambiente por 24h antes de ser submetida ao aquecimento em chapa aquecedora e obtenção do gel. O gel foi seco a 300°C e o precursor obtido foi diretamente calcinado a 1100°C/6h para se obter a fase perovskita. O eletrólito foi suportado sobre o ânodo e densificado a 1400°C/5h.

No que se refere aos resultados da caracterização do eletrólito, os autores afirmam que obtiveram um eletrólito com espessura de 25 μ m com boa densificação, sem poros e trincas. Quanto aos resultados de condutividade do eletrólito, obtiveram valores de resistência ôhmica a 600°C de ~1,0 Ω .cm². Os autores focaram em estudar o desempenho como célula unitária em função da temperatura de operação, sem comparar com as medidas feitas em células análogas. Tão pouco, os dados eletroquímicos e elétricos possibilitaram obter informações sobre a contribuição de condutividades eletrônicas no eletrólito.

Diferentemente dos autores anteriores, Wang et al (2012) avaliaram as condições de obtenção de materiais densos do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3- δ} , ou seja, a

sinterabilidade e o desenvolvimento da microestrutura do material denso em função da temperatura de densificação. Ao final, avaliaram a influência destes parâmetros e da atmosfera (reductora ou oxidante) na condutividade. Da mesma forma que em outros trabalhos supramencionados, o material a ser densificado foi também sintetizado pelo método do EDTA-citrato, com proporção M/EDTA/Citrato de 1/1,2/1,5. Inicialmente, a solução aquosa límpida contendo todos os precursores metálicos, EDTA e ácido cítrico dissolvidos permaneceram sob agitação em temperatura ambiente por 24h antes de ser submetida a um tratamento térmico em forno de micro-ondas a 2450 Hz por 10 min, obtendo-se assim uma espuma seca. Não há informação sobre se depois da agitação por 24h em temperatura ambiente houve a formação do gel e se este é que foi submetido ao tratamento térmico em micro-ondas ou se não formou gel e a solução precursora foi diretamente submetida ao tratamento em micro-ondas. A espuma seca foi calcinada a 600°C/4h e submetida a diferentes tratamentos térmicos, entre 700°C e 1200°C/5h, com taxa aquecimento de 3°C/min. De acordo com os autores, o tratamento térmico a temperaturas $\geq 1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ possibilitaram a formação de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ monofásicos. Posteriormente, os pós tratados termicamente a 1100°C/5h foram pulverizados, misturados a 8%p de PVA (agente ligante) e prensados uniaxialmente sobre pressão de 600 MPa, obtendo-se pastilhas de 13 mm e 1 mm de espessura. As pastilhas foram sinterizadas na faixa de 1350°C a 1550°C/5h (de 50°C em 50°C) em ar, com taxa de aquecimento de 2°C/min, avaliando-se assim a influência da temperatura de sinterização. A condutividade das pastilhas foi medida em atmosfera umidificada de H_2 e ar, na faixa de 450-800°C.

Os autores obtiveram densidades aparentes de 94% quando as pastilhas foram sinterizadas a 1350°C/5h e 99,5%, a 1550°C/5h. Cita-se que não há no procedimento as condições de medida da densidade aparente (se foi com água ou outro solvente orgânico, como o benzeno). Os resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície (aparentemente não polida) e da seção transversal corroboraram os resultados de densidade aparente. Os tamanhos médios de grãos obtidos foram de 0,5 μm para amostras sinterizadas a 1350°C/5h e 1,0 μm a 1400°C/5h, não observando aumentos significativos em temperaturas maiores.

Quanto aos resultados de condutividade, os autores obtiveram melhores resultados com amostras sinterizadas a 1400°C/5h. Segundo os autores, as amostras sinterizadas a

1350°C/5h apresentaram poros, sendo a causa da menor condutividade. Já nas amostras obtidas a 1550°C/5h, notaram a presença de fase secundária nos contornos de grãos, o que deve ter causado a deterioração na condutividade. No que tange à energia de ativação para a condutividade medida em ar, os autores obtiveram valores de 36 a 44 KJ/mol na faixa de temperatura de 450-800°C para materiais densificados entre 1350 e 1550°C/5h. Em atmosfera de H₂ úmido, a condutividade foi maior do que aquela em ar úmido quando medida em temperaturas menores do que 600°C. Por exemplo, o material sinterizado a 1400°C/5h apresentou condutividade de 0,015 S/cm em H₂ úmido a 550°C, sendo que a condutividade foi de 0,013 S/cm em ar úmido na mesma temperatura. Embora os autores não apresentem valores de energia de ativação em função da temperatura de densificação, comentaram que há uma diminuição da energia de ativação com o aumento da referida temperatura quando o material é testado em atmosfera de H₂.

2.8. O método do EDTA-Citrato e as condições de obtenção de eletrólitos de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}

Pelo exposto no tópico anterior, conclui-se que a obtenção de eletrólitos de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} pelo método de síntese do EDTA-Citrato não apresenta grandes dificuldades. Percebe-se também, que temperaturas superiores à 1000°C com tempos de tratamento de 3 a 6h são necessários para a obtenção do material de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} monofásico.

Entretanto, há trabalhos que afirmam que nos métodos tipo sol-gel, como o método do EDTA-Citrato, a eliminação completa de resíduos de carbonatos dos materiais na forma de pó somente se dá em temperaturas acima de 1200°C (LIN, 2007). Estes resíduos de carbonatos podem então levar à formação de CO₂ durante a sinterização, e à formação de poros difíceis de serem eliminados. Nos trabalhos citados, não há caracterização deste fenômeno (eliminação de CO₂), contudo, os bons resultados de densificação obtidos quando esses materiais foram preparados na forma de filmes espessos ou pastilhas finas de eletrólito inferem que ele ocorre e que a conformação em filmes pode ter facilitado sua eliminação.

Nota-se ainda, que há poucos ou não há detalhes das condições usadas na obtenção e processamento do gel obtido pelo Método do EDTA-Citrato, já que esta etapa é crucial para a distribuição homogênea dos cátions metálicos no gel, que dificulta a possibilidade de segregação de fases secundárias durante os tratamentos térmicos. A minimização de fases secundárias melhora as propriedades condutoras do material. Por exemplo, há poucos indícios na literatura que comprovem que no método do EDTA-Citrato formam-se ligação ésteres ou se o que existe é um gel composto por complexos metálicos unidos por interações intermoleculares.

Adicionalmente, não se encontra na literatura trabalhos em que se avalia a importância do controle do pH durante a formação do gel para as propriedades do produto final. Alguns trabalhos da literatura (ZHOU, 2006; HIEU, 2012) se limitam a controlar o pH usando amônia, contudo, a temperatura de obtenção do gel (80-150°C) é significativamente maior que o ponto de ebulição da amônia (PE= -33,3°C). Esta evapora não controlando o pH. Sabe-se que pHs básicos proporcionam melhor complexação dos cátions metálicos, diminuição da concentração de íons metálicos livres na solução precursora e possibilidade de segregação de fases secundárias durante os tratamentos térmicos, as quais melhoram as propriedades condutoras do material. Dentre os possíveis agentes modificadores de pH de ponto de ebulição alto, têm-se bases orgânicas, como a etilenodiamina (PE=116°C), etanolamina (PE=170°C), hidrazina PE=(114°C), etc. Estas bases podem ainda atuar como agentes complexantes auxiliares (KAKIHANA, 1996; HARRIS, 2005).

Assim, considera-se que a avaliação do método do EDTA-Citrato é de extrema importância no que tange as condições de obtenção (pH e formação de ligação de ésteres) e processamento (temperaturas de secagem e queima) do gel, tendo em foco a eliminação dos carbonatos e a formação da fase única de perovskita para tratamentos térmicos $\geq 1000^{\circ}\text{C}$. A caracterização destas duas propriedades são cruciais para a obtenção de um eletrólito denso e condutor, contribuindo dessa maneira para a utilização prática das PCFCs.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal preparar a cerâmica de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo Método do EDTA-Citrato considerando a aplicação como eletrólito de Células a Combustível de Cerâmicas Protônicas (PCFCs ou IT-SOFCs). Estudar-se-á a influência do pH e do processamento térmico do gel nas propriedades morfológicas, químicas e estruturais do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Mediante resultados de caracterização físico-química, será avaliada (i) a densificação do material por prensagem uniaxial a seco; (ii) a condução elétrica sob diferentes atmosferas gasosas e temperaturas; e (iii) a estabilidade química sob atmosfera de CO_2 .

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método de síntese do EDTA-Citrato.

O método de síntese utilizado foi o Método do EDTA-Citrato utilizando os seguintes reagentes de grau analítico: EDTA (Sigma, 99,5%), NH_4OH (Sigma, 28-30%), HNO_3 (Sigma, $\geq 65\%$), Ácido Cítrico Monoidratado (Sigma, 99%), Etilenodiamina (Sigma, $\geq 99,5\%$), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma, 99%), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Sigma, 99%), Y_2O_3 (Sigma, 99,99%), Yb_2O_3 (Sigma, 99,9%), e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99%). A determinação do grau de hidratação do oxinitrato de zircônio foi realizada através de análise gravimétrica por precipitação de hidróxidos (VOGEL, 1981).

Esta parte do procedimento foi utilizada para ambas as rotas de síntese (rota com pH final do gel na faixa de $5 \leq \text{pH} \leq 6$ ou rota com pH final do gel na faixa de $8 \leq \text{pH} \leq 9$). Primeiramente, dissolveu-se $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ em água. Posteriormente, dissolveu-se $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ em água com posterior redução a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ através da reação com pequena quantidade de EDTA e aquecimento brando ($\sim 50^\circ\text{C}$). Os óxidos de ítrio (Y_2O_3) e de itérbio (Yb_2O_3) foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico 50% (v/v). Separadamente, dissolveu-se quantidade estequiométrica de EDTA em amônia até que o pH atingisse ~ 11 , elevando-se a temperatura até $\sim 80^\circ\text{C}$. Sob agitação e a $\sim 80^\circ\text{C}$ adicionaram-se as soluções dos precursores metálicos separadamente, nas suas quantidades estequiométricas, na seguinte ordem: Ba, Ce, Y, Yb e Zr. Durante a adição dos precursores metálicos, observou-se a diminuição do pH até atingir valores de ~ 3 , levando a precipitação do EDTA. Contudo, a solução foi rapidamente ressolubilizada através da adição de amônia até valores de pH de ~ 9 . Não obstante, devido ao baixo ponto de ebulição da amônia ($\text{PE} = -33^\circ\text{C}$), em ~ 15 min o pH reduziu para ~ 5 que se estabilizou neste intervalo possivelmente devido a formação de uma mistura tamponante de EDTA e NH_4OH .

No caso da rota de síntese com o pH final na faixa de $5 \leq \text{pH} \leq 6$, deixou-se a solução resultante por 1 hora a $\sim 80^\circ\text{C}$. Posteriormente, adicionou-se uma solução de ácido cítrico, cujo pH foi previamente ajustado para $5 \leq \text{pH} \leq 6$. O pH da mistura foi mantido nesta

faixa de pH e por fim, elevou-se a temperatura para 95-105°C até a formação de uma resina viscosa e transparente (gel) [Figura 4.1(a)]. A proporção em mol de EDTA/CA/Metal utilizada foi de 1/1,5/1.

No caso da rota de síntese com o pH final na faixa de $8 \leq \text{pH} \leq 9$, adicionou-se etilenodiamina até $8 \leq \text{pH} \leq 9$ e deixou-se a solução resultante por 1 hora a $\sim 80^\circ\text{C}$, adicionando-se etilenodiamina sempre que necessário para manter o pH nesta faixa. Posteriormente, adicionou-se uma solução de ácido cítrico previamente dissolvida em solução amoniacal com $8 \leq \text{pH} \leq 9$. Por fim, elevou-se a temperatura para 95-105°C até a formação de uma resina viscosa e transparente (gel) [Figura 4.1(c)]. A proporção em mol de EDTA/CA/Metal utilizada foi de 1/1,5/1. A quantidade total de etilenodiamina utilizada foi de 6,5 mL (0,097 mol). Chama-se a atenção para o fato de que não se observou eventos de precipitação na etapa de formação da resina. Um fluxograma de todo o processo de síntese é apresentado na Figura 4.2.

Por questão de praticidade, será utilizada a seguinte notação para indicar a faixa de pH utilizada na síntese: pH5 para $5 \leq \text{pH} \leq 6$ e pH8 para $8 \leq \text{pH} \leq 9$.

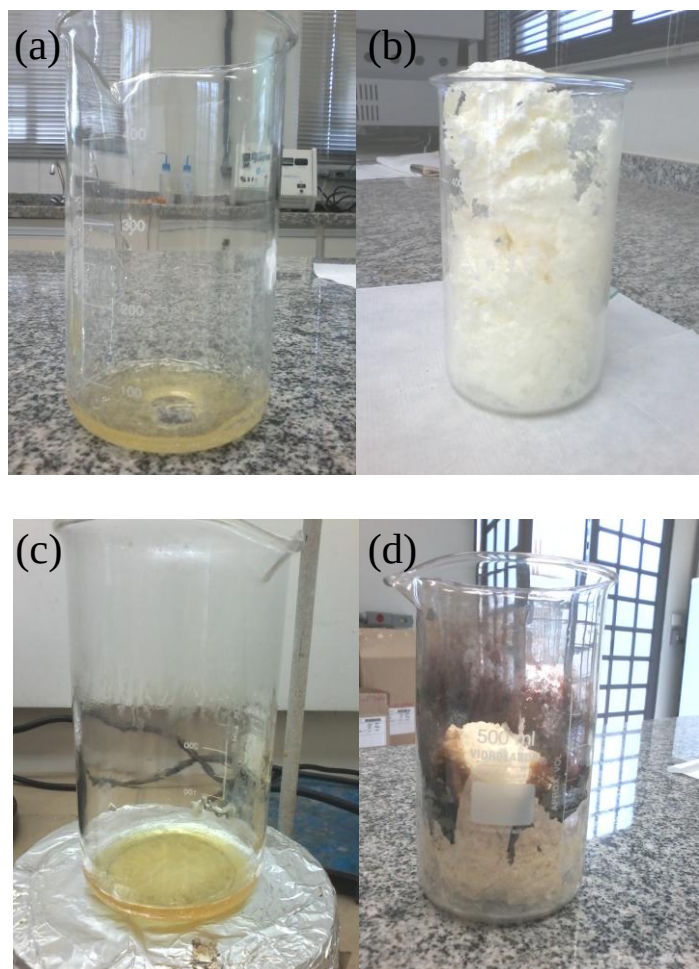


Figura 4.1. Fotos dos géis e dos *puffs* obtidos na síntese de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pelo método do EDTA-Citrato em pH5 [(a) e (b)] e em pH8 [(c) e (d)].

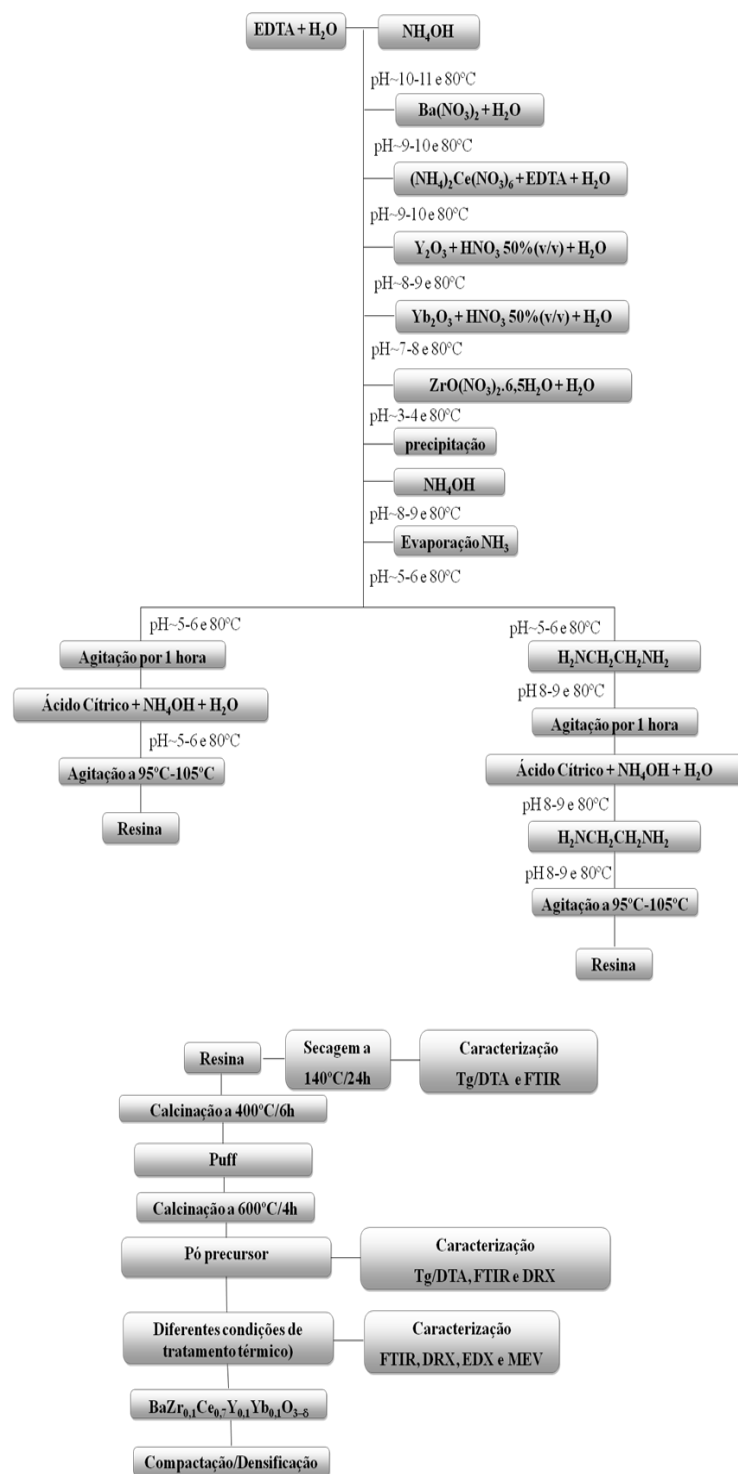


Figura 4.2. Fluxograma do processo de síntese de BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.

Após sínteses em cada faixa de pH, uma alíquota da resina foi separada, secada em ar a 140°C/24h para posterior caracterização por Análise Termogravimétrica (TG) e

Análise Térmica Diferencial (DTA) e Infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR). Baseando-se nos resultados, as resinas foram colocadas em forno elétrico (EDG, modelo FC1 3P-S) pré-aquecido a 400°C e calcinadas nesta temperatura em ar por 6 horas para a obtenção dos *puffs* [Figura 4.1(b) e 4.1(d)]. O *puffs* resultantes para cada rota de síntese foram moídos em almofariz de ágata, transferidos para uma cápsula de porcelana e posteriormente calcinados em forno elétrico (EDG, modelo F3000 3P) a 600°C por 4 horas em ar, aquecidos até a temperatura indicada com taxa de 5°C/min. Estes pós foram novamente submetidos a caracterização por TG/DTA, FTIR e Difractometria de Raios X (DRX). Com base nestes resultados, o pó tratado a 600°C por 4 horas foi moído em almofariz de ágata e submetido a tratamentos térmicos em forno elétrico (EDG, modelo F1800 3P-S) na faixa de temperatura de 700°C a 1200°C por 3 horas em ar, aquecendo-os com uma taxa de 5°C/min em cadinho de alumina. Os pós obtidos foram submetidos a caracterização por FTIR, DRX, Análise Semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2. Densificação dos materiais de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Primeiramente, o pó (pré-calcinado a 400°C/6h e 600°C/4h) foi calcinado a 1000°C/3h em placa cerâmica, aquecendo-o sob taxa de 5°C/min. Posteriormente, 4 g de pó pré-calcinado a 1000°C/3h foi suspenso em álcool etílico e adicionado ao meio de moagem de zircônia (Netzch, 3Y-TZP, diâmetro de 3 mm). Utilizou-se um moinho de bolas de zircônia Astecma, modelo AVP1 contendo 80 g de meio de moagem. Posteriormente, adicionaram-se os aditivos (previamente dissolvidos em álcool etílico) na seguinte ordem ao meio de moagem: (i) agente dispersante: 0,2 % (m/m) de PABA (Ácido 4-aminobenzóico 99 %, Sigma); (ii) agente plastificante: 1,5 % (m/m) de Polietilenoglicol 600 (PEG600, Fluka); e (iii) agente ligante: 1,5 % (m/m) de PVB 90 (Butvar 90, Sigma). Posteriormente, a mistura foi homogeneizada por 16 horas. Por fim, os pós foram secos em estufa a 70°C por 12 horas e desaglomerados em almofariz de ágata.

Para a obtenção das pastilhas utilizou-se 0,25 g do pó moído contendo aditivos, o qual foi pastilhado num molde de 10,0 mm de diâmetro em prensa hidráulica sob 800 Kg/cm²

(~90 MPa). Por fim, as pastilhas a verde foram densificadas seguindo os seguintes tratamentos térmicos: 500°C/1h, 1000°C/1h, 1300°C/1h e 1450°C/3h. Utilizou-se uma taxa de 5°C/min até 1000°C e 3°C/min acima desta temperatura. O patamar em 500°C/1h é necessário para a eliminação dos aditivos orgânicos (HOTZA, 1997). Os patamares em 1000°C/1h e em 1300°C/1h são necessários para a eliminação de carbonatos. Os corpos densos foram submetidos a caracterização por Densidade Aparente pelo Método de Arquimedes, DRX, EDX e MEV. Um resumo dos tratamentos térmicos a que os pós foram submetidos e preparação do corpo denso é mostrado na Figura 4.3.

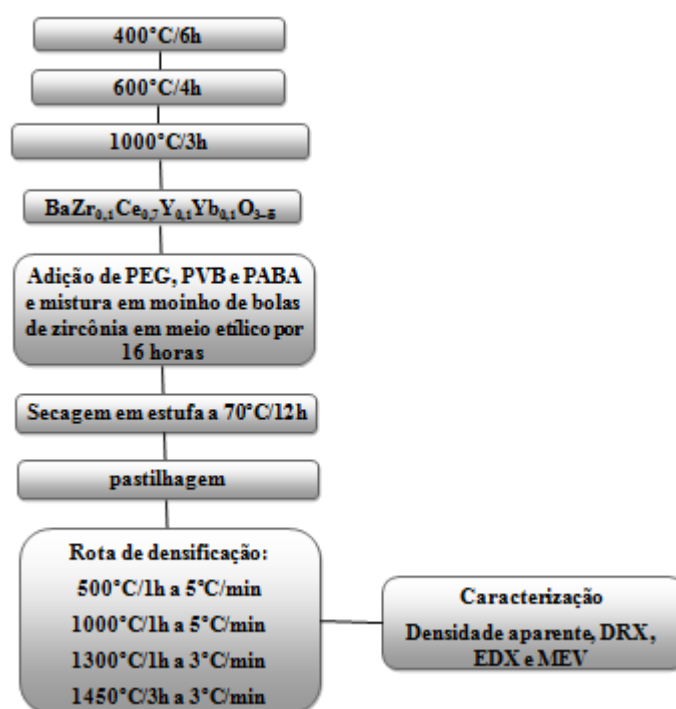


Figura 4.3. Fluxograma do processo de densificação de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.

4.3. Caracterizações

4.3.1. Caracterização do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

4.3.1.1. Análise Térmica Simultânea (TG/DTA)

O comportamento térmico dos pós precursores foram estudados por análise térmica simultânea, de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As medidas foram feitas em um equipamento STA da Netzsch, modelo 409C, na faixa de 50°C a 1200°C, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min e cadinho de alumina, sendo que a amostra foi mantida sob fluxo de ar sintético a 40 mL/min.

4.3.1.2. Espectrofotometria no infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

As medidas no Infra-vermelho com transformadas de Fourier foram realizadas num espectrofotômetro da marca Nicolet, modelo Nexus 670. As medidas foram realizadas na faixa de infra-vermelho médio (400-4000 cm^{-1}) do espectro eletromagnético com resolução de 4 cm^{-1} , sendo o espectro a média de 200 varreduras. As amostras foram misturadas com KBr sob concentração de 1%(m/m), e pastilhadas em matriz de 1,2 cm de diâmetro com pressão de 1000 Kg/cm^2 .

4.3.1.3. Difratometria de raios X (DRX)

Os pós calcinados em 400°C/6h e 1200°C/3h foram analisados por difratometria de raios X (DRX) pelo Método do Pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX –

2100/PC, utilizando a radiação K_{α} do cobre ($1,5405\text{\AA}$). O sistema é munido de um filtro de Ni para radiação K_{β} e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo que a radiação K_{α} do cobre foi gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 1 s por passo, no intervalo de 2 theta de 20 a 80°.

4.3.1.4. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises por energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas pelo Centro de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química da USP de São Carlos (IQSC), em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10mm^2 quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30 %, corrente de 2,22 A e *I probe* de 4,5 nA. A análise foi feita em amostras de pós previamente pastilhadas, coletando-se dados em 3 áreas diferentes da pastilha, onde cada área analisada foi de $320 \times 320 \mu\text{m}$.

4.3.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise morfológica dos pós cerâmicos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200. As amostras na forma de pó (~50mg) foram dispersadas em 10,0 mL de álcool isopropílico e submetidos a ultra-som por 10 minutos. Uma gota da suspensão anterior foi adicionada em lamínula de vidro colada previamente com suspensão de carbono sobre *stub* de alumínio para, por fim, serem submetidas a recobrimento com ouro por um metalizador marca Bal-Tec modelo Sputter Coater SCD 050.

4.3.2. Caracterização da densificação do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

4.3.2.1. Difratometria de raio X (DRX)

Os materiais de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ densificados foram quebrados e macerados para posteriormente serem analisados por difratometria de raios X (DRX) pelo Método do Pó num difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima-IV, utilizando a radiação K_{α} do cobre ($1,5405\text{\AA}$). O sistema é munido com monocromador de grafite pirolítico no feixe difratado, detector de cintilação [cristal cintilador de NaI(Tl)], fotomultiplicadora e de raio do goniômetro de 285 mm. A radiação K_{α} do cobre foi gerada com uma corrente de 30 mA e acelerada a um potencial de 40kV. Os parâmetros usados nas fendas foram: fenda de divergência (divergence slit): $2/3^{\circ}$, fenda de espalhamento (anti-scatter slit): $2/3^{\circ}$, fenda de recepção (receiving slit): 0,6 mm, fenda de altura: 10 mm. As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 5 s em cada ângulo, no intervalo de 20 a 100° (2 theta). O equipamento foi previamente calibrado para a determinação dos parâmetros instrumentais para o refinamento de Rietveld através da medida de uma amostra padrão de Y_2O_3 de alta cristalinidade.

Os resultados de DRX dos materiais densificados foram submetidos ao refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (RIETVELD, 1969). Para tanto, utilizou-se o programa GSAS (LARSON, 2004) tendo como base de comparação os dados cadastrados no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e PDF (*Powder Diffraction File* – PDF-2003 distribuído por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* – JCPDS).

4.3.2.2. Análise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de EDX para os materiais densificados foram realizadas no mesmo equipamento citado no tópico 4.3.1.4. No caso, as pastilhas foram quebradas e maceradas para obtenção do material na forma de pó. Posteriormente, seguiu-se o mesmo procedimento do tópico 4.3.1.4.

4.3.2.3. Densidade Aparente pelo Método de Arquimedes

A análise da densidade relativa das amostras cerâmicas densificadas foi realizada pelo método de Arquimedes usando água como meio líquido (ASTM C20-00). Para tanto se utilizou uma balança analítica (Shimadzu, modelo AX200) com acessórios próprios para esta medida.

4.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV dos materiais densificados foram realizadas no mesmo equipamento utilizado no tópico 4.3.1.5. No caso, os corpos densos foram colados em *stubs* com fita de dupla-face de carbono e analisadas sem o procedimento de recobrimento com ouro.

4.3.3. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

Após a obtenção das pastilhas densas, preparou-se o corpo de prova para as medidas elétricas. Para tanto, depositou-se filmes de pasta de platina (TR-7905 da TKK, Japão) numa área restrita de $\sim 0,25 \text{ cm}^2$ de ambas as faces da pastilha. Adaptaram-se contatos elétricos com fios de platina de 0,2mm e, por fim, tratou-se a 900°C em ar por 5 min. A foto do corpo de prova é mostrada na Figura 4.4.



Figura 4.4. Corpo de prova utilizado nas medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica.

Após o tratamento térmico do corpo de prova, calculou-se a área dos filmes de platina depositados nas faces usando o software ImagePro© versão 4.1.0.0.

As medidas de condutividade foram efetuadas na faixa de temperatura de 400°C e 800°C sob duas atmosferas diferentes: ar sintético (mistura de 20% de O₂ e 80% de N₂) e 20% em mol de H₂ (diluído com N₂), ambos umidificados à 25°C, os quais proporcionam P_{H₂O} = 0,03 atm ou 3% de umidade. As amostras foram colocadas num porta-amostra de atmosfera controlada, mostrada na Figura 4.5, sendo que um fluxo de 20 mL/min dos gases foi proporcionado durante as medidas por um controlador de fluxo mássico (*Mass-Flow-Controller*, marca MKS), que passava por um borbulhador em temperatura ambiente para a umidificação antes de alimentar o porta-amostra.

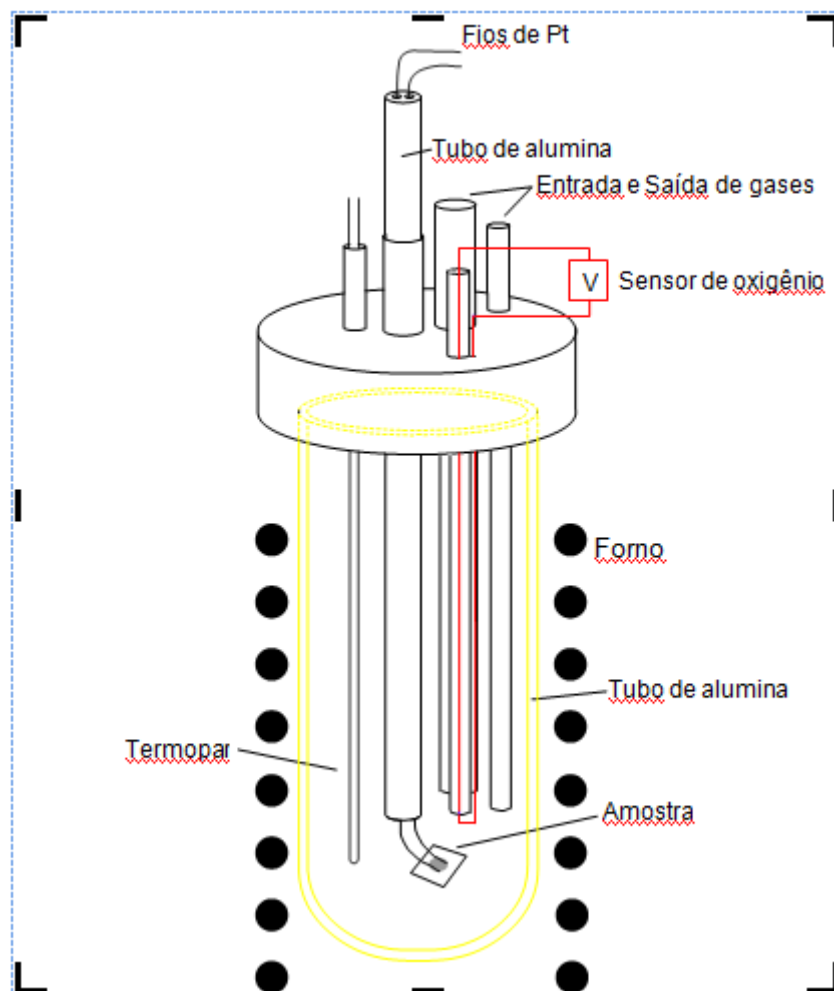


Figura 4.5. Montagem do sistema usado para os testes de condutividade (adaptado de DOMINGUES, 2009).

As medidas de condutividade foram efetuadas por espectroscopia de impedância utilizando-se um equipamento da marca Solartron, modelo SI-1260. As medidas de impedância foram realizadas na faixa de 0,1 Hz a 1,0 MHz, com amplitude de 10 mV. Todos os experimentos de impedância foram realizados em triplicata para cada condição experimental, de modo a se avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Utilizando os valores da área de platina depositada (A), espessura da pastilha (ℓ) e os valores de resistência ôhmica (R), obtidas a partir do tratamento dos resultados de impedância (Z), calcularam-se os valores de condutividade (σ) através da equação 4.1 mostrada abaixo.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{A \cdot R} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde,

σ = condutividade elétrica $[(\Omega\text{cm})^{-1}$ ou S/cm]

ρ = resistividade elétrica (Ωcm)

ℓ = espessura da pastilha (cm)

A= área do eletrodo da pastilha (cm^2)

R= resistência ôhmica (Ω)

Os resultados de impedância obtidos neste trabalho serão todos apresentados na forma de diagrama de Nyquist (Figura 4.6). Neste tipo de representação, os eixos das abscissas representam a parte real da impedância (Z') e os eixos das ordenadas, a parte imaginária da impedância (Z''). A região de alta frequência corresponde aos valores do lado esquerdo do diagrama e a região de baixa frequência aos valores do lado direito do diagrama. As impedâncias obtidas a altas frequências estão relacionadas a resistividade do material cerâmico em estudo. Já as impedâncias obtidas a baixas frequências estão relacionadas a fenômenos do eletrodo (reações na superfície do eletrodo) (CARVALHO, 2006; ORAZEM, 2008). Considerando que um dos objetivos deste trabalho é a avaliação das propriedades elétricas intrínsecas do material cerâmico de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ e não das reações eletródicas, avaliar-se-á somente as impedâncias obtidas a altas frequências (parte esquerda) do diagrama de Nyquist. Neste caso, em regiões de altas frequências, o valor de impedância da parte real (Z') para quando a parte imaginária é igual a zero ($Z''=0$) corresponde à resistência ôhmica (R) do eletrólito sólido de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (CARVALHO, 2006; ORAZEM, 2008; WANG, 2012). Os valores de R (quando $Z''=0$) para todos os experimentos de impedância foram determinados utilizando o software Zview®. Esta análise consiste da construção de um espectro de impedância (diagrama de Nyquist) teórico com base num circuito elétrico equivalente (ORAZEM, 2008) e comparação com o espectros experimental.

O ajuste dos valores dos componentes do circuito equivalente é feito até minimizar a diferença entre os espectros, utilizando o método do quadrado mínimo não-linear, e o conjunto de valores obtidos é considerado como aquele que representa o material.

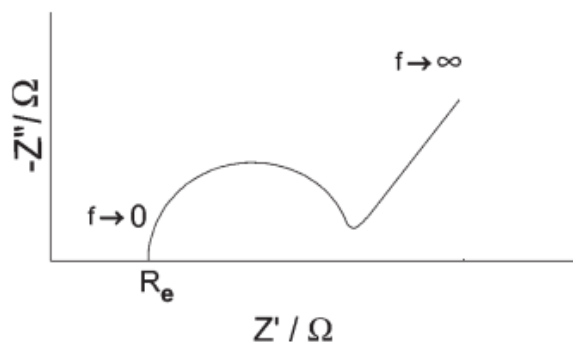


Figura 4.6. Diagrama de Nyquist para espectros de impedância. Na figura, f : frequência de oscilação (Hz), R_e = resistência do eletrólito (Ω), Z' : impedância da parte real (Ω) e Z'' : impedância da parte imaginária (Ω). (Adaptado de CARVALHO, 2006).

4.3.4. Estudo da estabilidade química em atmosfera de CO_2 .

Para o estudo da estabilidade química, as pastilhas densas foram previamente quebradas, maceradas e obtidas na forma de pós cerâmicos. Posteriormente, os pós foram submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera contendo 10% em mol de CO_2 (diluído com N_2) em um forno tubular. As temperaturas estudadas foram de 400°C/4h, 400°C/24h, 500°C/4h e de 600°C/4h. Após o tratamento, os pós foram caracterizados por DRX, sob as mesmas condições citadas no tópico 4.3.1.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo Método do EDTA-Citrato

5.1.1. Análise térmica simultânea (TG/DTA)

Na Figura 5.1 é mostrado o resultado da Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a $140^\circ\text{C}/24\text{h}$, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5.

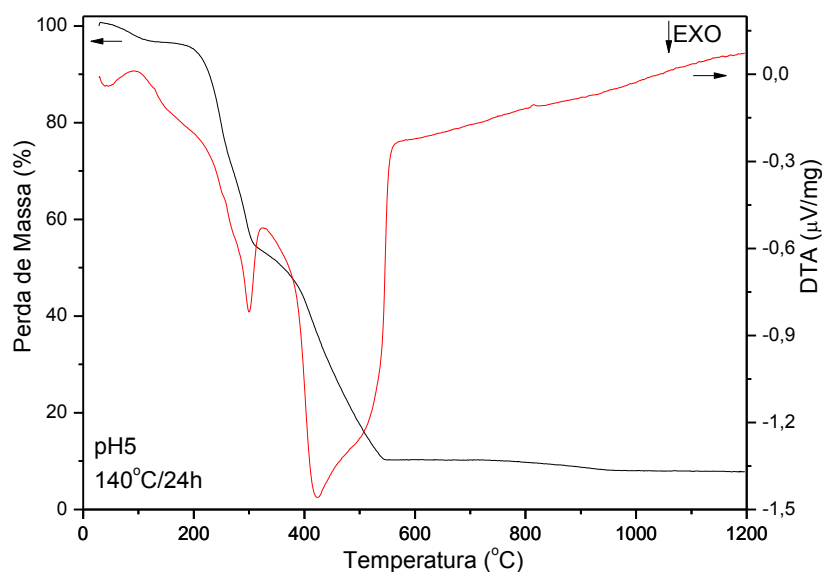


Figura 5.1. Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a $140^\circ\text{C}/24\text{h}$ obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.

Observa-se a partir da curva de TG da Figura 5.1 que o gel seco é composto praticamente de compostos orgânicos (EDTA e ácido cítrico) e outros componentes (amônia, nitratos e água), já que apresenta uma perda total de $\sim 90\%$ de massa. Esta perda ocorre basicamente em 3 etapas: (i) faixa de $30\text{--}150^\circ\text{C}$, com perda de $\sim 5\%$; (ii) faixa de $150\text{--}320^\circ\text{C}$, com perda de $\sim 42\%$; e (iii) faixa de $320\text{--}550^\circ\text{C}$, com perda de $\sim 44\%$.

É amplamente conhecido nos trabalhos de síntese de óxidos por métodos derivados do Método de Pechini, de que a perda de massa referente à oxidação dos compostos orgânicos (presente em maioria no gel seco) ocorre entre 200-600°C quando é calcinado em ar (KAKIHANA, 1996; KAKIHANA, 1999, ROCHA, 2001; LIU, 2002; LIN, 2007). Como se pode observar na curva de TG da Figura 5.1, estas perdas ocorrem principalmente nas faixas (ii) e (iii) e o intuito da análise nestas faixas, avaliando os eventos que nela ocorrem, é determinar as temperaturas de tratamento térmico iniciais objetivando a obtenção do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ com boa densificação.

Para a faixa (i) de perda de massa (30-150°C) observa-se um pico endotérmico em torno de 90°C que se refere provavelmente à perda de água absorvida no gel seco (ROCHA, 2001; LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011; WANG, 2012).

Para a faixa (ii) (150-320°C) observa-se um pico exotérmico em 300°C que indica o início da combustão dos compostos orgânicos e/ou nitratos a H_2O , CO , CO_2 e NO_x (ROCHA, 2001; LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011). Os eventos ocorridos na faixa (ii) estão relacionados à oxidação dos grupos carboxílicos de ambas as moléculas, de ácido cítrico e EDTA (ROCHA, 2001; GUINESE, 2002). Assim, durante este evento, os cátions metálicos “presos” nos complexos de EDTA e/ou ácido cítrico, ou “presos” em cadeias poliméricas de ésteres, iniciam o processo de segregação, já que são “desprendidos”, formando compostos organometálicos intermediários com estabilidades diferentes (ROCHA, 2001).

Para a faixa (iii) (320-550°C) observam-se dois picos exotérmicos, um em ~420°C e outro em forma de ombro em 500°C, indicando a ocorrência de intensas reações de combustão relacionadas possivelmente a oxidação da cadeia carbônica das moléculas orgânicas, de nitratos restantes do evento (ii) e de resíduos de grupos etilenodiamino, provenientes do EDTA, termicamente mais estáveis, que ocorre em temperaturas próximas de 500°C (GUINESE, 2002; LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011).

Na Figura 5.2 é mostrado o resultado da Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a 140°C/24h, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8.

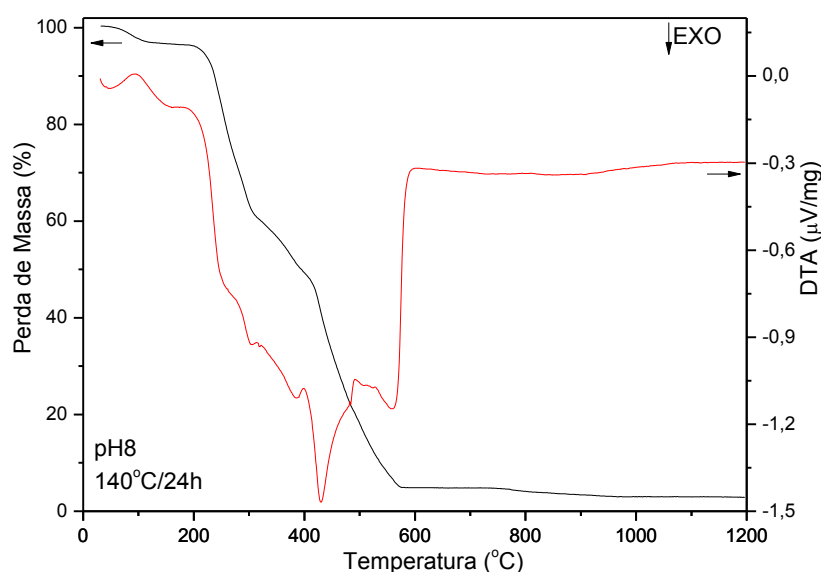


Figura 5.2. Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel seco em ar a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.

Observa-se a partir da curva de TG da Figura 5.2 que o gel seco preparado em pH8 é também composto praticamente por orgânicos (EDTA, ácido cítrico e etilenodiamina) e outros componentes (amônia, nitratos e água), e apresenta uma perda total de ~95% de massa. Esta perda de massa ocorre basicamente em 4 etapas: (i) faixa de 30-150°C, com perda de ~4%; (ii) faixa de 150-300°C, com perda de ~32%; (iii) faixa de 300-400°C, com perda de ~13% ; e (iv) faixa de 400-600°C, com perda de ~44%.

De modo geral, percebe-se que o perfil de perda de massa do gel seco a 140°C/24h obtido em pH8 é semelhante ao obtido em pH5. Contudo, percebe-se que na faixa referente à oxidação de compostos orgânicos (200-600°C) ocorre com etapa adicional de perda de massa, possivelmente devido a presença da etilenodiamina.

Para a faixa (i) de perda de massa (30-150°C) observa-se um pico endotérmico em torno de 90°C referente a perda de água absorvida no gel seco (ROCHA, 2001; LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011; WANG, 2012).

Para a faixa (ii) (150-300°C), (iii) (300-400°C) e (iv) (400-600°C) de perda de massa observam-se diversos picos exotérmicos, possivelmente relacionados a oxidação dos compostos orgânicos a CO, CO₂ e NO_x. Os eventos exotérmicos ocorridos na faixa (ii) e (iii)

pode estar relacionados ao início da oxidação dos grupos carboxílicos de ambas as moléculas de ácido cítrico e EDTA (ROCHA, 2001; GUINESE, 2002), assim como no gel obtido em pH5. Contudo, no caso do gel obtido em pH8, tem-se os eventos exotérmicos ocorridos na faixa (iv), não observados para o gel obtido em pH5, e podem estar relacionados a oxidação da etilenodiamina adicionada como agente modificador do pH. Assim, pode-se supor que a formação de organometálicos intermediários de diferentes estabilidades foi intensificada devido a presença da etilenodiamina. Além disso, a mesma pode estar retardando a ocorrência das reações de oxidação dos compostos orgânicos devido a sua característica antioxidante.

Considerando a grande quantidade e complexidade das reações de oxidação que ocorrem na faixa de temperatura de 300-600°C durante a queima da matéria orgânica presente nos géis obtidos em ambos os pHs (5 e 8) e a possibilidade de ocorrer eventos de segregação de cátions metálicos na forma de compostos organometálicos intermediários de estabilidades diferentes (ROCHA, 2001), buscou-se uma temperatura de tratamento térmico inicial do gel na faixa de perda de massa (iii), isto é, 400°C/6h. Para minimizar a formação de organometálicos gradual, escolheu-se calcinar o gel sem a etapa de rampa de aquecimento, isto é, introduzindo o gel diretamente em um forno pré-aquecido a 400°C.

Adicionalmente, para garantir a eliminação máxima da carga orgânica realizou-se um próximo tratamento térmico a 600°C/4h. Na Figura 5.3 é mostrado o resultado da Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do gel calcinado a 400°C/6h e 600°C/4h em ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5.

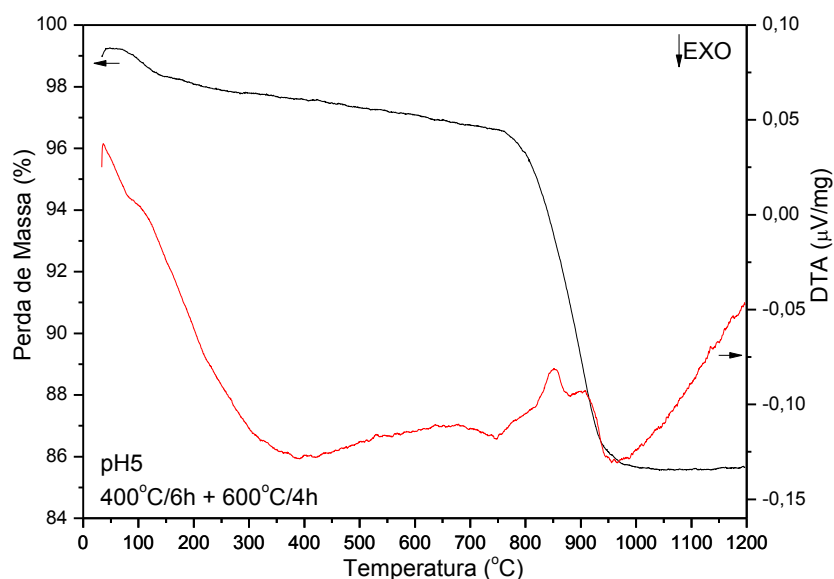


Figura 5.3. Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.

Observa-se, que a partir da curva de TG da Figura 5.3, que a calcinação a 400°C/6h+600°C/4h garantiu uma eliminação quase total da carga orgânica, comprovada pela pequena perda de massa (~1%) na faixa de temperaturas de 200°C-700°C, faixa em que a oxidação de compostos orgânicos a CO_x e NO_x é esperada (LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011).

Aproximadamente na temperatura de 720°C observa-se um pico exotérmico sem a perda concomitante de massa. Esse fato pode ser devido a oxidação do Ce³⁺ a Ce⁴⁺ ou formação de alguma fase em particular, já que a 730°C grande parte da matéria orgânica foi eliminada.

Para a faixa de 750°C-1200°C observa-se uma perda de massa de ~10%, concomitantemente a dois picos endotérmicos em 850°C e 900°C, possivelmente relacionados a decomposição de carbonatos (principalmente o carbonato de bário) (FOGER, 1992; LIU, 2002; LIN, 2007; MENG, 2011; WANG, 2012).

Na Figura 5.4 é mostrado o resultado da Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8.

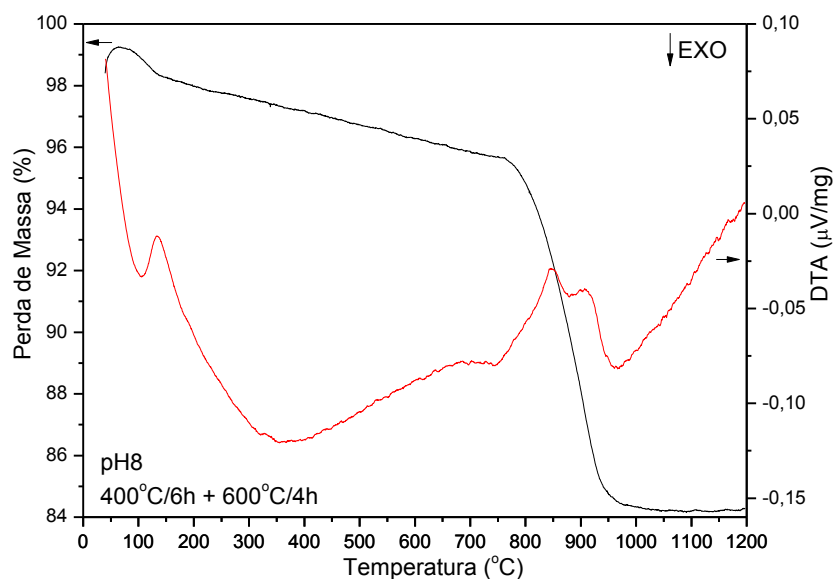


Figura 5.4. Análise Térmica Simultânea [Análise Termogravimétrica (TG/DTA)] do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar, obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8. TG curva em preto e DTA curva em vermelho.

Os resultados são bastante semelhantes com os do gel obtido em pH5 (Fig 5.3). A calcinação a 400°C/6h+600°C/4h garantiu uma eliminação quase total da carga orgânica, comprovado com perda de massa pequena (~3%) na faixa de temperaturas de 200°C-750°C e ausência de picos exotérmicos. Novamente se observa um pico exotérmico na temperatura de 750°C, sem a perda de massa concomitante, que pode estar relacionado a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} ou formação de fase alguma fase em particular. Observa-se novamente a presença de dois picos endotérmicos na faixa de temperatura de 750°C-1000°C concomitante a uma perda de aproximadamente 12% de massa, possivelmente referente a decomposição carbonatos.

Assim, considerando que a análise térmica é dinâmica, pode-se considerar que um tratamento térmico adicional com patamar de algumas horas em temperaturas próximas a 1000°C pode garantir a eliminação dos carbonatos para ambos os precursores (obtido em pH5 e pH8). Contudo, somente análises de DRX e espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR) poderão comprovar o fato, mostradas a seguir.

5.1.2. Infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Na Figura 5.5 é mostrado o espectro de infra-vermelho com transformadas de Fourier (FTIR) do gel seco a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.

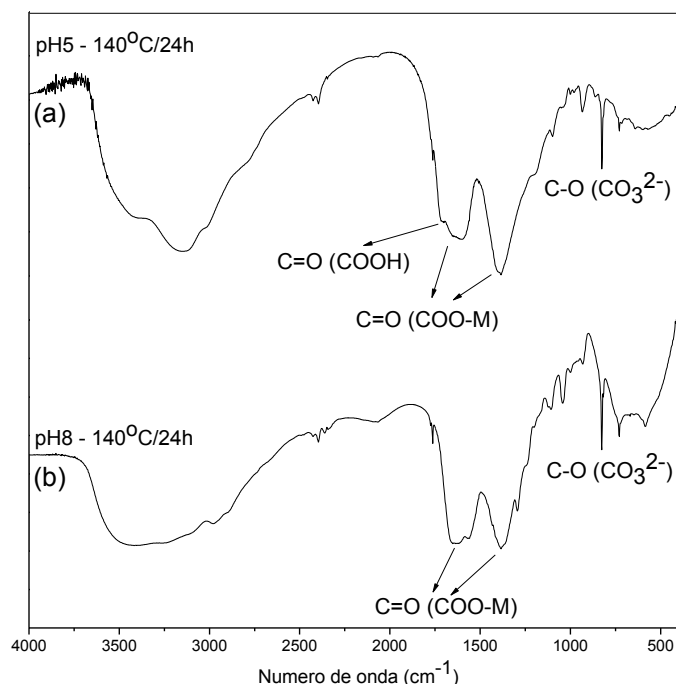


Figura 5.5. Espectro de FTIR do gel seco a 140°C/24h obtido pelo método do EDTA-Citrato em (a) pH5 e (b) pH8.

A partir da Figura 5.5(a) (pH5) pode-se verificar uma banda com centro em 3030 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento O-H dos grupos carboxílicos com ligações de hidrogênio intermolecular. A presença destes grupos é confirmada pela banda em 1715 cm^{-1} , que se refere ao estiramento assimétrico C=O de grupos carboxílicos COOH não dissociados do ácido cítrico ou do EDTA (PAVIA, 2001; SILVERSTEIN, 2005; SHAO, 2009). Isto indica a presença de grupos COOH não dissociados do ácido cítrico e/ou do EDTA. Este dado é coerente com o fato de que se usou excesso de ácido cítrico e EDTA em relação ao número de mols de metais no processo de síntese. Além disso, em pH5, tanto o ácido cítrico como o EDTA possuem grupos carboxílicos não ionizados (HARRIS, 2005).

No caso da Figura 5.5(b) (pH8) não se observa a banda com centro em 3030 cm^{-1} , ou então, a mesma está sobreposta a outras bandas. Isto indica que existe menor quantidade de grupos COOH não dissociados do ácido cítrico e/ou do EDTA. Este fato é confirmado pela ausência da banda de absorção em 1715 cm^{-1} , relacionada ao estiramento assimétrico C=O do grupos carboxílicos COOH não dissociados do ácido cítrico ou do EDTA (PAVIA, 2001; SILVERSTEIN, 2005; SHAO, 2009). A causa disso pode estar na obtenção do gel em pH8, o que leva ao aumento da quantidade de grupo complexados M-EDTA e M-AC, de alta constante de formação condicional, diminuindo a concentração de grupos ácidos livres COOH (HARRIS, 2005).

Outras duas bandas importantes e conhecidas na literatura ocorrem em $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e outra em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, para ambos os géis obtidos em pH5 e em pH8, sendo relacionadas a absorções do estiramento assimétrico e simétrico C=O, respectivamente, de íons carboxilatos COO^- do ácido cítrico e do EDTA na forma complexada (PAVIA, 2001; SILVERSTEIN, 2005; QIU, 2007; ALVES, 2009; SHAO, 2009; DEHERI, 2010). A partir dos dados do espectro não é possível diferenciar se as absorções pertencem ao EDTA ou ao ácido cítrico. De qualquer modo, a presença de grupos carboxílicos ionizados leva a crer que há cátions metálicos complexados e que assim permanecem após a secagem do gel a $140^\circ\text{C}/24\text{h}$ em ar. Isso auxilia para que os cátions fiquem “presos” e distribuídos nas cadeias do gel seco, diminuindo a possibilidade de difusão iônica antes de se iniciar os tratamentos térmicos e, assim, permitindo a obtenção de óxidos de interesse com reduzida segregação de fases.

Por outro lado, a presença de picos de absorções em $1762, 1450, 825$ e 729 cm^{-1} em ambos os géis (pH5 e pH8) sugerem a presença do estiramento de C-O de íons carbonatos (CO_3^{2-}), confirmada pela comparação com o espectro de uma amostra de BaCO_3 puro, mostrada na Figura 5.6. Assim, é possível que uma parte dos íons Ba^{2+} esteja segregada na forma de BaCO_3 em ambos os géis. Uma das possíveis causas de existir íons Ba^{2+} não complexados é a baixa constante de formação condicional de complexos Ba(EDTA)^{2-} em pH5 e pH8 (HARRIS, 2005). Outra possível causa está na não poliesterificação durante a formação e secagem do gel, como no método de Pechini tradicional. A reação de esterificação pode ser caracterizada pela presença de uma banda intensa na faixa de $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ referente a absorção do estiramento C=O de grupos ésteres (PAVIA, 2001; SILVERSTEIN, 2005).

Contudo, no caso do espectro da Figura 5.5(a) e 5.5(b) não há indicativos da presença desta banda, normalmente de intensidade média para alta (PAVIA, 2001; SILVERSTEIN, 2005).

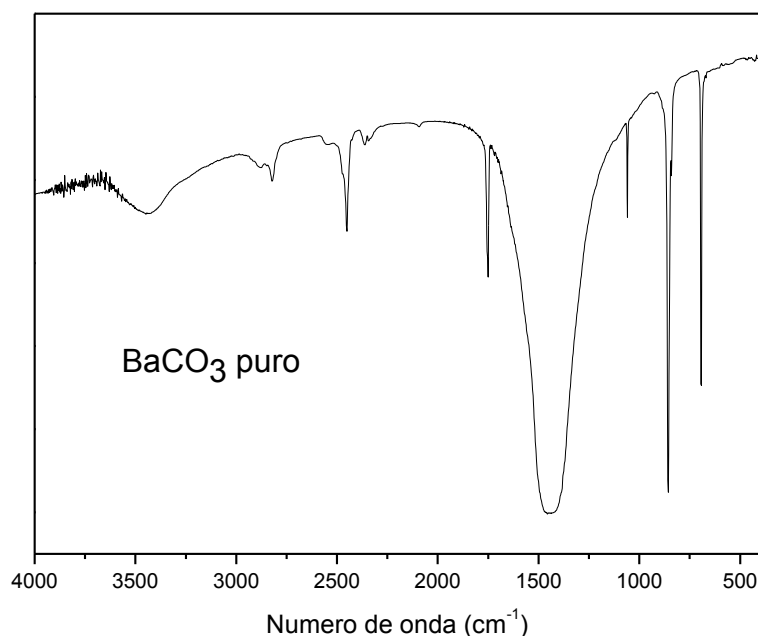


Figura 5.6. Espectro de FTIR de uma amostra de carbonato de bário puro.

Assim, a partir da análise do espectro da Figura 5.5(a) e 5.5(b) pode-se confirmar a presença dos principais reagentes utilizados na preparação pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8: complexos metálicos de EDTA e/ou de ácido cítrico. Por outro lado, observa-se a presença de carbonato de bário já nesta temperatura de tratamento ($140^\circ\text{C}/24\text{h}$) e a ausência de ligações de ésteres no gel seco.

Nas Figuras 5.7(a) e 5.7(b) são mostrados os espectros de FTIR do pó obtidos pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e calcinado a $400^\circ\text{C}/6\text{h}+600^\circ\text{C}/4\text{h}$ em ar.

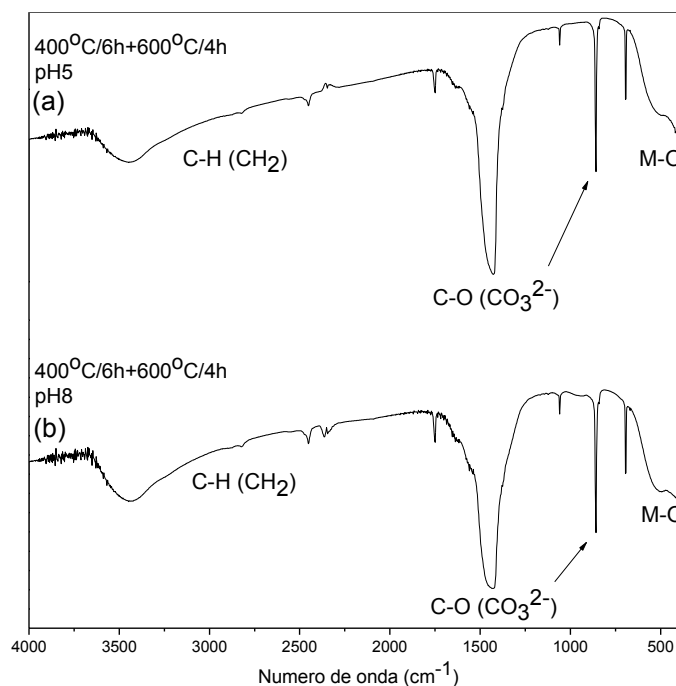


Figura 5.7. Espectro de FTIR do pó calcinado a 400°C/6h+600°C/4h em ar referente à amostra de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtida pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8.

Em ambas as figuras observa-se uma banda intensa com centro em 1430 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento C-O de íons carbonatos (CO_3^{2-}). A presença do carbonato é confirmada pelos picos agudos em 1750, 1058, 858 e 692 cm^{-1} . (ALVES, 2009, LIN, 2007). Como esperado, em ambos os casos observa-se também a banda em 500 cm^{-1} , relacionada à vibração da ligação Metal-Oxigênio (QIU, 2007; SHAO, 2009; DEHERI, 2010), indicando a formação de óxidos, possivelmente de cério, zircônio, ítrio e itérbio.

Na Figura 5.8 e 5.9 são mostrados os espectros de FTIR do pó obtidos pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e calcinado a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ e a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ em ar (ambos, pré-calcinados a $400^\circ\text{C}/6\text{h}+600^\circ\text{C}/4\text{h}$). Em ambas as Figuras, 5.8 e 5.9, ainda há picos em 1440 e 858 cm^{-1} referentes a presença de carbonatos (CO_3^{2-}), indicando sua alta estabilidade.

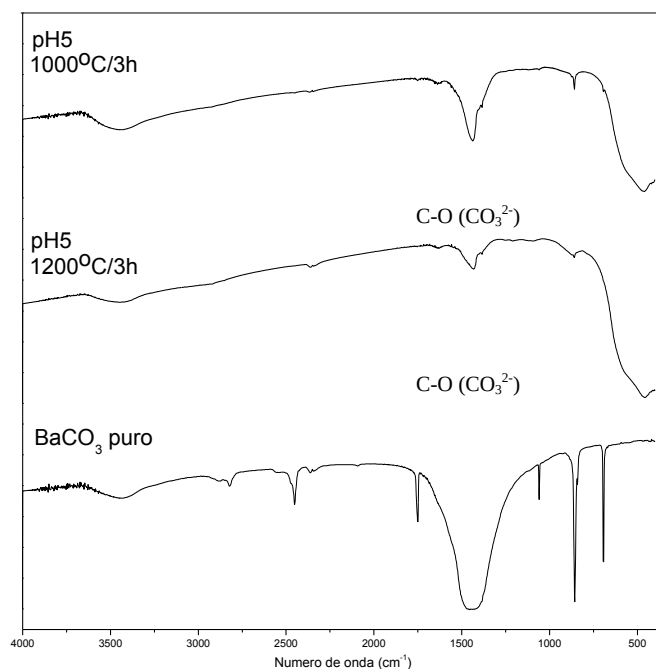


Figura 5.8. Espectro no infravermelho do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e calcinado a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$. Na parte de baixo é mostrado o espectro de infravermelho do carbonato de bário puro para comparação.

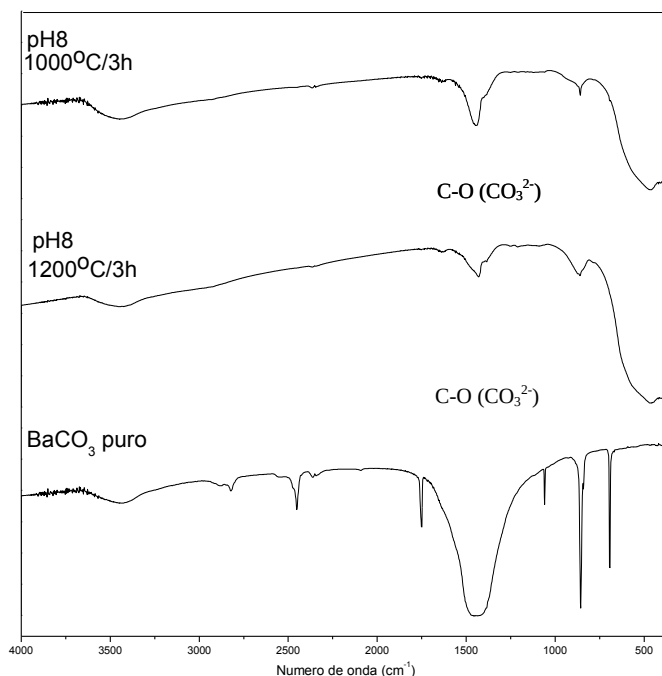


Figura 5.9. Espectro no infravermelho do pó de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido pelo método do EDTA-Citrato em pH8 e calcinado a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$. Na parte de baixo é mostrado o espectro de infravermelho do carbonato de bário puro para comparação.

5.1.3. Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar a formação de óxidos e carbonatos e suas respectivas estruturas cristalinas após a eliminação dos compostos orgânicos realizaram-se análises de Difração de Raios X (DRX) das amostras sintetizadas em pH5 e pH8 em função do tratamento térmico a 400°C/6h, 600°C/4h, 700-1200°C/3h em ar.

Na Figura 5.10 e 5.11 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8, calcinadas a 400°C/6h, 600°C/4h, 700°C/3h e 750°C/3h em ar.

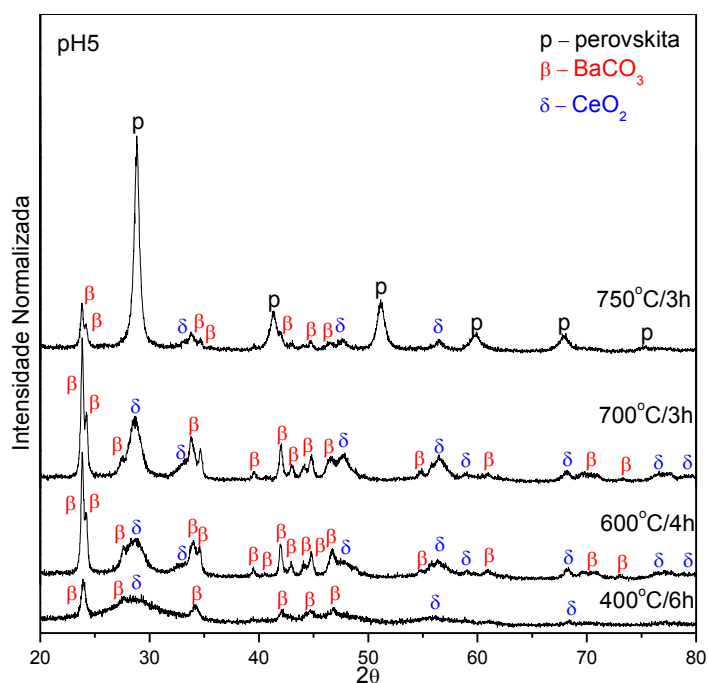


Figura 5.10. Difratogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 calcinadas a 400°C/6h, 600°C/4h, 700°C/3h e 750°C/3h em ar. p – perovskita (não é possível identificar o sistema cristalino); β - BaCO₃ (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO₂ (PDF 810792, ICSD 72155).

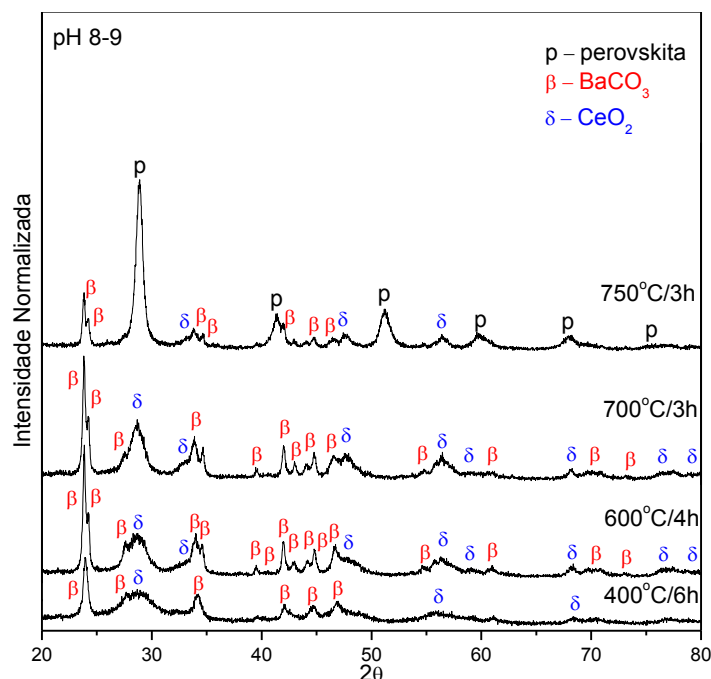


Figura 5.11. Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH8 calcinadas a 400°C/6h, 600°C/4h, 700°C/3h e 750°C/3h em ar. p – perovskita (não é possível identificar o sistema cristalino); β - BaCO₃ (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO₂ (PDF 810792, ICSD 72155).

Pode-se observar em ambas as Figuras, 5.10 e 5.11, que quando os géis são calcinados a 400°C/6h eles são predominantemente amorfos, mas já se observam picos de difração que podem estar relacionados ao BaCO₃ e ao CeO₂. Quando os materiais são calcinados a 600°C/4h, a eliminação dos compostos orgânicos praticamente se completa (ver tópico 5.1.1) e nota-se um aumento na intensidade dos picos de difração já observados a 400°C/6h. Somente quando os materiais são calcinados a 700°C/3h, pode-se comprovar que os picos de difração observados nas duas temperaturas anteriores são de BaCO₃ e de CeO₂. Para ambos os casos (pH5 e pH8), o BaCO₃ foi caracterizado como tendo sistema ortorrômbico e grupo espacial Pmcn(62) (PDF 712394, ICSD 15196) e o CeO₂ como tendo estrutura tipo fluorita, sistema cúbico e grupo espacial Fm3m(225) (PDF 810792, ICSD 72155).

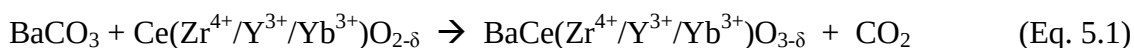
Verifica-se que os picos de difração da fase do CeO₂ dos materiais calcinados a 700°C/3h estão todos deslocados para maiores ângulos (2θ) [em relação aos valores de 2θ para o CeO₂ (PDF 810792, ICSD 72155)], indicando que existem outros cátions metálicos dissolvidos na rede do CeO₂, possivelmente com o saldo da magnitude dos raios iônicos

sendo menor que o raio do Ce^{4+} (0,870 Å - coordenação VI). Os cátions inseridos na rede do CeO_2 podem ser: Zr^{4+} (0,720 Å - coordenação VI), Y^{3+} (0,892 Å - coordenação VI) e Yb^{3+} (0,858 Å - coordenação VI). Chama-se a atenção para o fato de que não observaram picos de difração específicos para óxidos destes três cátions, independente do pH de síntese (pH5 e pH8). Possivelmente, formam-se CeO_2 dopado na forma de $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) em ambos os casos.

Quando os materiais são calcinados a 750°C/3h observa-se uma diminuição significativa das fases de BaCO_3 e de $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) e o aparecimento de uma terceira fase, caracterizada como sendo de estrutura tipo perovskita, indicando o início da formação do composto de BaCeO_3 dopado (precursor do composto de interesse do trabalho, a saber, $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$). Os trabalhos da literatura também relatam sobre a obtenção da fase perovskita em BaCeO_3 dopados nesta faixa de temperatura (LEE, 2003, MENG, 2011, WANG, 2012). Este fato confirma que o pico exotérmico em ~750°C nos resultados de DTA da Análise Térmica referem-se à formação da fase da perovskita para os materiais obtidos em ambos os pHs (pH5 e pH8) (ver Figuras 5.3 e 5.5).

Somente com os dados acima não é possível identificar o sistema cristalino da perovskita formada. Estes podem ser: cúbico (PDF 898272, ICSD 88594), romboédrico (898270, ICSD 88592), ortorrômbico (PDF 898268, ICSD 88590) e monoclinico (PDF 716751, ICSD 92270). Independente do possível sistema cristalino, verifica-se que os picos de difração da fase perovskita dos materiais calcinados a 750°C/3h estão todos deslocados para maiores ângulos (2 θ) [em relação aos valores de 2 θ dos padrões de difração para o BaCeO_3 mostrados nas fichas cristalográficas acima], confirmando a presença dos cátions Zr^{4+} , Y^{3+} e Yb^{3+} dissolvidos na rede da perovskita. Contudo, não é possível ter certeza se os metais M estão na proporção nominal usada na síntese, isto é, $\text{Ce}^{4+}/\text{Zr}^{4+}/\text{Y}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 7/1/1/1.

Assim, para ambos os pHs de síntese (pH5 e pH8), considera-se que a fase perovskita inicie sua formação em temperaturas $\geq 750^\circ\text{C}$ através da reação mostrada na Equação 5.1.



Conforme comentado acima, ainda se observam picos de difração referentes à BaCO_3 e $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}), indicando que a $750^\circ\text{C}/3\text{h}$ o material não é monofásico, independente do pH. Uma das possíveis causas é que nem todo o BaCO_3 reage com o $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}), pois o BaCO_3 possui diversas estruturas cristalinas com estabilidades diferentes (LIN, 2007), sendo necessário maiores temperaturas de tratamento térmico. Outra possibilidade é que parte do BaCO_3 estão oclusos no interior de partículas pré-sinterizadas, dificultando a ocorrência da reação da Equação 5.1.

Até o momento, constata-se pouca influência do pH de síntese nas estruturas cristalinas formadas. Entre as pequenas diferenças está a maior amorficidade dos materiais obtidos em pH8 em relação aos materiais obtidos em pH5. Este fato pode estar relacionado a eliminação mais tardia dos compostos orgânicos durante os tratamentos térmicos dos materiais obtidos em pH8, causada pela característica antioxidante da etilenodiamina e sua maior estabilidade térmica, como discutido nos resultados de TG/DTA (ver tópicos 5.1.1).

Nas Figuras 5.12 e 5.13 são apresentados os difratogramas de Raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8, calcinadas na faixa de $800^\circ\text{C}/3\text{h}$ a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ em ar.

Verifica-se que em temperaturas de 800°C ainda se observam picos de difração referentes à fase de BaCO_3 e $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}). Em temperaturas maiores que 800°C não se observam mais picos referentes à fase de $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}). No que tange a fase de BaCO_3 , percebe-se que a mesma perdura até temperaturas de $950^\circ\text{C}/3\text{h}$, contudo, para os materiais sintetizados em pH8 estes picos são menos intensos, indicando talvez uma maior efetividade na sua eliminação. Este fato é coerente com os resultados de TG/DTA e FTIR. Entre as possíveis causas estão: (i) os compostos orgânicos residuais, presentes em maior quantidade nas amostras obtidas em pH8, dificultam a aglomeração das partículas e, com isso, proporcionam maior área de superfície, o que ajuda na eliminação dos carbonatos (FOGER, 1992); e (ii) a maior energia liberada na oxidação destes resíduos orgânicos é utilizada na decomposição dos carbonatos, que é um processo endotérmico.

Em temperaturas $\geq 1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ constata-se somente a presença da fase de perovskita, não sendo mais observados picos das fase de BaCO_3 e $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) nos materiais obtidos em ambas as faixas de pH. Estes resultados estão coerentes com os obtidos na literatura (WANG, 2012). É possível verificar que a perovskita de $\text{BaCeMO}_{3-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) quando calcinada na temperatura de $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ encontra-se sob sistema monoclinico de grupo espacial $\text{I}12/\text{m}1(12)$ (PDF 716751, ICSD 92270), independente do pH.

Para os materiais calcinados a $1200^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ observa-se uma diferença. A perovskita detectada para o material sintetizado em pH5 manteve o sistema cristalino monoclinico. Já a perovskita detectada para o material sintetizado em pH8 estruturou-se no sistema ortorrômbico, com grupo espacial $\text{Pnma}(62)$ (PDF 898268, ICSD 88590).

Entre as possíveis causas deste evento podem estar: (i) a eliminação tardia dos compostos orgânicos, causados pela presença da etilenodiamina, que atua dificultando a aglomeração das partículas e, com isso, proporcionando maior área de superfície, o que ajuda na eliminação dos carbonatos e no aumento da reatividade do material, permitindo que o mesmo se estruture mais simetricamente e estável; e/ou (ii) o uso do pH8 durante a formação do gel proporciona uma melhor complexação dos cátions metálicos (principalmente do Ba^{2+}) pelo EDTA e pelo ácido cítrico, o que leva a melhor distribuição dos cátions no material, otimizando a reatividade do material e permitindo que o mesmo chegue na estrutura mais simétrica e estável.

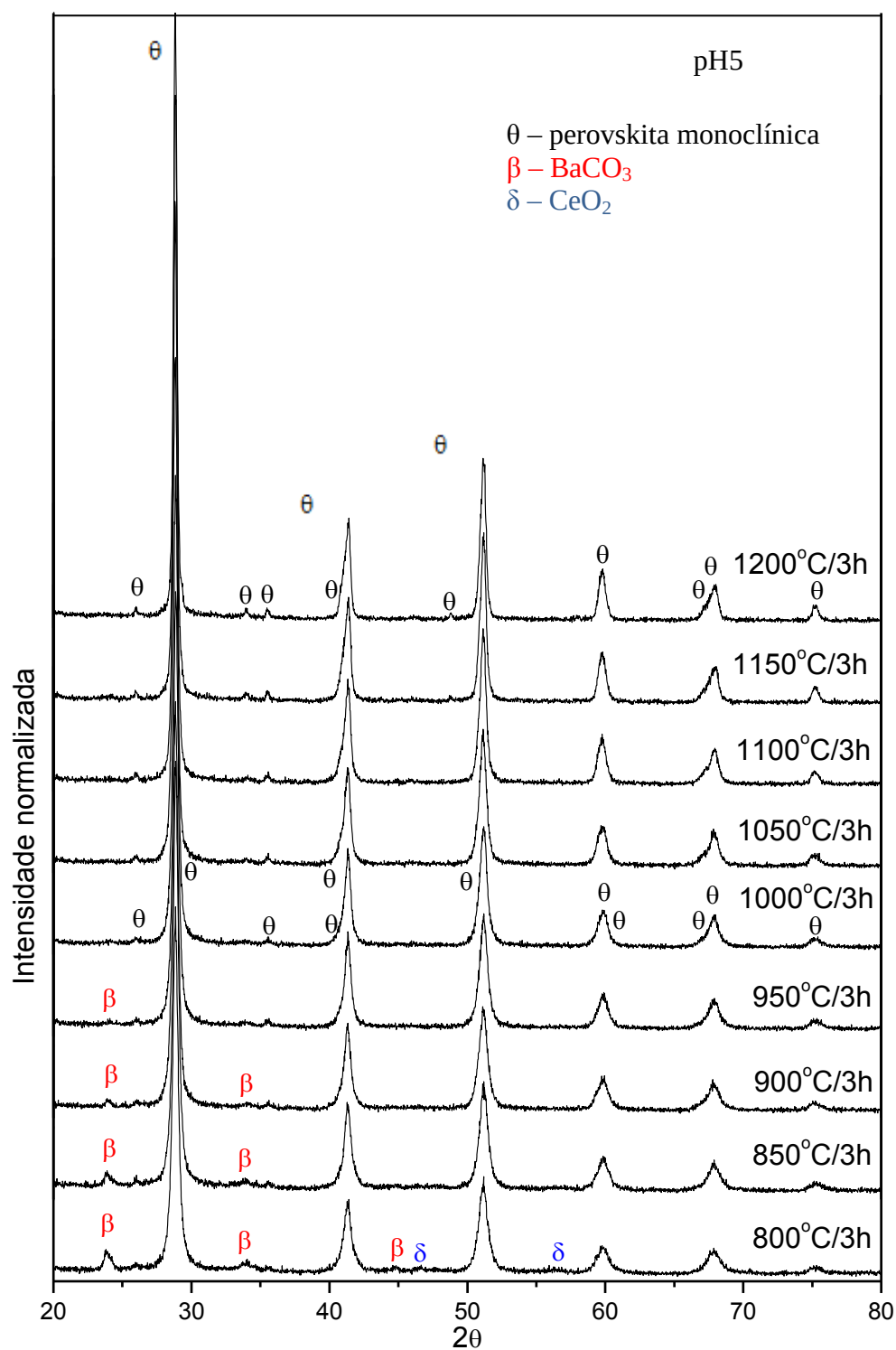
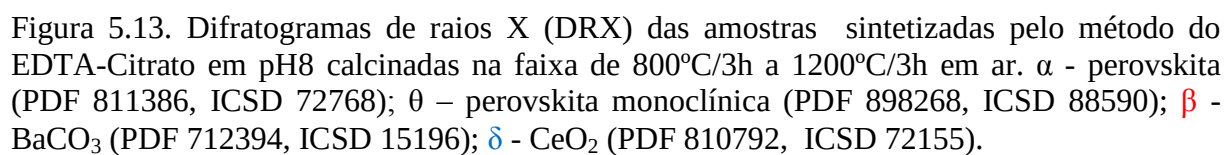


Figura 5.12. Difratomogramas de raios X (DRX) das amostras sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 calcinadas na faixa de 800°C/3h a 1200°C/3h em ar. θ – perovskita monoclinica (PDF 898268, ICSD 88590); β - BaCO₃ (PDF 712394, ICSD 15196); δ - CeO₂ (PDF 716751, ICSD 92270).



Apesar dos picos referentes às fases BaCO_3 e $\text{CeMO}_{2-\delta}$ (onde $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) não serem observados quando os materiais são calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$, e que perovskitas na forma de $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ devem ter sido formadas, deve-se lembrar que os resultados de FTIR indicaram absorções referentes ao estiramento C-O de carbonatos (ver Figura 5.8 e 5.9). Este fato também é confirmado por trabalhos da literatura (LIN, 2007), que afirmam que existem carbonatos amorfos estáveis até temperaturas de 1200°C .

Assim, considerando que houve eliminação dos carbonatos cristalinos em temperaturas de $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ para os materiais sintetizados em ambos os pHs (5 e 8), a priori, elegeu-se a seguinte tratamento térmico para o material de $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a ser usado no processo de compactação: gel calcinado a $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e o pó obtido calcinado a $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ seguida de calcinação a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

5.1.4. Análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Para avaliar a composição dos materiais obtidos em ambos os pHs de síntese (5 e 8), depois de calcinados a $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ - $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ - $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, realizou-se uma análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 5.1. Os valores obtidos representam a média de pelo menos três medidas em áreas distintas e aleatórias da amostra pastilhada, sendo que em cada medida o feixe de raios X permaneceu por 1 minuto para a contagem de sinais.

Observa-se uma boa concordância dos resultados experimentais obtidos por EDX em relação aos valores nominais. Também não se observam diferenças significativas com relação ao pH de síntese utilizado na obtenção dos materiais.

Tabela 5.1. Análise composicional semi-quantitativa por EDX das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas em pH5 e pH8, tratadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Composição	Coeficiente estequiométrico (EDX)*				
	Ba	Ce	Zr	Y	Yb
Nominal	1,00	0,70	0,10	0,10	0,10
pH5	1,04	0,70	0,09	0,07	0,10
pH8	1,05	0,68	0,08	0,08	0,11

* Erro característico do equipamento: $\leq 1\%$ (0,01)

5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 5.14(a-e) são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8, ambas submetidas ao tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

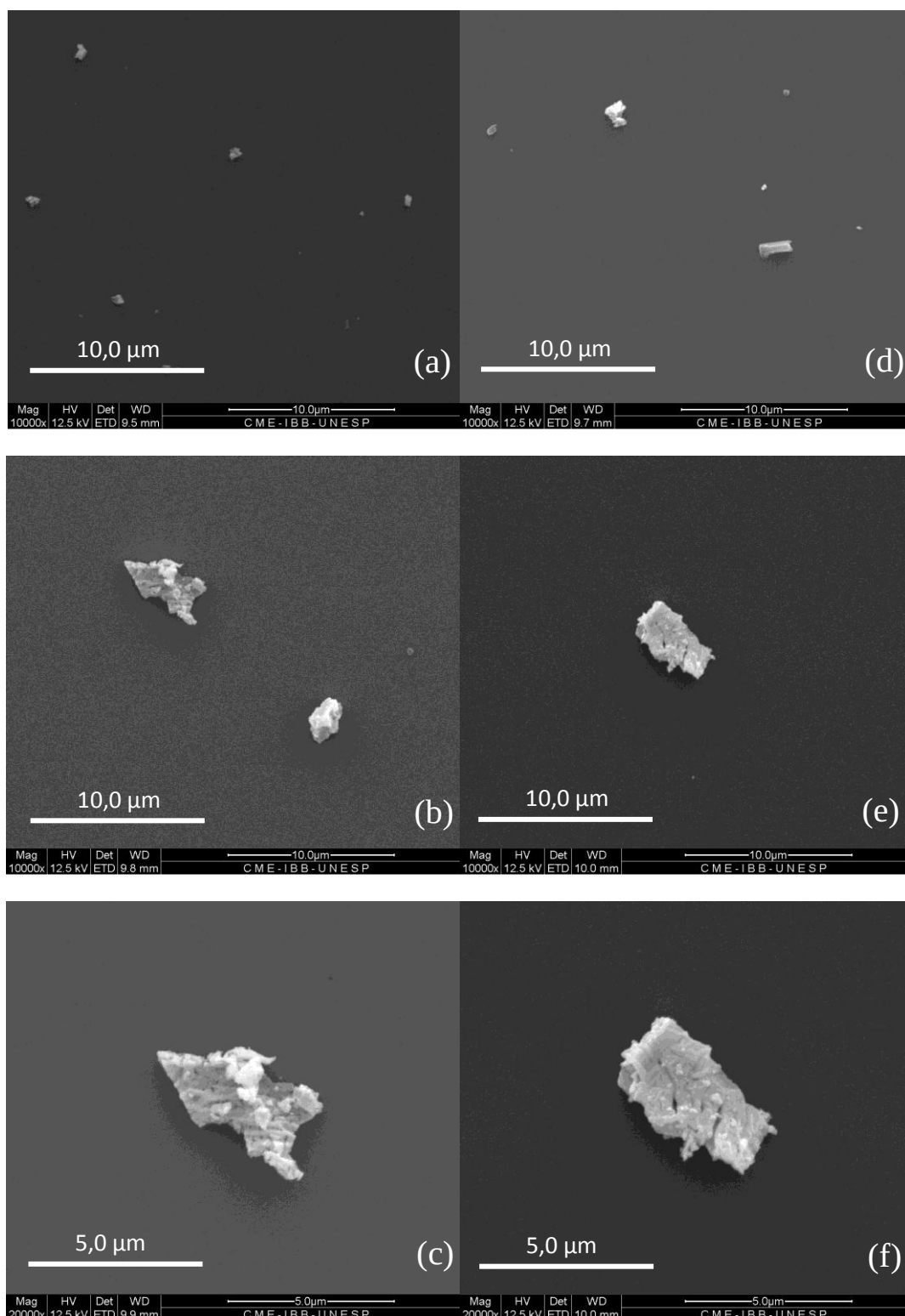


Figura 5.14. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em pH5 (a, b, c) e pH8 (d, e, f) submetidas ao tratamento térmico a 1000°C/3h. Magnificações de 10000x (a, b, d, e); e 20000x (c, f).

As micrografias mostradas nas Figuras 5.14(a-e) mostram de forma geral que os materiais calcinados a 1000°C/3h são constituídos de partículas na maioria com tamanhos $\leq 5,0 \mu\text{m}$ para ambas as faixas de pH de síntese. Porém, observa-se que também existem partículas com tamanhos $< 1,0 \mu\text{m}$ [Figura 5.14(a) e 5.14(d)]. A partir das Figuras [5.14(c) e 5.14(f)], pode-se constatar que houve a formação de aglomerados com formato de placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas parcialmente sinterizadas. Com os aumentos utilizados nas análises de MEV não é possível avaliar se há porosidade nestas partículas ou se existem partículas em escala nanométrica. A obtenção de partículas com esta morfologia e tamanho deve-se ao tratamento em altas temperaturas (1000°C/3h), requerida para eliminar o BaCO_3 e obter a fase de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, mas que leva a formação de partículas parcialmente sinterizadas. Além disso, é preciso citar que durante a preparação das amostras para esta análise por MEV as mesmas foram desaglomeradas em ultrassom por 10 min em solução de álcool isopropílico, indicando que existem aglomerados que permaneceram intactos (aglomerados duros).

O processo de compactação de pós cerâmicos para fins de densificação é influenciado pelo tamanho, presença de aglomerados e pela porosidade das partículas (CAMARGO, 1993; BARRY e GRANT, 2007). Do ponto de vista do tamanho das partículas, constata-se que obtiveram resultados suficientes para se garantir boa compactação. Por outro lado, a presença de aglomerados constituídos de partículas parcialmente sinterizadas poderão dificultar este processo. Assim, para otimizar o processo de compactação, o uso de aditivos orgânicos e/ou de processos de moagem em moinhos de bolas simples foram considerados.

Do ponto de vista da sinterização, pequenos tamanho ($< 1 \mu\text{m}$) e estreita distribuição de tamanho de partícula ($0,1 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$) são situações preferidas (CAMARGO, 1993; BARRY e GRANT, 2007). Neste trabalho, obtiveram-se partículas com tamanhos na faixa de $1,0\text{-}5,0 \mu\text{m}$ em sua maioria. Resultados semelhantes aos da literatura (ZHAO, 2011; WANG, 2012) para ceratos de bário dopados obtidos pelo método do EDTA-Citrato mostram que é possível obter bons resultados de densificação de pós que possuem esta faixa de tamanho, porém quando a densificação for na forma de pastilhas de baixa espessura. De qualquer modo, o uso de processos de moagem para a diminuição do tamanho de partícula deve ser considerado.

5.2. Avaliação da densificação do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

5.2.1. Difractometria de Raios X (DRX) com Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld (REMR)

Na Figura 5.15 são apresentados os Difratogramas de Raios X (DRX) das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em ambos os pHs (5 e 8) e densificadas na rota de: 500°C/1h+1000°C/1h+1300°C/1h+1450°C/3h em ar.

A partir da Figura 5.15 pode-se observar que o material sintetizado em pH5 e densificado a 1450°C/3h apresenta estrutura perovskita monoclinica [grupo espacial I12/m1(12) (PDF 716751, ICSD 92270)]. Por outro lado, o material sintetizado em pH8 e densificado a 1450°C/3h apresenta estrutura perovskita ortorrômbica [grupo espacial Pnma(62) (PDF 898268, ICSD 88590)]. Ambos os fatos são coerentes com os resultados de DRX dos pós termicamente tratados apresentados no Tópico 5.1.3, onde o material sintetizado em pH5 já se estruturava na forma de perovskita monoclinica quando calcinado a 1200°C/3h e material sintetizado em pH8 já se estruturava na forma de perovskita ortorrômbica a 1200°C/3h. Os resultados obtidos em pH8 estão de acordo com os resultados da literatura (WANG, 2012, WANG, 2013). Importante citar, que estrutura cristalina de perovskita com sistema ortorrômbico é mais simétrica e se espera maior valor de condutividade protônica que para estrutura cristalina de perovskita com sistema monoclinico, menos simétrica (AMSIF, 2011; MEDVEDEV, 2014).

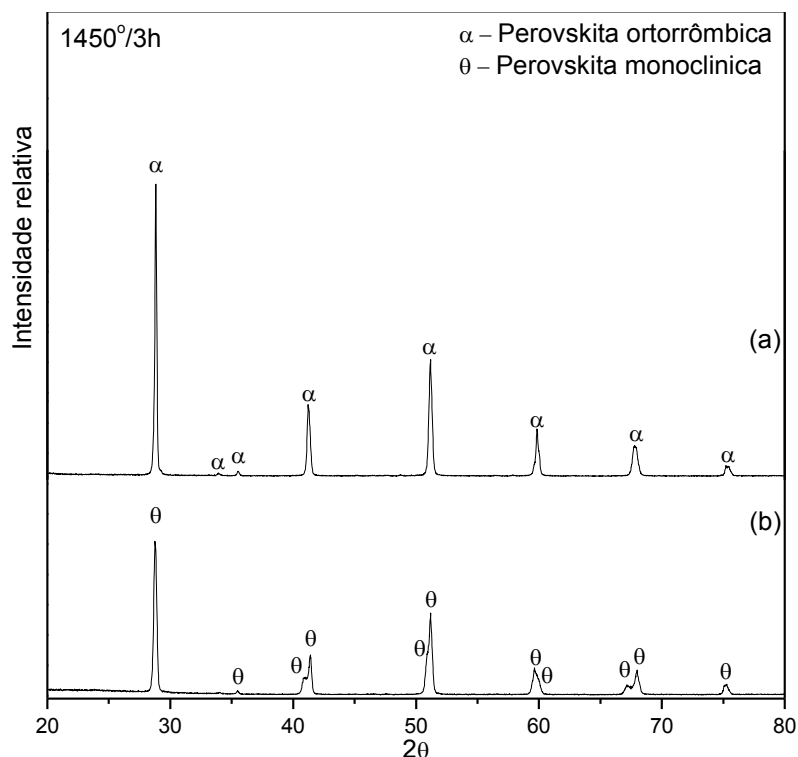


Figura 5.15. Difratomogramas de Raios X (DRX) das amostras de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo método do EDTA-Citrato em (a) pH8 e (b) pH5, e densificadas a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ em ar. θ - perovskita monoclinica (PDF 716751, ICSD 92270); α - perovskita ortorrômbica (PDF 898268, ICSD 88590)].

Em ambos os difratogramas apresentados na Figura 5.15 existem resíduos de segundas fases, principalmente de Y_2O_3 e CeO_2 , como mostrado em detalhes na Figura 5.16(a) e 5.16(b). Porém, as intensidades dos picos podem estar muito próximas aos ruídos da linha de base (*background*), indicando quantidades ínfimas das mesmas, sendo difícil obter informações detalhadas. A formação de resíduos de segundas fases, principalmente de CeO_2 , quando materiais a bases de ceratos de bário dopados são calcinados nestas temperaturas é comum e também encontrada em outros trabalhos da literatura (WANG, 2012; WANG, 2013).

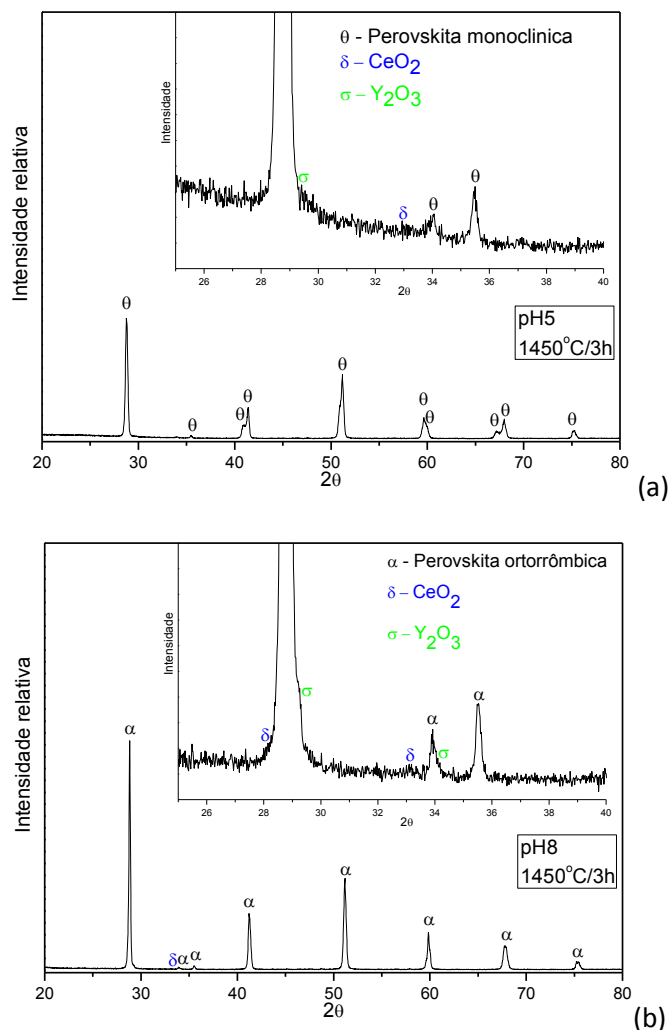


Figura 5.16. Difratoigramas de Raios X (DRX) mostrados na Figura 5.14 com 2θ na faixa de 25-40° indicando a presença de 2as fases. (a) pH5 e (b) pH8. θ - perovskita monoclinica (PDF 716751, ICSD 92270); α - perovskita ortorrômbica (PDF 898268, ICSD 88590); δ - CeO₂ (PDF 810792, ICSD 072155); σ - Y₂O₃ (PDF 895591, ICSD 086813).

Após esta primeira análise dos resultados de DRX, realizou-se o refinamento estrutural (Método de Rietveld) (RIETVELD, 1969) para a quantificação das fases de perovskita monoclinica e ortorrômbica, bem como para a determinação dos parâmetros de rede. Os resultados são mostrados na Tabela 5.2. Nesta tabela são apresentados tanto os parâmetros estruturais obtidos como os parâmetros referentes à qualidade do refinamento, além de outras informações relevantes, como as fichas catalográficas das fases obtidas no

ICSD e utilizadas no refinamento. Os difratogramas teóricos obtidos durante o refinamento são apresentados no Apêndice (Tópico 8, Figuras 8.1 e 8.2).

Tabela 5.2. Resultados do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8, e densificado a 1450°C/3h.

pH	5	8
ICSD	92270	88590
PDF	716751	898268
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômico
Grupo Espacial	I12/m1(12)	Pnma(62)
a(Å)	6,19	6,18
b(Å)	8,71	8,70
c(Å)	6,18	6,17
α (°)	90,0	90,0
β (°)	90,7	90,0
γ (°)	90,0	90,0
Volume (Å³)	333	331
Densidade (g/cm³)	6,32	6,35
CHI²	1,52	1,73
R(F²) (%)	5,04	4,48

Observa-se na Tabela 5.2, que em todos os casos os materiais se estruturam sob sistemas monoclinicos ou ortorrômicos, confirmando a análise prévia anterior. Observa-se, também, que a densidade do material obtido em pH8 é levemente maior que a do material obtido em pH5. Estes valores de densidades serão usados posteriormente para o calculo das densidades relativas dos materiais densos (Tópico 5.2.3).

No que tange aos resultados referentes à qualidade do refinamento para as fases de perovskitas obtidas, observa-se que o refinamento resultou em valores de $\text{CHI}^2 \leq 5,00\%$ e $\text{R(F}^2\text{)}$ com máximo de 1,73, indicando que a sua qualidade foi satisfatória. Além disso, estes resultados indicam que se houverem fases cristalinas secundárias as mesmas estarão em baixas quantidades, não interferindo nos parâmetros estruturais das fases principais. Como já citado, se existirem segundas fases cristalinas, as intensidades dos picos das mesmas podem estar muito próximas aos ruídos da linha de base (*background*), o que impossibilitou a inclusão das mesmas no refinamento estrutural.

5.2.2. Análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Realizou-se a análise composicional semi-quantitativa por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) tanto para as pastilhas quebradas, maceradas e obtidas na forma de pó, quanto da superfície das pastilhas densificadas (Tabela 5.3). Os valores obtidos representam a média de pelo menos três medidas em áreas distintas e aleatórias da amostra (no caso da amostra na forma de pó, as mesmas foram pastilhadas), sendo que em cada medida o feixe de raios X permaneceu por 1 minuto para a contagem de sinais.

Tabela 5.3. Análise composicional semi-quantitativa por EDX das amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e densificadas na temperatura de 1450°C/3h.

Composição		Coeficiente estequiométrico (EDX)*				
		Ba	Ce	Zr	Y	Yb
Nominal		1,00	0,70	0,10	0,10	0,10
Pó	pH5	1,06	0,68	0,08	0,07	0,11
	pH8	1,07	0,67	0,09	0,06	0,11
Pastilha	pH5	1,08	0,66	0,10	0,06	0,10
	pH8	1,08	0,68	0,10	0,05	0,09

* Erro característico do equipamento: $\leq 1\%$ (0,01)

Os resultados da análise de EDX tanto das pastilhas obtidas na forma de pó quanto da superfície das pastilhas mostram uma boa concordância com os valores nominais (Tabela 5.3). Contudo, observa-se que há alguns desvios, principalmente para os elementos Ba, Ce e Y. Em relação aos resultados de EDX das amostras que não passaram pelo processo de densificação (Ver Tópicos 5.1.4) observa-se que os coeficientes experimentais do Ba e do Zr são maiores e os coeficientes do Ce e do Y são menores. A diminuição dos coeficientes do Ce e do Y pode ser explicado pela segregação em fases secundárias de CeO_2 e Y_2O_3 (Fig. 5.16).

5.2.3. Densidade aparente pelo Método de Arquimedes

Neste tópico são apresentados os resultados de densidade hidrostática determinado pelo método de Arquimedes para as amostras obtidas em pH5 e pH8. Cabe lembrar que utilizou água como meio líquido. Os resultados são mostrados na Tabela 5.4. Na mesma tabela também são apresentadas as densidades geométricas da pastilha a verde e da pastilha sinterizada.

Tabela 5.4. Resultados das medidas de densidade hidrostática, densidade geométrica da pastilha a verde, densidade geométrica da pastilha sinterizada, densidade teórica obtida pela análise de DRX/REMR e densidade relativa para as amostras de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo Método do EDTA-Citrato em pH5 e pH8 e densificadas na temperatura de 1450°C/3h.

pH	5	8
Densidade geométrica verde (g/cm³)	2,87	2,88
Densidade geométrica sinterizada (g/cm³)	5,99	6,17
Densidade hidrostática (g/cm³)	6,14	6,23
Densidade Teórica (g/cm³)	6,32	6,35
Densidade Relativa (%)	97,2	98,1

Observa-se a partir da Tabela 5.4, que tanto os valores de densidade geométrica da pastilha sinterizada como os valores de densidade hidrostática são, no mínimo, ~94% dos valores das densidades teóricas (DRX/REMR), indicando que o processo de densificação foi eficiente. Estes resultados também refletem nas medidas de densidade relativas. Contudo, em ambos os testes de densificação, os valores de densidade relativa para os materiais obtidos em pH5 e pH8 são próximos, não sendo possível afirmar que o pH de síntese tem influência significativa na densificação.

Para melhor avaliar o processo de densificação realizou-se análise por MEV das superfícies e das fraturas das amostras densificadas.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras [5.17(a-f)] e [5.18(a-f)] são apresentados os resultados de MEV das superfícies (não polidas) e das seções transversais, respectivamente, das pastilhas do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizadas em pH5 e pH8, e densificadas com a seguinte sequência de tratamento térmico: 500°C/1h, 1000°C/1h, 1300°C/1h e 1450°C/3h.

Observa-se que do ponto de vista da superfície da pastilha [Figuras 5.17(a-f)], as amostras apresentam alto grau de densificação, não apresentando praticamente nenhum poro visível nas magnificações utilizadas, independente do pH de síntese. O tamanho de grão oscila na faixa de 1,0 a 2,0 μm , porém observam-se grãos submicrométricos.

Do ponto de vista das seções transversais das pastilhas [Figuras 5.18(a-f)], observa-se que as amostras possuem alto grau de densificação, apresentando quase nenhuma porosidade, sendo que os poros existentes possivelmente não possuem ligação com a superfície da pastilha. Esta característica é importante para materiais candidatos a uso como eletrólitos de PCFCs, já que altos graus de porosidade podem permitir a difusão de gases entre os compartimentos do ânodo e do cátodo, causando curto circuito no sistema eletroquímico.

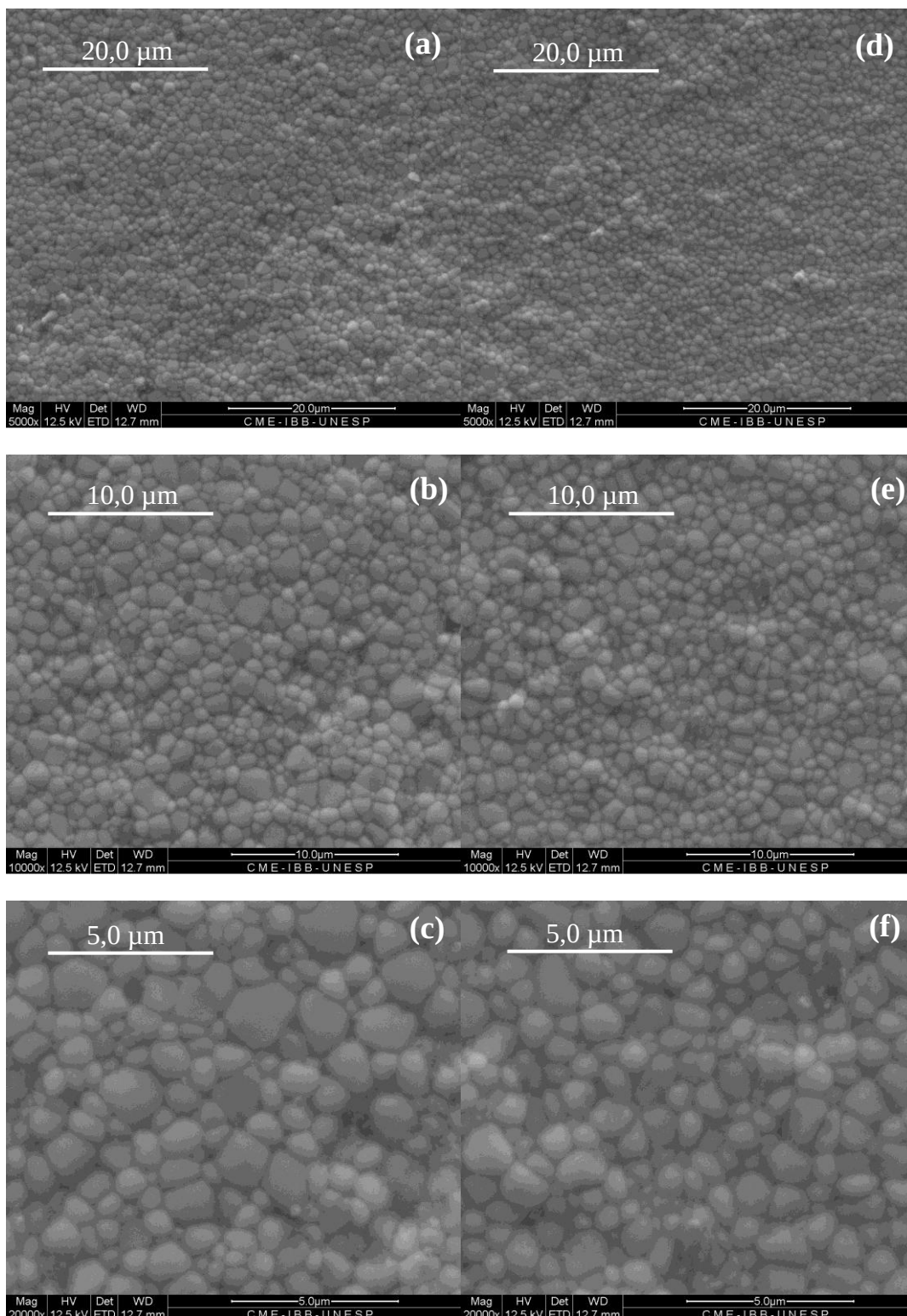


Figura 5.17. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da pastilha do material de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ densificado a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$. Figura [5.17(a, b, c)], pH5; e Figura [5.17(d, e, f)], pH8.

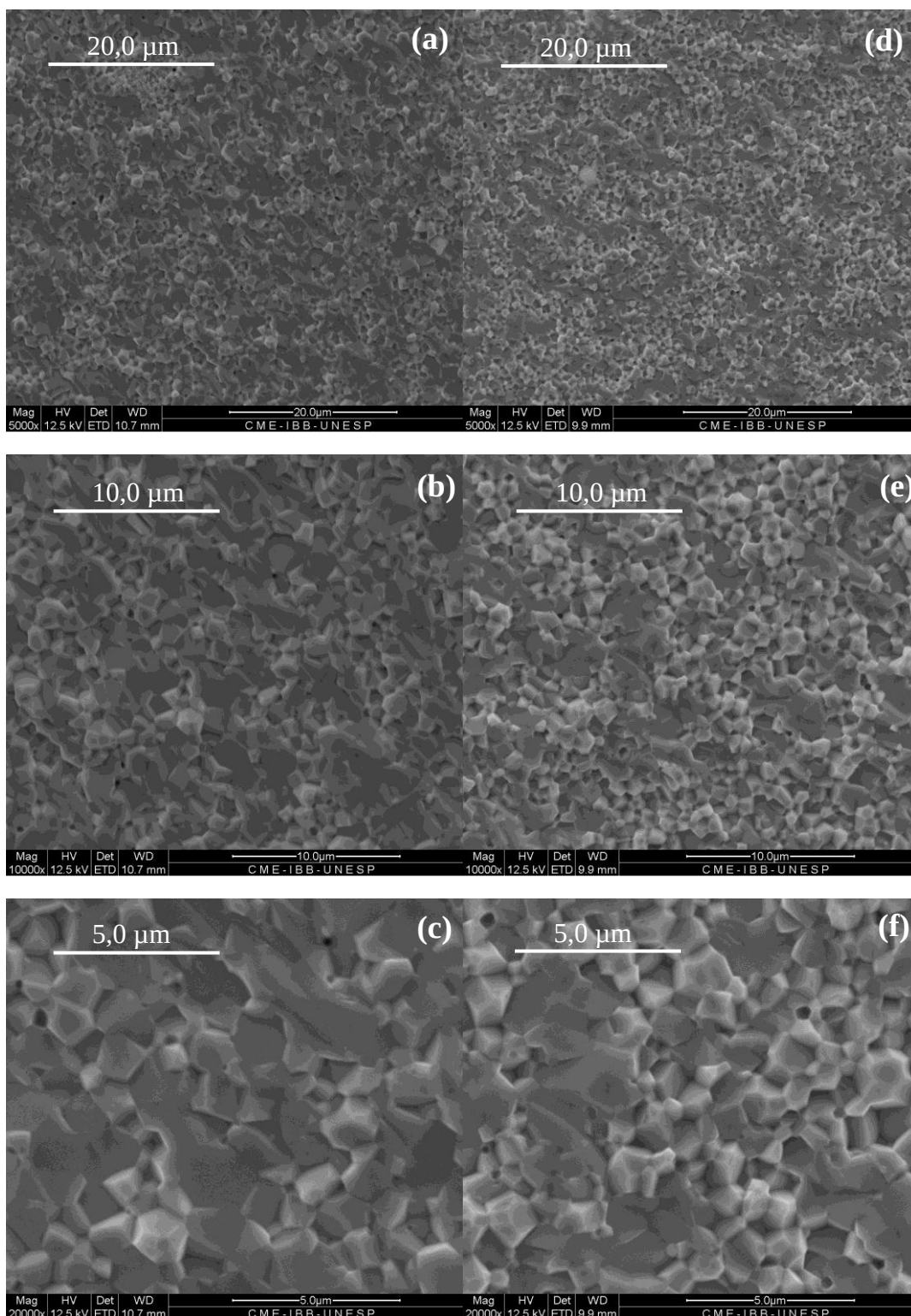


Figura 5.18. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fratura da pastilha do material de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ densificado a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$. Figura [5.18(a, b, c)], pH5; e Figura [5.18(d, e, f)], pH8.

5.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica

Nas Figuras 5.19 e 5.20 são apresentados os espectros de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético e 20% H_2 (diluído com N_2), respectivamente, ambos obtidos na faixa de temperatura de 400°C-800°C e usando a configuração apresentada na Figura 4.4. Estes experimentos foram realizados somente para o material denso sintetizado em pH8, já que o mesmo apresentou melhores propriedades estruturais (tópico 5.2.1).

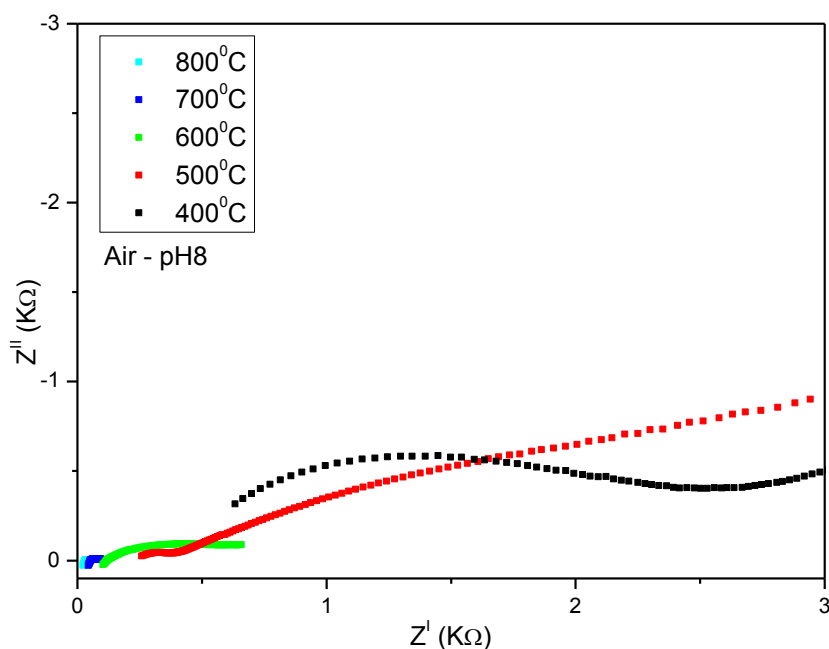


Figura 5.19. Espectros de impedância obtidos em ar sintético, na faixa de temperatura de 400°C-800°C, para da pastilha de $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ obtida em pH8.

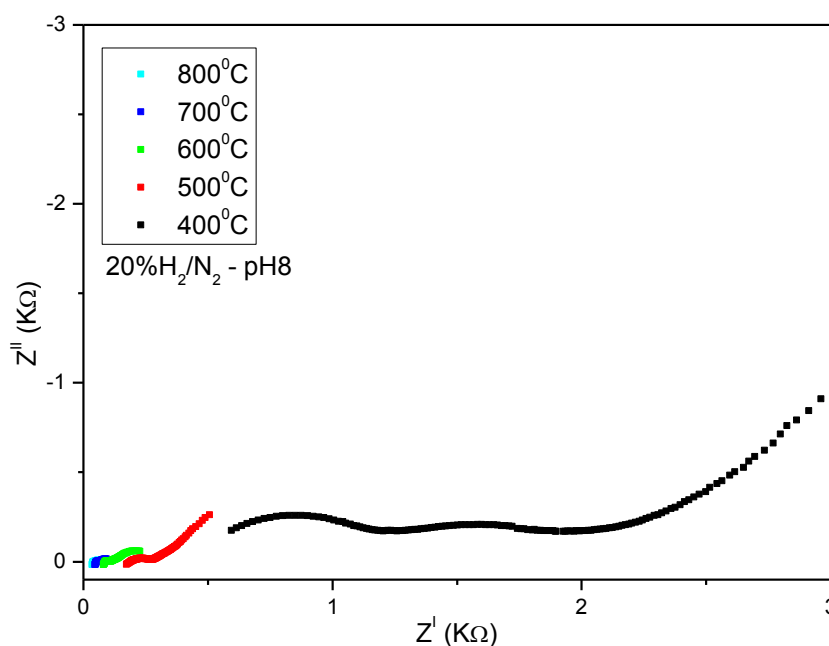


Figura 5.20. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente), na faixa de temperatura de 400°C-800°C, para da pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} obtida em pH8.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores da resistência ôhmica do eletrólito (R) quando $Z''=0$ para os resultados apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. Para os resultados de impedância obtidos nas temperaturas de 400°C a 600°C obtiveram-se os valores de R através do software Zview, utilizando o circuito equivalente. Os resultados dos ajustes realizados pelo software Zview são mostrados no Apêndice (Tópico 8, Figuras 8.3-8.18). Todos os ajustes apresentaram erros de $\leq 3\%$. Na Tabela 5.7 são apresentados os valores de R. A partir dos valores de resistência (R) obtidos calcularam-se os valores de condutividade elétrica (σ) dos materiais de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} através da Equação 4.1. As dimensões das amostras submetidas aos experimentos de impedância foram: $\ell = 0,0830$ cm e $A = 0,250\text{cm}^2$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5 e Figura 5.21.

Tabela 5.5. Resistência do eletrólito (Ω) quando $Z''=0$ e condutividades (mS/cm) para o material $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido em pH8.

	Ar Sintético (3% H_2O)		20% H_2 * (3% H_2O)	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$R(\Omega)$ ($Z''=0$)	σ (mS/cm)	$R(\Omega)$ ($Z''=0$)	σ (mS/cm)
400 $^{\circ}\text{C}$	553	0,601	488	0,681
500 $^{\circ}\text{C}$	180	1,85	154	2,15
600 $^{\circ}\text{C}$	107	3,10	79,7	4,17
700 $^{\circ}\text{C}$	52,4	6,34	51,7	6,42
800 $^{\circ}\text{C}$	30,5	10,9	39,4	8,42

*Utilizou-se o N_2 como diluente.

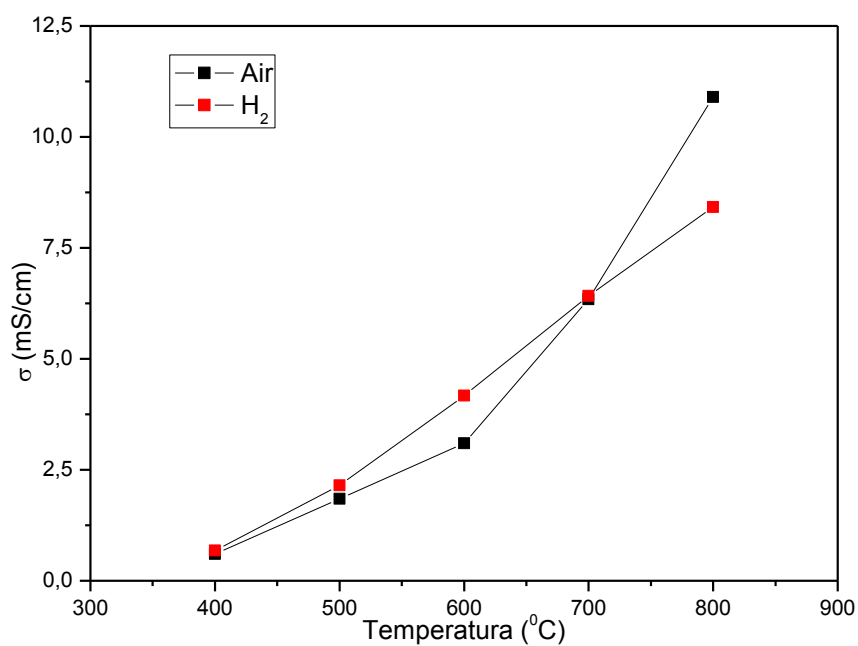


Figura 5.21. Resultados de condutividade total (σ) em função da temperatura para o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtido em pH8.

Como se sabe, a condutividade depende da concentração total de portadores de carga, seja ele iônico ou eletrônico, portanto, as condutividades apresentadas na Tabela 5.5 e

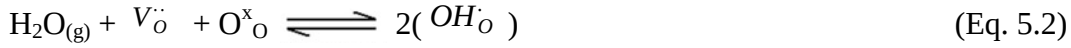
na Figura 5.21 representam a condutividade total do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Estes resultados são da mesma ordem de magnitude, de 1-15 mS/cm, daqueles apresentados na literatura para o material de mesma composição, na mesma faixa de temperatura (500°C-600°C) e mesmas atmosferas úmidas gasosas (ar sintético e H_2) (WANG, 2012; MEDVEDEV, 2014).

Através dos resultados mostrados na Tabela 5.5 e na Figura 5.21, observa-se que há um aumento da condutividade total com o aumento da temperatura de medida, independente da atmosfera gasosa. Por outro lado, observa-se que os valores de condutividade obtidos em atmosfera úmida de 20% H_2 foram maiores que aqueles obtidos em atmosfera de ar sintético na faixa de temperatura de 400°C-600°C. A 700°C os valores são bastante semelhantes em ambas as atmosferas gasosas. E a 800°C, os valores de condutividade obtidos em ar sintético foram maiores que aqueles obtidos em 20% H_2 . Estes resultados seguem as mesmas tendências daqueles obtidos por Wang *et al* (2012) e são explicados como se segue.

Sabe-se, que dependendo das condições físico-químicas a qual estão expostos estes materiais condutores, a saber, temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão parcial de vapor d'água e pressão parcial de hidrogênio, pode-se ter portadores de cargas predominantes. No caso de materiais condutores protônicos do tipo ceratos de bário dopados, temperaturas na faixa de 400°C-600°C, atmosferas úmidas e redutoras favorecem a condução protônica (ver tópico 2.5). Por outro lado, altas temperaturas ($\geq 700^\circ\text{C}$) favorecem a condução eletrônica e de íons óxido (NORBY, 2004; WEI, 2008; RICOTE, 2009; MEDVEDEV, 2014).

Possivelmente, os portadores de carga predominantes para as medidas realizadas na faixa de temperatura de 400°C-600°C para ambas as atmosferas úmidas gasosas são os defeitos protônicos advindos do vapor d'água (ver Eq.5.2), já que a desidratação de materiais condutores protônicos da classe dos ceratos de bário dopados inicia-se em torno de 600°C, isto é, a partir desta temperatura há uma diminuição na formação de defeitos. A formação de defeitos protônicos advindos do H_2 (ver Eq.5.3) pode ser confirmada através dos maiores resultados de condutividade na faixa de temperatura de 400°C-600°C para as medidas realizadas em atmosfera umidificada de 20% H_2 . Em temperaturas $\geq 700^\circ\text{C}$, a condutividade em ar sintético se torna igual ou maior que aquela obtida em atmosfera de 20% H_2 . Provavelmente, na atmosfera de ar sintético, a diminuição na formação de defeitos protônicos advindos do vapor d'água é compensada pelo aumento da mobilidade de íons óxido que é

favorecido com o aumento da temperatura (ver Eq. 5.4). Além disso, na atmosfera de ar sintético, a temperatura pode favorecer também a condutividade eletrônica (tipo p) (ver Eq. 5.5).



O contínuo aumento da condutividade com o aumento da temperatura para as medidas realizadas em 20% H_2 , mesmo diminuindo a formação de defeitos protônicos advindos do vapor d'água, pode ser atribuída à ocorrência de condução eletrônica (tipo n) (ver Eq. 5.6) e/ou à condução de íons óxidos (ver Eq. 5.4), já que o aumento da temperatura favorece a formação de O_2 através da Equação 5.7. Contudo, os dados obtidos neste trabalho são insuficientes para se confirmar a ocorrência dos eventos citados acima.

Para materiais condutores protônicos do tipo ceratos de bário dopados, trabalhos da literatura afirmam que a influência da condutividade eletrônica na condutividade total é baixa na faixa de temperatura de 400°C-600°C (MEDVEDEV, 2014). De qualquer modo, não se pode excluir a influência deste portador de carga em temperaturas <700°C.

Assim, do ponto de vista da condutividade protônica, os materiais obtidos neste trabalho são candidatos a uso como eletrólitos de PCFCs com temperaturas de operação de 600°C.

5.4. Estudo da estabilidade química em atmosfera de CO₂.

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas em pH5, densificadas e submetidas aos tratamentos térmicos entre 400°C-600°C em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂). Nas Figuras 5.24 e 5.25 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas em pH8, densificadas e submetidas aos tratamentos térmicos entre 400°C-600°C em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂).

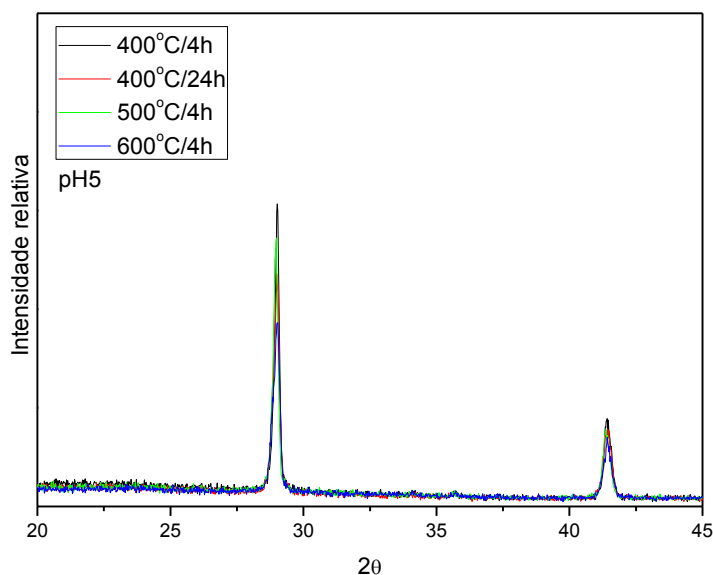


Figura 5.22. Difratograma de raios X das amostras de BaZr_{0,10}Ce_{0,70}Y_{0,10}Yb_{0,10}O_{3-δ} sintetizadas em pH5, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO₂ (diluído em N₂).

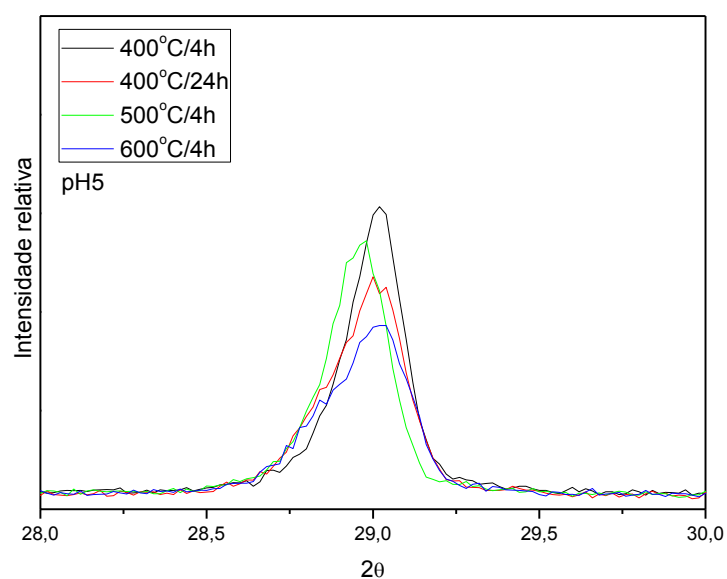


Figura 5.23. Difratoograma de raios X das amostras de $\text{BaZr}_{0,10}\text{Ce}_{0,70}\text{Y}_{0,10}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas em pH5, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO_2 (diluído em N_2).

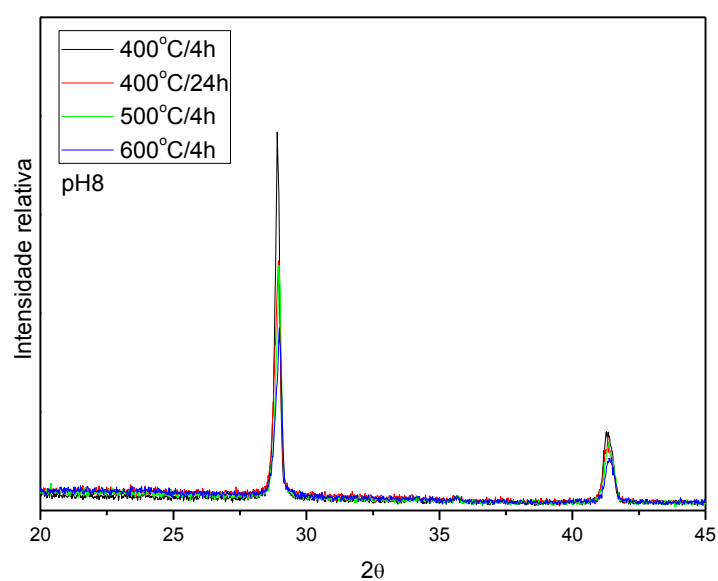


Figura 5.24. Difratoograma de raios X das amostras de $\text{BaZr}_{0,10}\text{Ce}_{0,70}\text{Y}_{0,10}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas em pH8, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO_2 (diluído em N_2).

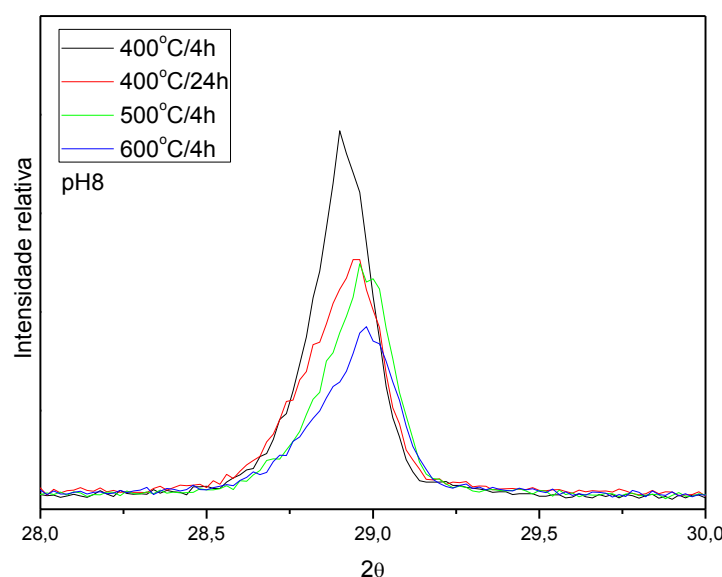
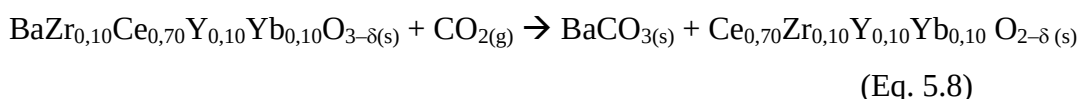


Figura 5.25. Difratoograma de raios X das amostras de $\text{BaZr}_{0,10}\text{Ce}_{0,70}\text{Y}_{0,10}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas em pH8, densificadas e submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de 10% em mol de CO_2 (diluído em N_2).

Constata-se, pelos difratogramas apresentados, que mesmo após a exposição ao CO_2 , ambos os materiais mantiveram a estrutura cristalina perovskita. Além disso, não se detectou a presença de fases cristalinas referentes a carbonatos cristalinos [$2\theta = 23,9^\circ$; de BaCO_3 (PDF 712394, ICSD 15196)] nas condições de medidas utilizadas, indicando que os materiais avaliados apresentam estabilidade química em atmosfera de CO_2 . Por outro lado, é possível que esteja ocorrendo a reação do material de $\text{BaZr}_{0,10}\text{Ce}_{0,70}\text{Y}_{0,10}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ com o CO_2 (ver Eq.5.8) já que se observa a diminuição na intensidade do pico principal da perovskita nos difratogramas (Figuras 5.23 e 5.25), principalmente para os materiais sintetizados em pH5. Este evento ocorre com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico.



O que pode estar ocorrendo é a formação de carbonatos amorfos ou pequenas quantidades de carbonatos cristalinos, não detectáveis pelo DRX nas condições de medidas

utilizadas. Outra possibilidade é a formação de carbonatos com posterior reação reversa destes últimos a ceratos de bário de estruturas perovskitas semelhantes. Contudo, não é possível confirmar se são perovskitas com os mesmos sistemas cristalinos que apresentavam antes da exposição ao CO₂, necessitando de outras caracterizações.

Com isso, constata-se que os materiais obtidos em pH8 possuem uma certa estabilidade química em atmosfera de CO₂, pelo menos quando tratados a 400°C/4h e a 500°C/4h, podendo ser utilizados como eletrólitos de PCFC.

6. CONCLUSÕES

O método do EDTA-Citrato permitiu a obtenção do material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. De um modo geral, observou-se pouca influência do pH de síntese (5 e 8) nas propriedades do material. Para ambas as faixas de pH de síntese obtém-se a fase cristalina perovskita com sistema monoclinico quando os materiais são calcinados a $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. Observa-se a presença de carbonatos estáveis mesmo após tratamento térmico a $1200^{\circ}\text{C}/3\text{h}$. Contudo, para o material sintetizado em pH8, o carbonato é eliminado mais eficientemente. Observa-se influencia significativa do pH de síntese nas propriedades estruturais do material, isto é, quando calcinados a $1200^{\circ}\text{C}/3\text{h}$, o material sintetizado em pH8 se organiza em uma estrutura perovskita com sistema ortorrômbico (mais simétrico e mais condutivo) e o material sintetizado em pH5 se organiza em uma estrutura perovskita com sistema monoclinico (menos simétrico e menos condutivo). Após passar pelo processo de densificação, obtém-se materiais com pelo menos 97% de densidade relativa para ambas as faixas de pH de síntese. Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura confirmam este resultado tanto na análise da superfície quanto na da seção transversal. A caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância Elétrica mostrou que o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizado em pH8, apresenta valores adequados de condutividade protônica (0,601-4,17 mS/cm) em atmosfera umidificada de ar sintético (simula atmosfera do cátodo) e em atmosfera umidificada de hidrogênio (simula atmosfera do ânodo) na faixa de temperatura de 400°C - 600°C . Os resultados de estabilidade térmica em atmosfera de 10% em mol de CO_2 mostraram que os materiais sintetizados em pH8 são estáveis quando tratados a $400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ e $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$. Conclui-se, assim, que o material de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizado em pH8, pode ser usado como eletrólito de PCFC operando em temperaturas de 400°C e 500°C .

7. REFERÊNCIAS

AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. **Journal of Power Sources**, v.106, p.249-257, 2002.

AHMED, I. et al. Effect of co-doping on proton conductivity in perovskite oxides BaZr_{0.9}In_{0.05}M_{0.05}O_{3-δ} (M= Yb³⁺ or Ga³⁺). **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.6381-6391, 2010.

ALDABÓ, R. **Célula Combustível a hidrogenio: fonte de energia da nova era**. 1ed. São Paulo: Artliber, 2004.

AMADO, R.S. et al. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais componentes e configurações. **Química Nova**, v.30, n.1, p.189-197, 2007.

AMSIF, M. et al. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ} proton conductors. **Journal of Power Sources**, v.196, p.3461–3469, 2011.

BARRY, C.C.; GRANT, N.M. **Ceramic materials: science and engineering**. 1ed. Springer, 2007.

BI, L. et al. Rapid communication: Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes. **Journal of Membrane Science**, v.336, p.1–6, 2009.

BONANOS, N. et al. Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites. **Solid State Ionics**, v.35, p.179-188, 1989.

BUTTNER, R.H.; MASLEN, E.N.; Electron difference density and structural parameters in CaTiO₃. **Acta Crystallographica**, Section B: Structure Science, v.48, n.5, p.644-649, 1992.

CAMARGO, A.C. **Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática**. 1993. 118f. Dissertação (Ciências na área de Tecnologia Nuclear)- Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1993.

CARNEIRO, P.E. A. Modelo de Mudanças Climáticas com Gastos Públicos. **Contexto Internacional**, v.30, n.1, p.49-88, 2008.

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

CORTRIGHT, R.D.; DAVDA, R.R.; DUMESIC, J.A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v.418, p.964-967, 2002.

CUNHA, K.B. **Papel do Brasil, da Índia e da China para a efetividade do regime climático pos-2012**. 2009. 339f. Tese (Doutorado em planejamento de sistemas energéticos)- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

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

DINIZ, E.M. Lessons from the kyoto protocol. **Ambiente & Sociedade**, v.X, n.1, p.27-38, 2007.

DOMINGUES, S. **Síntese e caracterização da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para aplicação como ânodo em células a combustível de óxido sólido**. 2009. 133f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

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

FABBRI, E.; PERGOLES D.; TRAVERSA, E. Topical review: electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.11, p.1-9, 2010.

FANG, S. et al. Chemical stability and hydrogen permeation performance of $Ni-BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ in an H_2S -containing atmosphere. **Journal of Power Sources**, v.183, p.126-132, 2008.

FOGER, K.; HOANG, M.; TURNEY, T.W. Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates. **Journal of Materials Science**. v.27, p.77-82, 1992.

FU, D.; ITOH, M. Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides. **Ferroelectrics - Material Aspects**, p.413-442, 2011.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J.R. Política energética no Brasil. **Estudos Avançados**, v.19, n.55, p.215-228, 2005.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**, 6ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.

HIEU, N.T.; PARK, J.; TAE, B. Synthesis and characterization of nanofiber-structured $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide used as a cathode material for low-temperature solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering B**, v.177, p.205–209, 2012.

HOTZA, D. ARTIGO REVISÃO: Colagem de Folhas Cerâmicas. **Cerâmica**, v.43, p.283-284, 1997.

IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Mudança do clima no Brasil: aspectos econômicos, sociais e regulatórios**. Brasília, 2011.

KAKIHANA, M. Invited Review: “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.6, p.7-55, 1996.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.72, p.1427-1443, 1999.

KIKUCHI, J. et al. Ionic conductivity in lanthanoid ion-doped BaCeLnO_3 electrolytes. **Solid State Ionics**, v.179, p.1413–1416, 2008.

KREUER, K. D. Proton-conducting oxides. *Annual Reviews Material Research*. v.33, p.333–359, 2003.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General structure analysis system (GSAS), **Los Alamos Nat. Lab. Rep**, v.86, p.748, 2004.

LATASTE, E. et al. Thermochromic behavior ($400 < T^{\circ}\text{C} < 1200^{\circ}\text{C}$) of barium carbonate/binary metal oxide mixtures. **Dyes and Pigments**, v.91, p.396-403, 2011.

LEFEBVRE-JOUD, F.; GAUTHIER, G.; MOUGIN, J. Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells Development. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.39, p535–543, 2009.

LIN, B. et al. Protonic ceramic membranes fuel cells with layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode prepared by gel-casting and suspension spray. **Journal of Power Sources**, v.177, n.2, p.330-333, 2008.

LIN, H.L. et al. Synthesis of BaCeO_3 powders by a fast aqueous citrate–nitrate process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, p.1188–1194, 2007.

LOPES, D.G. Minicurso energia e mudanças climáticas: mecanismo de desenvolvimento limpo em projetos de energia. In: **7º Workshop Internacional sobre Hidrogênio e Células a Combustível e 1º Seminário sobre Energia e Sustentabilidade**, 2014, Campinas. Unicamp, 2014.

MEDVEDEV, D. et al. BaCeO_3 : materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v.60, p.72–129, 2014.

MOREIRA, H.M.; GIOMETTI, A.B.R. O protocolo de quioto e as possibilidades de inserção do Brasil no mecanismo de desenvolvimento limpo por meio de projetos em energia limpa. **Contexto Internacional**, v.30, n.1, p.9-47, 2008.

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

NORBY, T. et al. Hydrogen in oxides. **Dalton Transactions**, n.19, p.3012-3018, 2004.

ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. 1ed., New Jersey: JOHN WILEY & SONS, 2008.

PARK, H.J. et al. Interfacial protonic conduction in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, p.2429–2437, 2009.

PECHINI, M.P. US. **Patent**, 3.330.697, 1967.

RICOTE, S.; BONANOS, N.; CABOCHE, G. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$. **Solid State Ionics**, v.180, p.990–997, 2009.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p.65-71, 1969.

SERRA, E.T. et al. **CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: uma alternativa para geração de energia e a sua inserção no mercado brasileiro**. Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Editora da CEPEL, 2005.

SHABAKER, J.W.; HUBER, G.W.; DUMESIC, J.A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v.222, p.180-191, 2004.

SHAO, Z. et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane. **Journal of Membrane Science**, v.172, p.177–188, 2000.

SUN, C.; STIMMING, U. Review: recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.171, p.247–260, 2007.

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. 5ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WANG, S.; ZHAO, F.; ZHANG, L.; CHEN, F. Synthesis of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting ceramic by a modified Pechini method. **Solid State Ionics**, v.213, p.29–35, 2012.

WANG, S. et al. Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics. **Electrochimica Acta**, v.87, p.194–200, 2013.

WEI, X.; LIN, Y.S. Protonic and electronic conductivities of terbium doped strontium cerates. **Solid State Ionics**, v.178, p.1804–1810, 2008.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Divulgação: Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, n.3, p.470-476, 2002.

XIE, K. et al. Short communication: a stable and thin $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC. **Journal of Power Sources**, v.187, p.403–406, 2009.

YANG, L. Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$. **Science**, v.326, p.126-129, 2009.

ZHAO, F. et al. Short communication: Fabrication and characterization of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cell based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.196, p.688–691, 2011.

ZHOU, W.; SHAO, Z.; JIN, W. Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications. **Journal of Alloys and Compounds**. v.426, p.368–374, 2006.

8. APÊNDICE

8.1. Resultados do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld

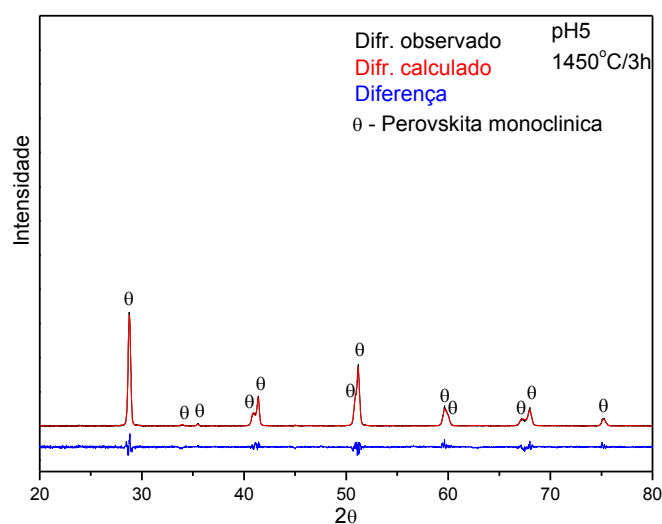


Figura 8.1. Gráficos de Rietveld das amostras do material de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado em pH5 e densificado a 1450°C/3h.

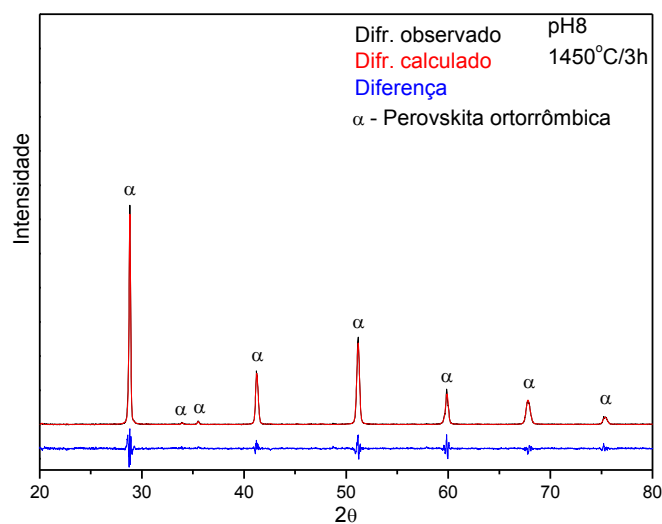


Figura 8.2. Gráficos de Rietveld das amostras do material de $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizado em pH8 e densificado a 1450°C/3h.

8.2. Resultados de Espectroscopia de Impedância Elétrica e os ajustes realizados

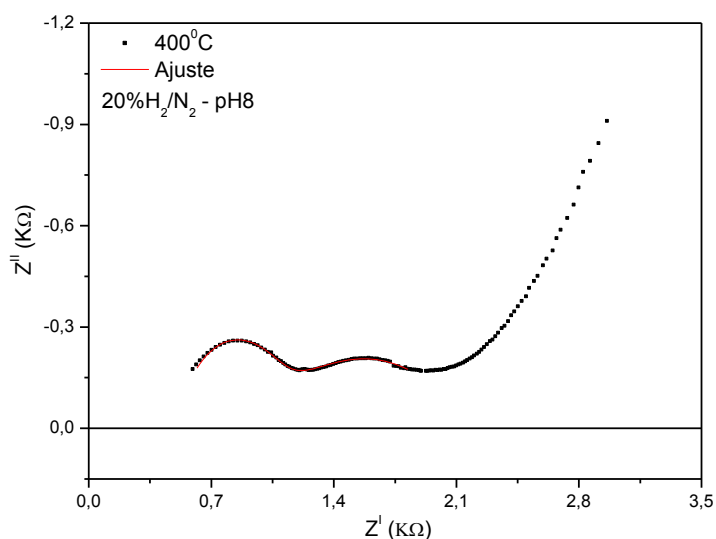


Figura 8.3. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 400°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.

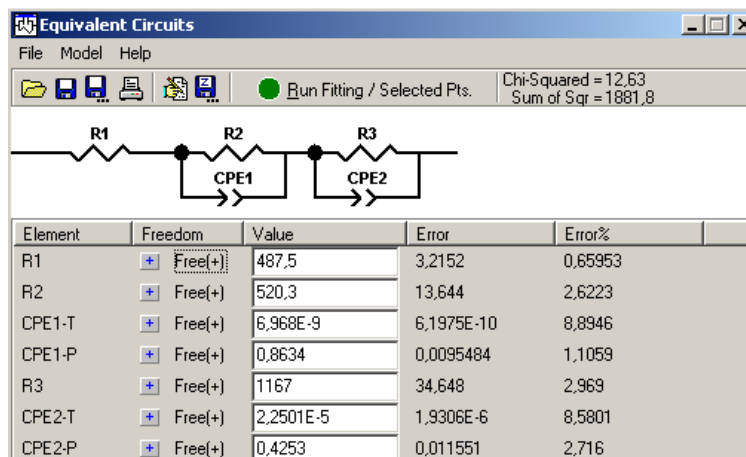


Figura 8.4. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.3. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.

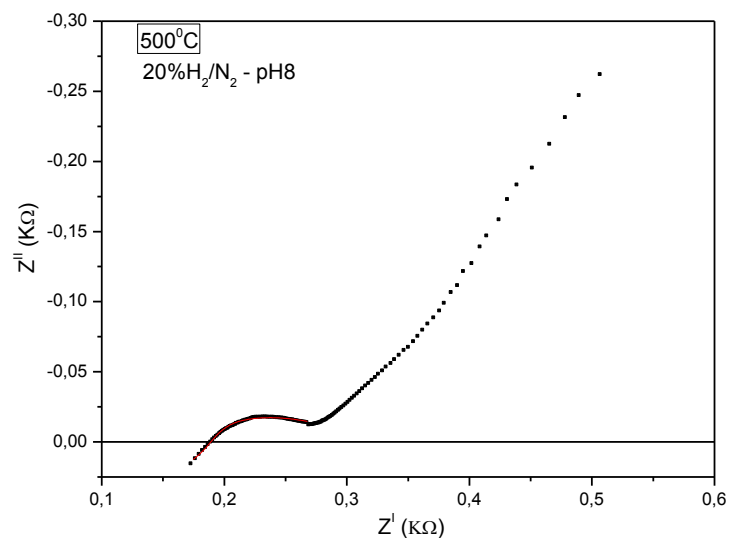


Figura 8.5. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 500°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.

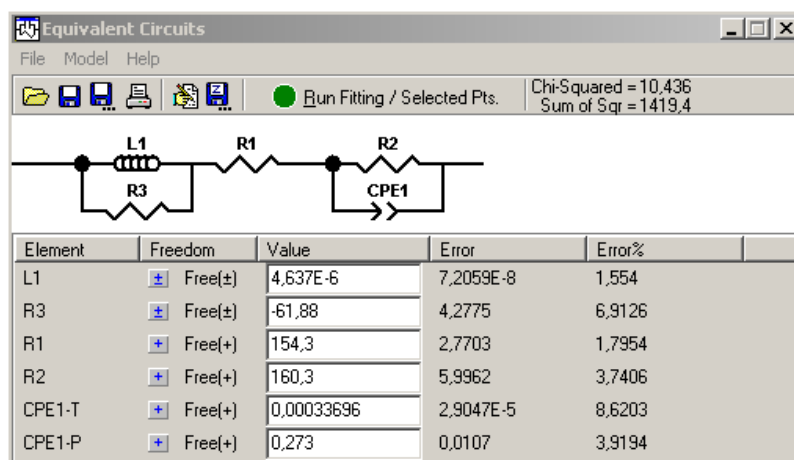


Figura 8.6. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.5. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.

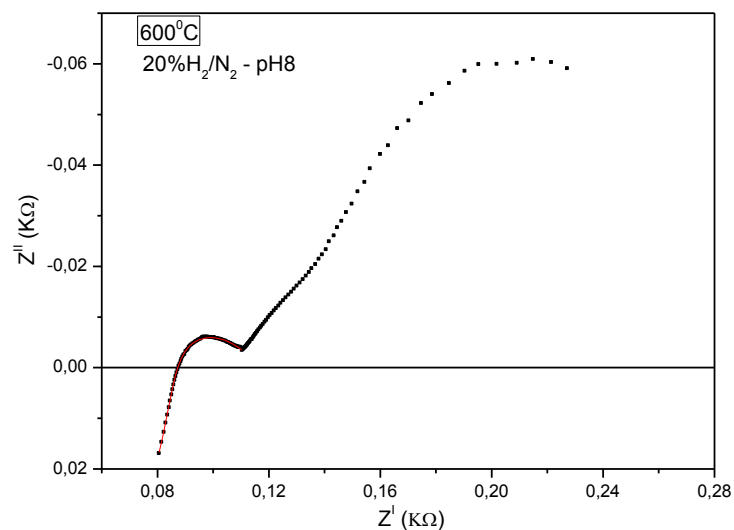


Figura 8.7. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de 20%H₂ (utilizando N₂ como diluente) a 600°C, para a pastilha de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}, sintetizada em pH8.

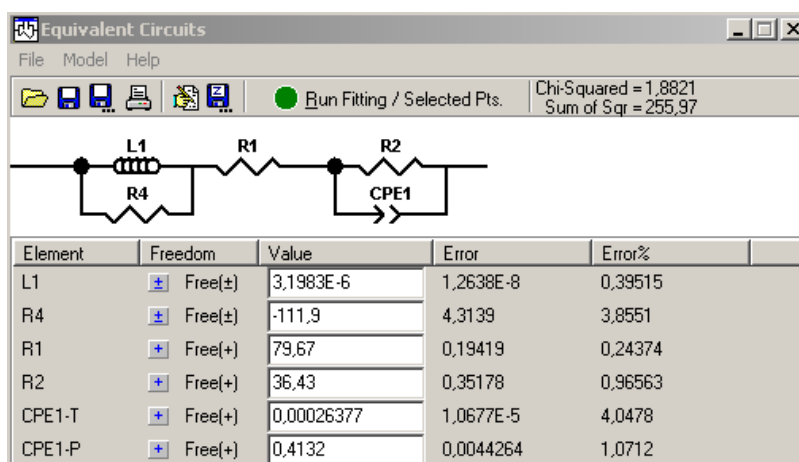


Figura 8.8. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.7. R1 representa a resistência do eletrólito de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}.

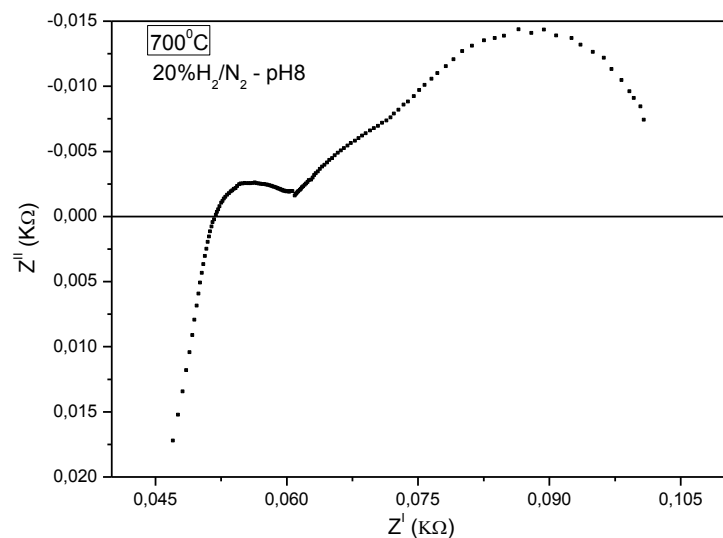


Figura 8.9. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de $20\%\text{H}_2$ (utilizando N_2 como diluente) a 700°C , para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

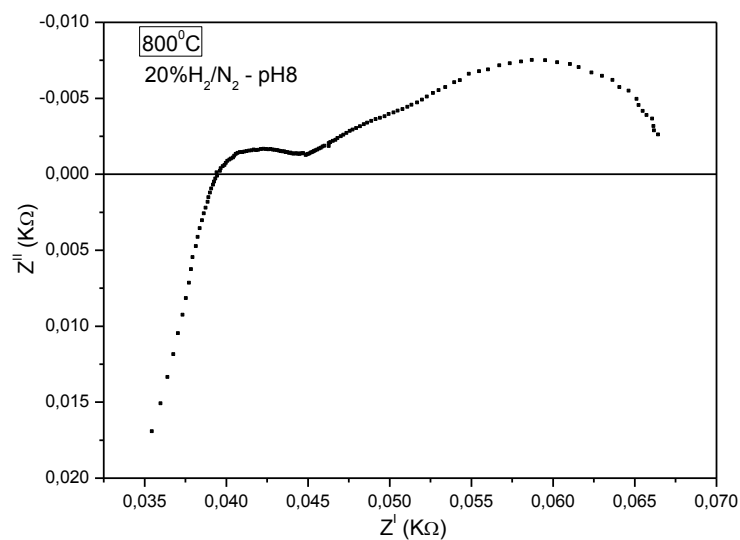


Figura 8.10. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de $20\%\text{H}_2$ (utilizando N_2 como diluente) a 800°C , para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

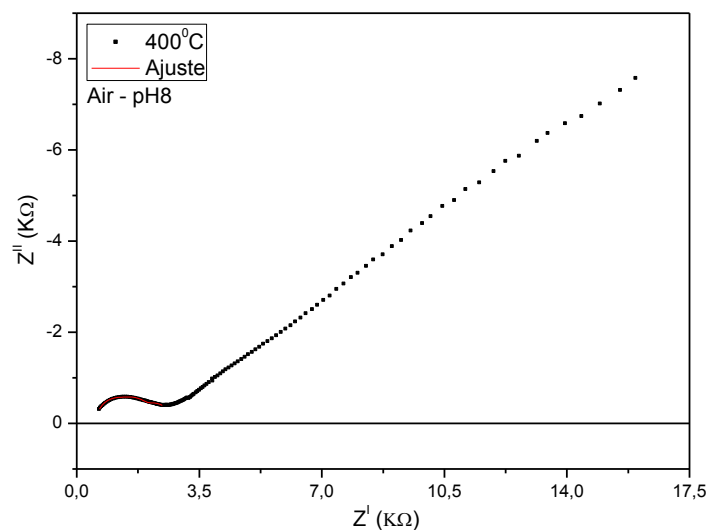


Figura 8.11. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 400°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

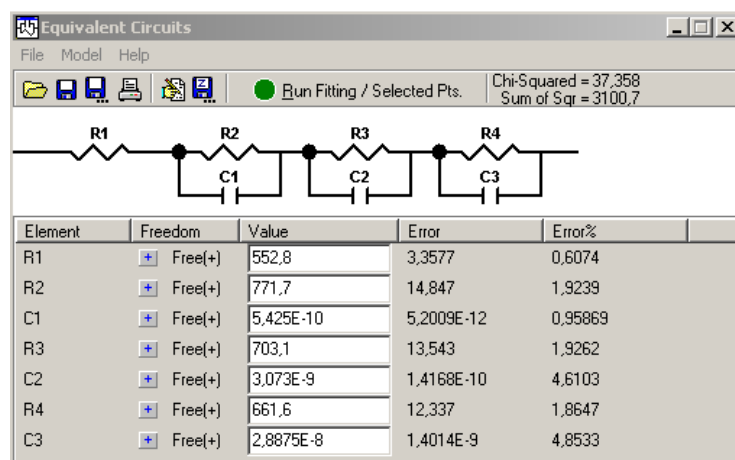


Figura 8.12. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.11. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

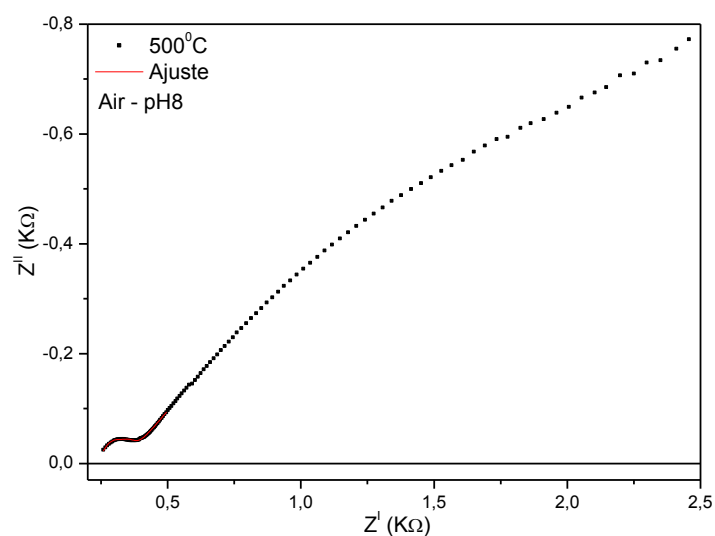


Figura 8.13. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 500°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

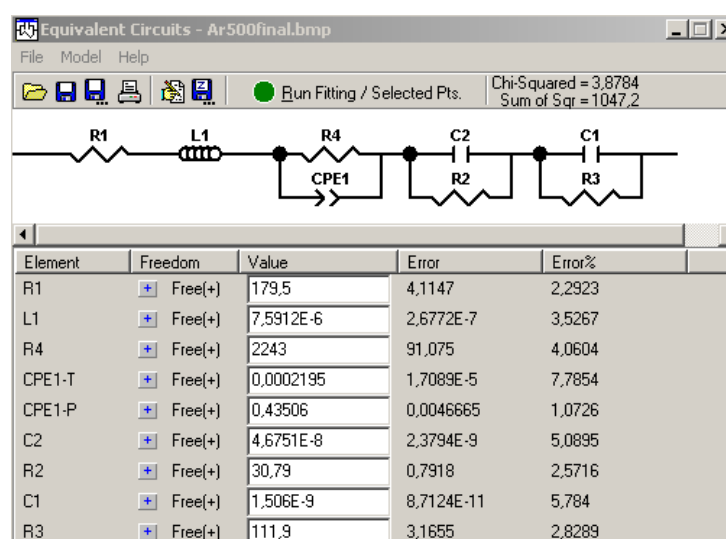


Figura 8.14. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.13. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

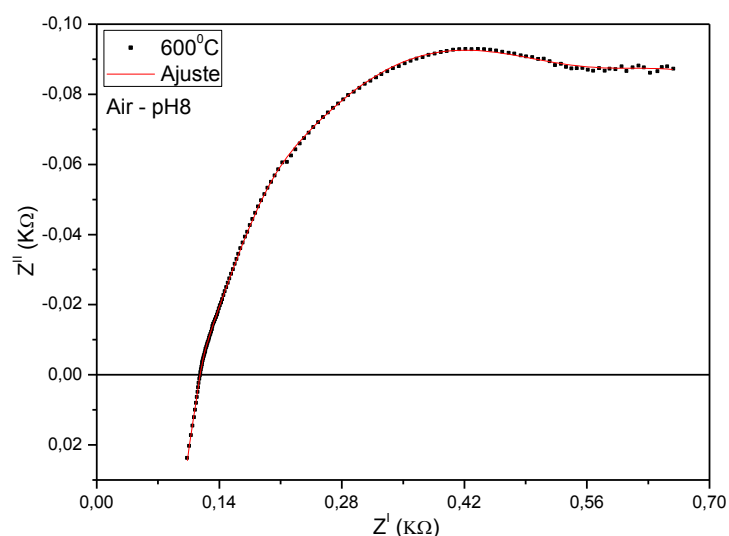


Figura 8.15. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 600°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

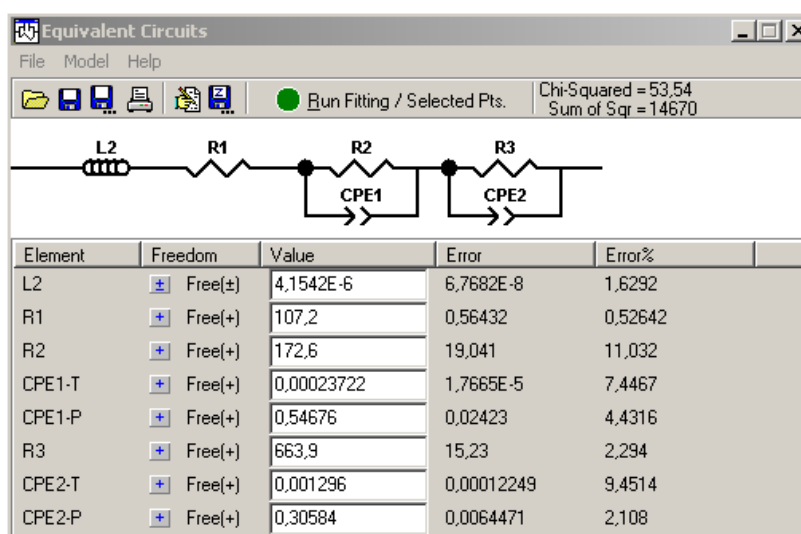


Figura 8.16. Resultados dos ajustes realizados através do software Zview^(R) para o espectro de impedância apresentado na Figura 8.15. R1 representa a resistência do eletrólito de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

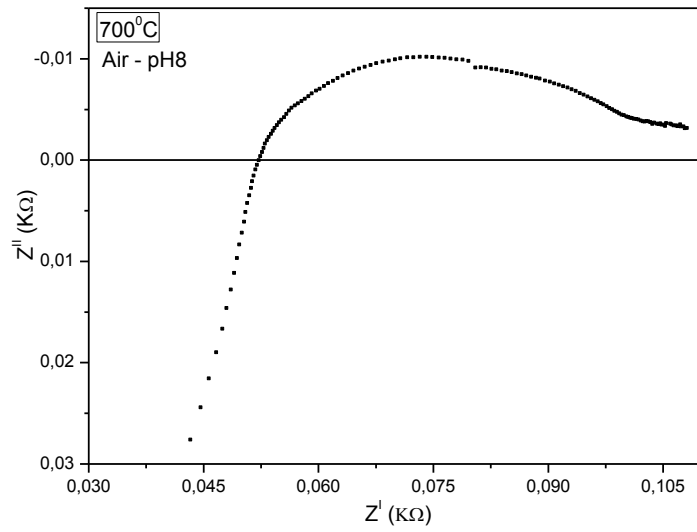


Figura 8.17. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 700°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.

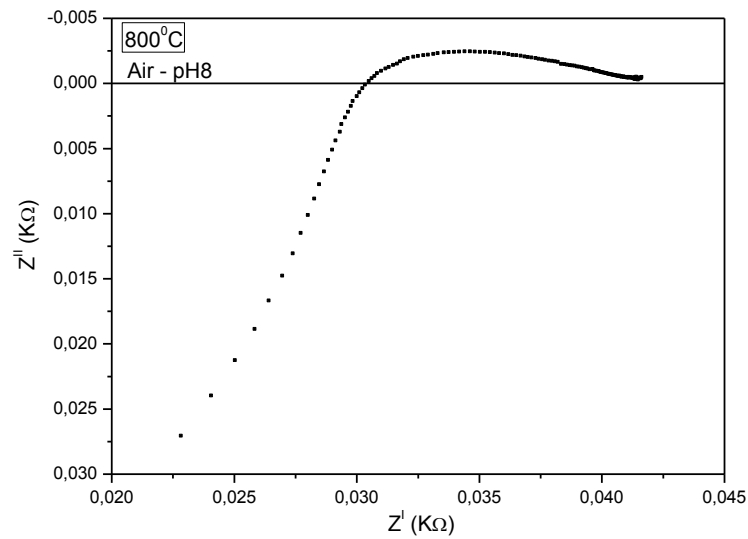


Figura 8.18. Espectro de impedância obtidos em atmosfera de ar sintético a 800°C, para a pastilha de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, sintetizada em pH8.