

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADEMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**ESTUDO DA CONDUTIVIDADE PROTÔNICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO DE
CERATO DE BÁRIO DOPADO PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE ÓXIDO SÓLIDO**

Anivaldo Ferreira de Rezende
Bolsista FAPEG

Catalão – GO
2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

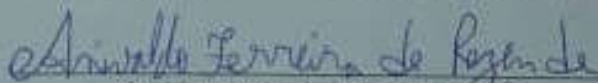
Nome completo do autor: Anivaldo Ferreira de Rezende.

Título do trabalho: Estudo da condutividade protônica do eletrólito sólido de cerato de bário dopado para uso em células a combustível de óxido sólido.

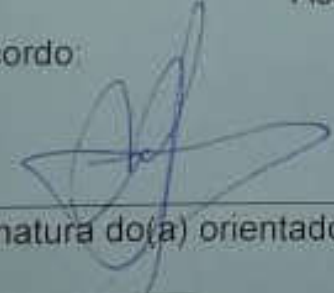
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 23/10/2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADEMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**ESTUDO DA CONDUTIVIDADE PROTÔNICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO DE CERATO
DE BÁRIO DOPADO PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO**

Anivaldo Ferreira de Rezende

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Mario Godinho Júnior

Catalão – GO

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Ferreira de Rezende, Anivaldo

Estudo da condutividade protônica do eletrólito sólido de cerato de bário dopado para uso em células a combustível de óxido sólido [manuscrito] / Anivaldo Ferreira de Rezende. - 2018.
iv, 38 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior .

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2018.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Cerato de bário. 2. Eletrólito sólido. 3. Células a combustível. 4. Condutividade protônica. 5. Espectroscopia de impedância. I. , Mario Godinho Junior, orient. II. Título.

Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidato: **Anivaldo Ferreira de Rezende**

Aos 22/08/2018 às 13:30 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Estudo da condutividade protônica do eletrólito sólido de cerato de bário dopado para uso em células a combustíveis de óxido sólido”** apresentada pelo candidato: **Anivaldo Ferreira de Rezende**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

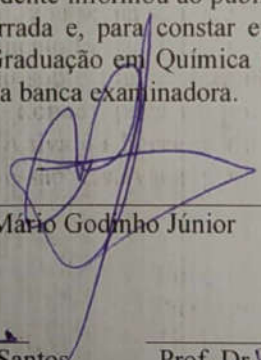
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Mário Godinho Júnior	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Alessandro de Souza Carneiro	Titular	UFG – Catalão

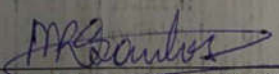
Resultado Final: Aprovado.

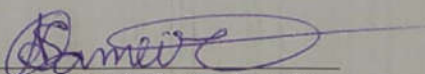
Parecer da Comissão Julgadora:

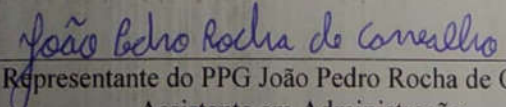
O discente está aprovado e deverá entregar a dissertação com as correções da Banca

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.


 Prof. Dr. Mário Godinho Júnior


 Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos


 Prof. Dr. Alessandro de Souza Carneiro


 Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
 Assistente em Administração

Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a familiares e amigos que contribuíram pra finalização do mesmo.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha esposa Andressa e meu filho Arthur.

Aos meus pais Nivaldo e Lucivania.

À Banca examinadora

Ao meu orientador Prof^o Dr^o Mario Godinho Junior.

À Prof^a Dr^a Maria Rita de Cássia Santos.

Ao Prof^o Dr^o José de Los Santos Guerra.

À Prof^a Dr^a Ruth H. G. A. Kiminami.

A Haruan B.B. Capela do Nascimento.

À Unidade Acadêmica de Química.

À Universidade Federal de Catalão.

À Universidade Federal de São Carlos

À FAPEG pela bolsa.

EPÍGRAFE

"A escolha é livre, a consequência obrigatória."

Leandro Karnal

RESUMO

Os condutores protônicos apresentam amplas aplicações, tais como em células a combustíveis de óxido sólido, membranas de separação de hidrogênio, bombas de hidrogênio, entre outras. Estas aplicações tecnológicas estão voltadas a geração de energia limpa e sustentável. Dentre os materiais com essa propriedade encontra-se o cerato de bário $BaCeO_3$, com baixa energia de ativação térmica para condutividade protônica em temperatura intermediária de trabalho. Porém, em função do seu caráter altamente básico, quando em operação em atmosferas com gases ácidos, tais como CO_2 , SO_2 e H_2O este apresenta uma certa instabilidade química. Da literatura tem-se que a dopagem do $BaCeO_3$ o torna mais estável quimicamente. Neste trabalho, o cerato de bário puro BCO foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e dopado com ítria ($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ / BCYO). Os pós obtidos nas sínteses foram caracterizados por DRX e obteve-se um tamanho médio de cristalito de 23 nm que indica tamanho nanométrico das partículas. As pastilhas conformadas e sinterizadas a 1600 °C com patamar de 4 horas e taxa de 5°C / min foram então submetidas a ensaios de espectroscopia de impedância onde verificou-se que a dopagem com o teor de 15% de ítria apresentou o melhor resultado de condutividade e energia de ativação menor comparado a outras amostras. Desta forma, foi possível concluir que a dopagem com íons ítrio e a quantidade deste melhoram as propriedades de condutividade e estabilidade química.

Palavras chave: Cerato de bário, eletrólito sólido, células a combustível, condutividade protônica, espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

The proton conductors have wide applications, such as in solid oxide fuel cells, hydrogen separation membranes, hydrogen bombs, among others. These technologies are intended to generating clean and sustainable energy. Among the materials with this property is the BaCeO_3 barium cerate, which presents low thermal activation energy for proton conductivity in intermediate working temperature. However, due to its highly basic character, when in operation in atmospheres with acid gases, such as CO_2 , SO_2 and H_2O this presents a certain chemical instability. It is known in the literature that doping of BaCeO_3 improves this instability. In this work, pure BCO and yttrium doped cerium ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BCYO) was synthesized by the polymer precursor method. The powders obtained in the syntheses will be characterized by XRD and a mean crystallite size of 23 nm was obtained which indicates the nanometric particle size. The pellets conformed and sintered at 1600 °C with a 4-hour plateau at a rate of 5 °C / min were then subjected to impedance spectroscopy tests and showed where it was verified that doping with the 15% yttrium content presented the best result with similar conductivity and activation energy lower than the pure sample.

Key words: Barium cerate, solid electrolyte, fuel cells, proton conductivity, impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível	17
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 , sendo $A=Ba$ e $B=Zr$	19
Figura 3 - Curva teórica do coeficiente de distribuição das espécies provenientes da dissociação versus pH para o ácido cítrico.....	23
Figura 4 - Representação gráfica da impedância.....	25
Figura 5 - Diagrama de Nyquist para um circuito RC paralelo	26
Figura 6 - Fluxograma do processo de síntese dos pós.....	28
Figura 7 - “Puff” obtido após a pré-calcinação a 300 °C por 2 horas.....	29
Figura 8 - Pós obtidos após a calcinação a 1000 °C por 2 horas.....	30
Figura 9 - Prensa e molde para conformação das pastilhas de BCO e BCYO	31
Figura 10 - Pastilhas a verde.....	32
Figura 11 - Aspecto das pastilhas pós-sinterização	32
Figura 12 - Aparato utilizado para estudo da condutividade protônica.....	34
Figura 13 - Difratoograma do BCO puro e BCYO	35
Figura 14 - Espectros de impedância da amostra de BCO puro	37
Figura 15 - Espectros de impedância da amostra de BCYO – 5%.....	38
Figura 16 - Espectros de impedância da amostra de BCYO -10%.....	39
Figura 17 - Espectros de impedância da amostra de BCYO – 15%.....	40
Figura 18: Tendência a formação de loop indutivo na região de altas frequências.....	41
Figura 19 - Projeção da resistência total no programa Zview.....	42
Figura 20 - Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos valores de condutividade calculados com as respectivas energias de ativação.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos e características de células a combustível	16
Tabela 2 - Reagentes utilizados.....	28
Tabela 3 - Porosidade aparente das amostras.....	35
Tabela 4 - Resistência total das amostras obtidas pelo programa Zview	41
Tabela 5 - Condutividade total das amostras calculas a partir da resistência total em diferentes temperaturas.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios X.

nm – nanômetro.

min – minutos.

BCO – Cerato de bário.

BCYO – Cerato de bário dopado com ítria.

CHP – Combined heat and power.

SOFC – Solid oxide fuel cell (Célula a combustível de óxido sólido).

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ICDD – International Centre for Difracion Data (Centro Internacional de Dados de Difração).

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	14
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1- Células a combustível.....	15
2.1.1 Componentes e funcionamento das células a combustível de óxido sólido	17
2.2 - Cerâmicas condutoras protônicas.....	18
2.3 – Mecanismo de condutividade protônica	20
2.4 – Métodos de síntese	21
2.5 - Estudo da condutividade protônica	24
3 - OBJETIVOS	27
3.1 - Objetivos específicos	27
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 – Síntese do Cerato de bário dopado com ítria.....	27
4.3 Conformação e compactação dos pós.....	31
4.4 - Sinterização das pastilhas	32
4.5 - Determinação da porosidade aparente	33
4.6 - Estudo da condutividade protônica	33
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 - Difração de raios X	35
5.2 – Porosidade aparente das amostras	35
5.3 – Condutividade protônica do BCO puro e dopado.....	36
6 - CONCLUSÕES	47
7 - REFERÊNCIAS.....	48

1 - INTRODUÇÃO

A energia elétrica se tornou fundamental para a humanidade, sendo hoje quase impossível pensar na vida sem ela. Existem diversas maneiras de obtenção e geração, podendo ser elas renováveis ou não, de baixo ou grande impacto ambiental. A grande questão que tem destaque mundial é o esforço para aprimorar cada vez mais as fontes mais limpas de produção de energia, visando substituir fontes energéticas altamente poluentes e não renováveis, como os combustíveis fósseis (MME, 2017).

Uma opção que tem se destacado mundialmente como fonte de energia limpa são as células a combustível. Pois recentemente houve um aumento significativo na quantidade de empresas utilizando células a combustível de diversos tipos, sendo que a infraestrutura para o fornecimento do combustível Hidrogênio já está sendo lançada começando pelo Japão, Estados Unidos, Europa e Coreia do Sul (ANDRESSON; SUNDÈN, 2017).

As células a combustível podem ser definidas como dispositivos capazes de converter a energia de uma reação química entre um combustível (hidrogênio, hidrocarbonetos, amônia, etc.) e um oxidante (oxigênio) em energia elétrica. Isso de maneira muito eficiente sem praticamente nenhuma emissão de poluentes (IRSHAD et al., 2016).

Uma vida útil superior a 78.000 horas já foi alcançada em células de óxido sólido em laboratório e uma célula em desenvolvimento por uma empresa chinesa chamada SOFCMAN que alcançou uma eficiência energética de 75%, comercialmente uma empresa alemã chamada Solidpower disponibiliza uma unidade CHP (Combined Heat and Power) com eficiência energética superior a 60% (ANDRESSON; BENGT, 2017).

Na última década, alguns avanços foram alcançados no desenvolvimento das SOFC Solid oxide fuel cell (Célula a combustível de óxido sólido), dentre eles a diminuição na temperatura de operação de 1000 °C para 550 °C, redução do custo de fabricação de \$1500/KW para \$150 / KW e aumento da densidade de potência elétrica, sendo alcançados valores maiores que 1W/cm². No entanto, mesmo com tantos progressos ainda prevalece vários desafios para tornar as SOFC economicamente viáveis (IRSHAD et al., 2016).

As baixas temperaturas de operação diminuem os custos de fabricação e aumentam a durabilidade da célula, contudo elas contribuem para elevar a resistência do eletrólito, resultando na redução da tensão e potência da célula. Logo cerâmicas condutoras protônicas como o BaCeO_3 e o BaZrO_3 que possuem temperatura de operação na faixa de 600 °C a 800 °C são compostos particularmente interessantes para a construção de células a combustível de óxido sólido (HUANG; GOODENOUGH, 2009).

A alta densidade é uma característica necessária ao eletrólito, visando evitar o contato entre os eletrodos e a permeabilidade dos gases de um lado para o outro da célula. Os eletrodos no entanto devem ser condutores eletrônicos e porosos visando aumentar a área superficial de contato com os gases e permitindo assim maior eficiência na reação eletroquímica (O' AYRE et al., 2009).

Para o estudo da condutividade em sistemas eletroquímicos a escolha da técnica depende dos objetivos experimentais, logo para o estudo da condutividade em eletrólitos sólidos a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica EIE é a técnica ideal, uma vez que permite identificar as contribuições individuais de cada processo que ocorre no eletrólito (CARVALHO, et. al. 2006). Desta forma, o contínuo estudo de novos componentes, método de síntese e processamento e modificações dos materiais já existentes são de grande importância para a consolidação desses dispositivos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Células a combustível

As células a combustível surgiram da descoberta atribuída ao cientista inglês Willian Robert Grove o qual em 1839 construiu um dispositivo que realizava a reação forçada e inversa da eletrolise, pelo qual foi possível observar que é possível gerar energia elétrica através da reação entre hidrogênio e oxigênio, este dispositivo pode ser classificado como o primeiro protótipo de célula a combustível (O' AYRE et al., 2009; HOFFMANN, 2001).

A célula a combustível pode ser comparada com uma bateria, ambos são dispositivos eletroquímicos que geram energia através de uma reação química, no entanto a célula a combustível apenas catalisa as reações eletroquímicas, não sendo consumida durante o processo. Em oposto a bateria tem seus constituintes eletroquímicos consumidos durante o processo de geração de energia elétrica (HUANG; GOODENOUGH, 2009). Durante o tempo que houver combustível para suprir a demanda das reações químicas, o processo continuará sem interrupção.

As células a combustível costumam ser classificadas de acordo com o eletrólito empregado nas mesmas e combustível utilizado, os principais tipos são: célula de ácido fosfórico, célula de membrana trocadora de prótons ou célula de membrana polimérica, célula de eletrólito alcalino, célula de carbono fundido e célula de óxido sólido (FLORIO et al., 2004). Na tabela 01 temos os principais tipos de células e suas características.

Tabela 1 - Tipos e características de células a combustível

Tipo de célula	Temperatura de operação (C°)	Potência (kW)	Eficiência (%)	Aplicações
PEM (Célula de membrana polimerica)	60 - 110	0,01 - 250	40% - 55%	Móveis com baixa demanda energética
AFC (Célula alcalina)	70 - 130	0,1 - 50	50% - 70%	Móveis, espaciais, militares
PAFC (Célula de ácido fosfórico)	175 - 210	50 - 1000	40% - 45%	Média a alta demanda energética e co-geração de calor
MCFC (Célula de carbonato fundido)	550 - 650	200 - 100.000	50% - 60%	Alta demanda energética
SOFC (Célula de óxido sólido)	500 - 1000	0,5 - 2000	40% - 72%	Média a alta demanda energética, co-geração de calor e sistemas de energia isolados da rede
DMFC (Célula de metanol direto)	70 - 130	0,001 - 100	40%	Móveis e portáteis

Fonte: Adaptado de N° IRSHAD M. et al. (2016).

Dentre todos os tipos de células a combustível as SOFC tem recebido muita atenção atualmente, devido sua melhor eficiência, durabilidade e flexibilidade em termos de combustível utilizado, quando se compara com outros tipos de células a combustível. O foco atual nas pesquisas tem sido na

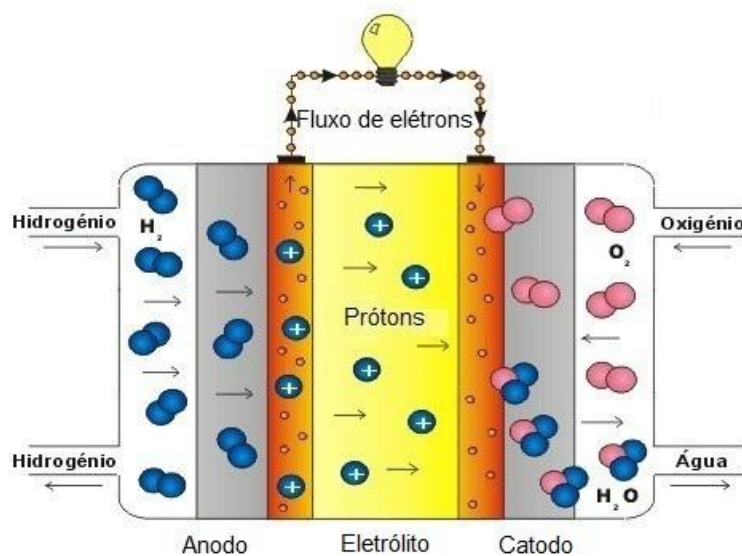
identificação e síntese de novos materiais, visando reduzir o custo e aumentar a vida útil das SOFC (KILNER; BURRIEL, 2014).

2.1.1 Componentes e funcionamento das células a combustível de óxido sólido

Uma célula a combustível de óxido sólido SOFC é formada basicamente por dois eletrodos porosos, separados por um eletrólito denso, que pode ser líquido ou sólido. Os eletrodos que são denominados catodo e anodo são conectados por meio de um circuito elétrico, formando então uma célula a combustível (MINH, 1993). A alta densidade do eletrólito o torna impermeável aos gases que são difundidos nos eletrodos, impedindo a mistura dos mesmos (NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009).

Na figura 1 temos representado o esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido:

Figura 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.



Fonte: <<https://www.portal-energia.com/celulas-de-combustivel-tipos/>>. Acesso em 27 de janeiro de 2018.

No anodo acontece a oxidação do combustível, onde os elétrons são liberados para fluir através do circuito externo e os prótons H^+ migram através do eletrólito para o catodo, onde os elétrons que fluíram pelo circuito

reduzem o oxidante. Neste processo é importante ressaltar que para aumentar a tensão e potência de saída é necessário efetuar o empilhamento e associação de células (ANDRADE, 2011).

2.2 - Cerâmicas condutoras protônicas

A maioria dos condutores protônicos possuem estrutura cristalina do tipo perovskita, sendo o Zirconato de bário $BaZrO_3$ e o cerato de bário $BaCeO_3$ os mais comumente conhecidos (AHMED. Et al., 2007). O $BaCeO_3$ possui problemas relacionados a estabilidade química quando utilizado como eletrólito em SOFC, no entanto ele possui vários benefícios quando se comparado aos eletrólitos baseados em $BaZrO_3$. Este último possui limitações como requer longos tempos de sinterização, evaporação do BaO, segregação de fase levando a falta de homogeneidade e baixa condutividade no contorno de grão (ZHOU X. et al., 2011).

As propriedades dos materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são baseadas em defeitos químicos, transporte de prótons e estabilidade química, no qual o estudo desses materiais permite a produção de compostos com propriedades elétricas para a aplicação em energias sustentáveis (MEDVEDEV et al., 2016). A alta condutividade protônica do cerato de bário aumentou o interesse no estudo destes materiais cerâmicos condutores, propiciando assim avanços científicos (BABU; BAURI, 2015).

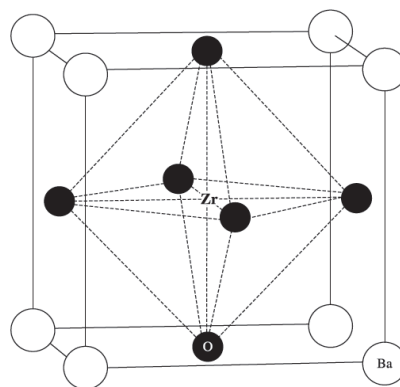
Condutores protônicos à base de $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $SrCeO_3$, $SrZrO_3$, tem sido objeto de estudo, isso devido à baixa energia de ativação térmica para condutividade elétrica e a alta condutividade protônica. Esses materiais possuem amplas aplicações, tais como em células a combustíveis de óxido sólido, sensores de hidrogênio, membranas de separação de hidrogênio, bombas de hidrogênio, dentre outros (FENG et al., 2015).

Quando utilizados como eletrólitos em SOFC as cerâmicas a base de $BaCeO_3$ dopado possuem muitas vantagens, dentre elas a alta condutividade protônica e baixa energia de ativação para condução. Além disso ao contrário das células condutoras de ânions O^{2-} , as células condutoras protônicas formam

água no lado do catodo, logo o combustível no anodo permanece puro e não necessita tratamento para sua recirculação (SAWANT, 2012).

Os óxidos do tipo perovskita tem a fórmula geral ABO_3 , onde as espécies A e B são cátions metálicos e as espécies O são ânions não metálicos, sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras; e B um cátion menor, tal como um metal de transição. A espécie A pode ser monovalente, M^+ (Na, K), divalente, M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou trivalente, M^{3+} (Fe, La, Gd) e o átomo B trivalente, M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga), tetravalente, M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou pentavalente, M^{5+} (Nb, W). A estrutura cúbica do tipo perovskita do zirconato de bário é apresentada na figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 , sendo A=Ba e B=Zr.



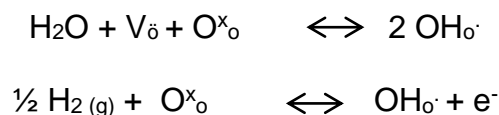
Fonte: KREUER et al. (2011)

Devido ao seu caráter altamente básico, quando o $BaCeO_3$ opera em atmosferas com gases ácidos, tais como CO_2 , SO_2 e H_2O este apresenta uma certa instabilidade química. Para evitar essa instabilidade, segundo (KREUER, 2003) a substituição parcial de íons Ce^{4+} (1.12) por íons altamente eletronegativo tais como Nb (1.6), Ta (1.5), Zr(1.33) e Sn (1.96), pode efetivamente reduzir a basicidade do $BaCeO_3$ e melhorar sua estabilidade frente a gases ácidos. Porém (FENG et al., 2015) relata que a substituição parcial de íons oxigênio por íons flúor também melhora a estabilidade do $BaCeO_3$ dopado devido a diferença de eletronegatividade.

2.3 – Mecanismo de condutividade protônica

Quando óxidos com estrutura perovskita são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina (KREUER et al., 2011). Ao utilizar o hidrogênio como combustível, este reage com o oxigênio da estrutura cristalina para formar defeitos protônicos, íons hidroxilas, onde as espécies H^+ destas hidroxilas são responsáveis pela condução protônica no eletrólito (LORENZO et al., 2010).

A condução protônica acontece devido a defeitos nas perovskitas por meio da adsorção dissociativa da água ou de hidrogênio:



Onde, O^{\times_o} representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V_{\ddot{O}}$ é a vacância de oxigênio e OH_o é o portador de carga protônico formado no interior da estrutura pela associação à subrede do oxigênio (KREUER, 2003). Para aumentar a condutividade protônica, íons trivalentes são incluídos no sítio B, permitindo por conservação de cargas a formação de vacâncias de oxigênio, como por exemplo, o material cerâmico zirconato de bário dopado com ítria ($BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ / BZYO) e o cerato de bário ($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ / BCYO).

Em óxidos, prótons livres não são encontrados em condições de equilíbrio químico. No entanto cada próton é covalentemente ligado com o íon O^{2-} formando um íon hidroxila (OH^{\cdot}). O número de coordenação do próton é sempre 1 no caso de grandes distancias atômicas, isso devido a ligação entre OH^{\cdot} e oxigênio ser uma ligação direcional. Contudo em curtas distancias atômicas os prótons estão ligados entre dois íons oxigênios formando uma ligação de hidrogênio (KENDRICK et. al., 2007).

O próton oscila entre dois átomos de oxigênio na estrutura do óxido, o que é necessário para a condução protônica em óxidos. Rotações e “saltos” em portadores de prótons dipolares (grupo OH^{\cdot}) são passos importantes

para o mecanismo de condução protônica. Esse mecanismo é chamado de mecanismo de Grotthus (HEMPELMANN, 1996).

Este mecanismo de condução iônica do H^+ é válido para condutores sólidos protônicos em altas temperaturas. Neste mecanismo de difusão o processo é usualmente interrompido pelo aprisionamento do próton em vacâncias de oxigênio presentes no sítio octaédrico da estrutura perovskita (HEMPELMANN, R., 1996). Os defeitos relacionados as vacâncias de oxigênio apresentam interação significativa entre o hidrogênio e os íons oxigênios na vizinhança. Esta interação local do tipo ligação de hidrogênio é um aspecto importante para entender o mecanismo de condução protônica em estruturas perovskitas (ISHIHARA, 2009).

2.4 – Métodos de síntese

O método usual de preparação do cerato de bário é pela decomposição térmica de um sal precursor, como carbonato, hidróxido ou óxido hidratado, sendo geralmente obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação. Atualmente, outras técnicas de síntese de pós têm sido utilizadas na preparação de partículas de diâmetro nanométrico, tais como: decomposição ultrassônica, mecano-síntese, método dos precursores poliméricos, entre outras. Contudo, se o objetivo é a síntese em escala superior à obtida em laboratório, a técnica dos precursores poliméricos se destaca devido a homogeneidade da distribuição dos cátions e da estequiometria desejada e à razão custo/benefício, boa reprodutibilidade, alto rendimento e por permitir a obtenção de quantidades em grande escala (MUCCILLO et al., 2005).

É comum a síntese de perovskitas, através da reação no estado sólido em altas temperaturas, entre óxido de cério e carbonato de bário, procedido pela homogeneização do pó e redução do tamanho das partículas, porém essa forma de preparação apresenta vários contratempos, como a falta de reprodutibilidade do processo, partículas relativamente grandes, alta aglomeração e pouca homogeneidade química. Com isso, sínteses utilizando métodos químicos são bastante importantes na obtenção do cerato de bário. Nesses métodos, geralmente os pós são obtidos após a decomposição de diferentes precursores em baixas temperaturas (KREUER et al., 2011).

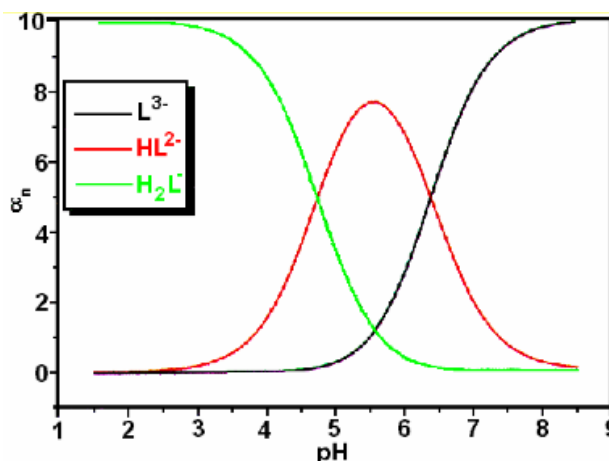
Dentre os métodos químicos, o método de precursores poliméricos, se destaca como uma técnica eficaz para a síntese de perovskitas com diferentes dopantes. O estudo da inserção de diferentes dopantes ao sistema do cerato de bário é essencial, pois pode modificar a temperatura de síntese, temperatura de sinterização, densificação, condutividade protônica e principalmente a estabilidade química.

A formação de compostos de coordenação heterometálicos estáveis é altamente benéfica para a síntese de pós cerâmicos, segundo (KAKIHANA; YASHIMURA, 1999). Desta forma, a rota de polimerização de complexos, difere um pouco da rota proposta por Pechini (1967), onde utiliza-se uma rede polimérica pronta para a solubilização dos cátions. Na rota por polimerização de complexos, ocorre antes a síntese de compostos de coordenação solúveis e, posteriormente, esses compostos de coordenação são polimerizados com a adição de um agente polimerizante (um poliálcool, normalmente, etileno glycol) (KAKIHANA, 1996).

O processo de quelação ocorrerá quando os metais de interesse e o ácido cítrico são misturados em água. O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) representado genericamente por H_3L é um ácido que apresenta 3 hidrogênios protonáveis devido a sua estrutura. Sua reatividade química está relacionada com os três grupos carboxílicos (COOH) e com um grupo 2-hidroxi (OH) (ZAMPIERI et al., 2006). Em solução aquosa, o grupo carboxila (COOH) dissocia-se formando um grupo carboxilato (COO^-), o qual é estabilizado por ressonância do par eletrônico em duas estruturas canônicas.

O ácido cítrico apresenta as seguintes espécies iônicas no equilíbrio em solução aquosa mostrados na figura 3.

Figura 3 - Curva teórica do coeficiente de distribuição das espécies provenientes da dissociação versus pH para o ácido cítrico.



Fonte: ZAMPIERI (2006).

Desta forma, antes da inserção dos cátions metálicos, o pH da solução de ácido cítrico deve ser corrigido para pH= 7 onde tem-se todas as carboxilas desprotonadas favorecendo assim a melhor complexação dos íons metálicos.

Assim, o ácido cítrico se coordena aos metais respeitando a quantidade de ligantes que o metal aceita. Este ácido em solução desempenha a função de manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions evitando a perda da estequiometria, sendo esta uma grande vantagem do método dos precursores poliméricos (COSTA et al.,2007; LEAL, 2006).

Ao aquecer a solução em temperaturas moderadas ocorre as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300 °C é responsável pela quebra do polímero e a expansão da resina formando o que se denomina de “puff”. Esta resina expandida se trata de um material semi-carbonizado, com coloração preta, apresentando grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos.

O material orgânico presente nos precursores durante a síntese deve ser eliminado através de um tratamento térmico adequado, obtendo-se a fase cerâmica desejada (GODINHO et al., 2003). Este método apresenta várias vantagens, além do controle estequiométrico, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade de inserção dos

dopantes desejados, temperaturas requeridas mais baixas do que no método convencional, baixo custo e obtenção de pós com alta pureza (KAKIHANA; YASHIMURA, 1999; KAKIHANA, 1996).

2.5 - Estudo da condutividade protônica

O estudo da condutividade protônica pode ser feito através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica EIE, que é um método que permite a análise de propriedades físicas e químicas, como comportamento dielétrico, condutividade, defeitos na microestrutura, influência da composição, transporte de massa e cargas, etc (SHI, 2008; HUANG, 2007). Logo pode ser utilizada para investigar o comportamento de cargas elétricas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido (RIBEIRO et al., 2015).

A EIE é uma técnica não destrutiva de caracterização elétrica, trata-se de uma técnica excelente e já bem estabelecida para estudo de sistemas eletroquímicos que não se alternam com o tempo. Ainda segundo sua principal vantagem é a possibilidade de diferenciar processos individuais que ocorrem com tempos característicos distintos, onde na maioria das técnicas mais comumente utilizadas seriam interpretados como contribuições simultâneas à resposta total (CARVALHO et al., 2006). Logo essa característica a torna poderosa para estudar as contribuições individuais de eletrodo ou eletrólito em sistemas eletroquímicos (RIBEIRO et al., 2015).

Em síntese a EIE consiste na inserção de uma amostra do material em estudo entre dois eletrodos, seguida pela aplicação de um sinal elétrico, que pode ser de vários tipos, no entanto o mais usual é a utilizar um sinal alternado de onda senoidal em um espectro de frequência desejado. Os eletrodos são dispostos em uma porta amostra de material refratário que vai dentro de um forno, onde é possível então variar a temperatura durante a análise.

De acordo com Montenor (2003) a impedância representa a dificuldade que um sinal elétrico encontra para percorrer um circuito elétrico, essa dificuldade é proveniente da combinação de elementos passivos de um circuito elétrico, como a resistência, capacitância e indutância. No caso da de uma SOFC esses elementos passivos são oriundos das contribuições individuais

da interface entre eletrodo e eletrólito, e das resistências de grão e contorno de grão relacionadas as características do material de que é feito o eletrólito.

O espectro de impedância é composto por um gráfico onde são representados a parte real e a parte imaginária em função da frequência. A partir do espectro de frequência obtido podem ser observados parâmetros que geralmente pertencem a duas categorias, sendo aqueles relacionados ao material, como a condutividade e constante dielétrica e aqueles relacionados à interface entre o material e o eletrodo, como a capacitância da região interfacial e a acumulação de cargas (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

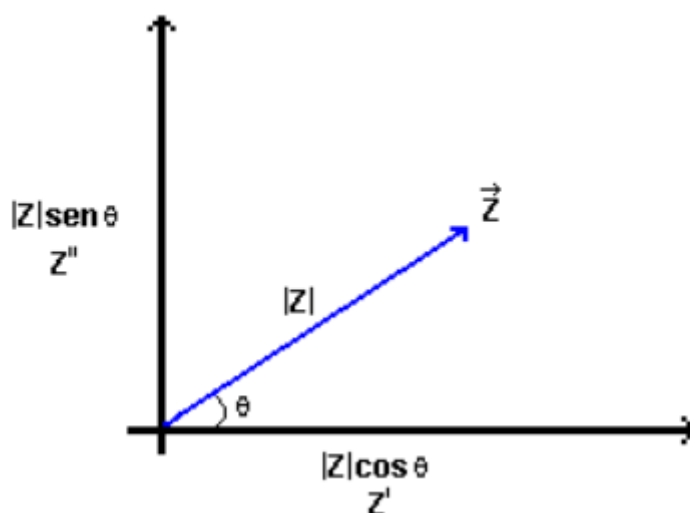
A impedância para um sistema elétrico pode ser representada matematicamente pela equação 1:

$$Z = V / I \quad (1)$$

Onde Z = impedância, V = tensão e I = Corrente elétrica.

Uma forma de representar a impedância é através de um vetor no plano complexo, conforme a figura 04. Esta representação é conhecida como gráfico de Nyquist.

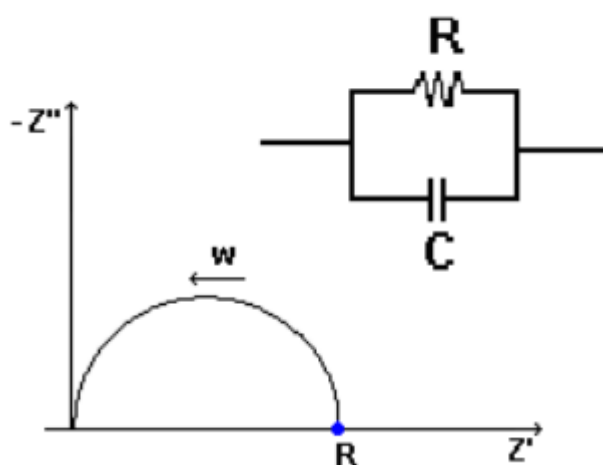
Figura 4 - Representação gráfica da impedância



Fonte: HRENECHEN (2011).

Através do gráfico de Nyquist é possível representar os componentes básicos do material em estudo, como a capacitância e a resistência. A combinação desses componentes resulta em um circuito RC equivalente que pode ser RC série ou RC paralelo. Geralmente o diagrama de Nyquist de um eletrólito sólido apresenta arcos formados pelas capacitâncias e resistências em paralelo (MACDONALD, 2006), conforme a figura 05.

Figura 5 - Diagrama de Nyquist para um circuito RC paralelo.



Fonte: HRENECHEN (2011).

A posição dos arcos formados no diagrama está relacionada com as propriedades do eletrólito sólido, sendo que um semicírculo na região de altas frequências, deve-se a migração dos íons através do interior do grão, um semicírculo na região de frequências intermediárias relaciona-se a migração dos íons através da região de contorno de grão e por fim um semicírculo na região de baixas frequências é proveniente de reações que acontecem na interface eletrodo/eletrólito, conhecidas como polarização do eletrodo (MACDONALD, 2006).

Em cerâmicas eletrônicas obtém-se a resistência elétrica total do material, pelo somatório em série das resistências do grão e do contorno de grão, sendo que o contorno de grão geralmente possui resistência muito maior que o grão. O grão por sua vez também possui energia de ativação menor que do que a do contorno de grão, é como ele contribui para a condutividade total do material

é interessante buscar meios de aumentar sua condutividade iônica, principalmente para utilização em temperaturas intermediárias de operação (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

3 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo o estudo da condutividade protônica do eletrólito sólido de BaCeO_3 dopado para uso em células a combustível de óxido sólido. De acordo com o levantamento na literatura o BaCeO_3 se torna uma alternativa promissora quando se busca diminuir sua temperatura de sinterização e melhorar sua estabilidade química mantendo sua alta condutividade protônica. O Ítrio como dopante trivalente para substituir parcialmente os íons cério é o dopante escolhido para se estudar os efeitos na condutividade do material.

3.1 - Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar pós de BaCeO_3 dopados;
- Caracterizar eletricamente o BaCeO_3 dopado utilizando a técnica de espectroscopia de impedância;
- Determinar a partir dos espectros de impedância a energia de ativação dos compostos.

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Síntese do Cerato de bário dopado com ítria

As amostras utilizadas foram preparadas por meio do método dos precursores poliméricos, foram sintetizados pós de BaCeO_3 puro, e com diferentes quantidades do dopante ítrio, sendo 5%, 10% e 15% em mol, obtendo-se $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$, onde $x = 0,5, 10$ ou 15 . Para a síntese foram utilizados como sais precursores os reagentes listados na tabela 02 a seguir.

Tabela 2 - Reagentes utilizados

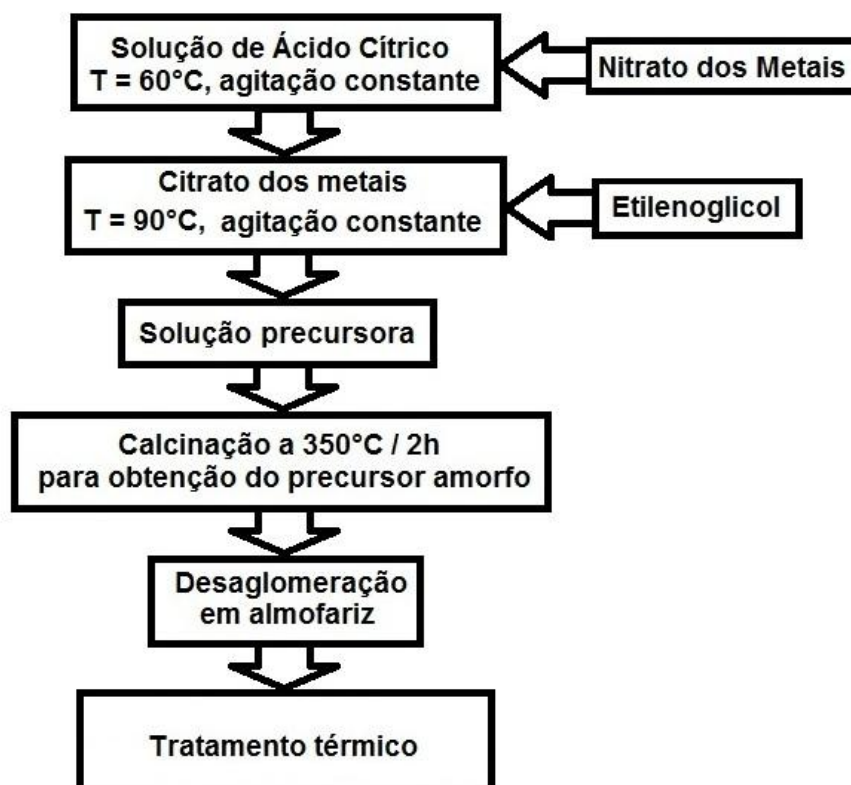
Reagentes	Fabricante	Pureza
Ba(NO ₃) ₂	MERK	99%
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	SIGMA	99,5%
Y(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	SIGMA	99,5%
Ácido cítrico - C ₆ H ₈ O ₇	MERK	99%
Etileno glicol C ₆ H ₆ O ₂	MERK	99%

Fonte: O autor

Um fluxograma do processo utilizado pode ser observado na figura

06.

Figura 6 - Fluxograma do processo de síntese dos pós.



Fonte: O autor

Inicialmente, foi preparado o citrato de cério pela dissolução de ácido cítrico e o nitrato de cério em água destilada, em temperatura ambiente e

sob agitação, sendo a relação estequiométrica utilizada de 1 mol do nitrato cério para 3 mols de ácido cítrico. Igualmente, foram preparados o citrato de bário e o citrato de ítrio solubilizando o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em ácido cítrico, também na proporção de 1:3.

Em seguida, para obter pós com diferentes quantidades de dopantes foram misturados os citratos metálicos de acordo com as proporções necessárias a cada grau de dopagem pretendido. As misturas foram efetuadas a uma temperatura de 40° sob agitação. Finalmente para promover a reação de formação da resina polimérica foi acrescentado etilenoglicol na proporção em massa de 60%: 40% de ácido cítrico/etilenoglicol, sendo a temperatura ajustada para 90°C visando a eliminação da água presente na solução.

A resinas poliméricas obtidas foram pré-calcinadas a uma temperatura de 300°C durante 2 horas, obteve-se então o um material carbonizado denominado “puff” conforme figura 07, o qual com ajuda de almofariz e pistilo foi desaglomerado formando então pós do material rico em carbono, estes pós foram calcinados a 1000°C para eliminação da fase orgânica e obtenção da fase cristalina dos materiais conforme figura 08.

Figura 7 - “Puff” obtido após a pré-calцинаção a 300°C por 2 horas.



Fonte: O autor

Figura 8 - Pós obtidos após a calcinação a 1000 °C por 2 horas.



Fonte: O autor

4.2 Caracterização dos pós por raios X

A caracterização por difração de raios X consiste em submeter a amostra a um feixe de radiação com diferentes ângulos de incidência, então é obtido um diagrama da intensidade da radiação (picos de interferência construtiva) pelo ângulo de incidência do feixe, este diagrama é denominado de difratograma e é único para cada material.

Devido ao comportamento singular de cada material frente a técnica de raios X é possível determinar sua estrutura cristalina, parâmetros de rede e tamanho do cristalito. Para determinar a estrutura cristalina e parâmetros de rede basta aplicar a lei de Bragg, conforme equação 2:

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

Onde n representa um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo da radiação difratada.

Para determinar o tamanho do cristalito utiliza-se a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3)$$

Onde D representa o tamanho do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação incidente, e B a largura a meia altura do pico mais intenso e θ o ângulo de difração do pico mais intenso.

Para verificar a formação das fases nos pós obtidos na síntese, os mesmos foram submetidos a caracterização por difração de raios X em difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com radiação de Cu K α e comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas ICDD.

4.3 Conformação e compactação dos pós

Os pós sintetizados foram conformados em pastilhas cilíndricas através da compactação em uma prensa hidráulica e um molde conforme figura 09. Uma força de aproximadamente 6 ton foi aplicada obtendo-se pastilhas com diâmetro de 12 mm e espessura em torno de 1,10 mm. No molde a pressão calculada é de aproximadamente 520 GPa, de acordo com o cálculo a seguir:

$$P = \frac{m \cdot g}{\text{área}}$$

$$P = \frac{6000 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ mS}^2}{\pi \cdot 0,006^2}$$

$$P = 520 \text{ GPa}$$

Figura 9 - Prensa e molde para conformação das pastilhas de BCO e BCYO



Fonte: Borges (2014)

4.4 - Sinterização das pastilhas

As pastilhas obtidas após conformação dos pós são denominadas pastilhas a verde conforme figura 10.

Figura 10 - Pastilhas a verde



Fonte: O autor

As pastilhas a verde foram então submetidas a sinterização em temperatura de 1600 °C com patamar de 4 horas e taxa de 5°C / min, sendo então obtidas as pastilhas sinterizadas figura 11.

Figura 11 - Aspecto das pastilhas pós-sinterização



Fonte: O autor

4.5 - Determinação da porosidade aparente

A porosidade aparente consiste no percentual volumétrico aberto na amostra devido a presença de poros. Para determinar a porosidade aparente das amostras após a sinterização foram feitos ensaios pelo método de Arquimedes. Primeiramente foram feitas medidas da massa seca (m_s) das amostras após secagem em estufa a 110 °C por 24 horas. Em seguida a massa imersa (m_i) foi medida após imersão das amostras por 24 horas em água destilada, então as amostras foram secas suavemente com papel para determinação do peso úmido (P_u).

Com os resultados das massas obtidos foi então utilizada a equação 4 a seguir para determinar a porosidade aparente das amostras:

$$Pa = \frac{mu - ms}{(mu - mi)} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

Pa = Porosidade aparente;

ms = massa da amostra seca;

mu = massa da amostra úmida;

mi = massa da amostra imersa.

4.6 - Estudo da condutividade protônica

Para estudar a condutividade protônica das amostras de BCO puro e BCYO dopado as mesmas foram submetidas a técnica de caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica. A técnica permite a análise das resistências intergranular e intragranular do material para diferentes temperaturas, com a obtenção do valor dessas resistências e determinando-se as dimensões das amostras é possível calcular a condutividade do material utilizando a equação 5 a seguir:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (5)$$

Onde temos que σ é a condutividade da amostra, l a espessura, R a resistência medida na espectroscopia de impedância e S a área da seção transversal da amostra.

Após determinação da condutividade da amostra é possível encontrar a energia de ativação do material, que consiste na energia necessária para que ocorra a migração dos prótons na estrutura cristalina ou seja ocorra o fenômeno da condução protônica. Plotando um gráfico de $\ln \sigma$ pelo inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius) e obtendo-se o seu coeficiente angular basta então multiplicar esse coeficiente pela constante de Boltzmann para se obter a energia de ativação da amostra, conforme equação 6 a seguir:

$$E_a = \alpha \cdot K_B \quad (6)$$

Onde E_a é a energia de ativação em eV, α é o coeficiente angular do gráfico de Arrhenius e K_B é a constante de Boltzmann.

A caracterização foi feita na faixa de temperatura entre 50 °C e 550 °C, onde amostras foram colocadas em um porta amostra entre dois eletrodos de platina, o porta amostra foi inserido em um forno e então foi aplicado um sinal elétrico com amplitude de 500mV e faixa de frequência de 1000Hz a 15MHz. O equipamento utilizado foi um analisador de impedância 4294A fabricado pela Agilent, o aparato utilizado pode ser observado na figura 12.

Figura 12 - Aparato utilizado para estudo da condutividade protônica



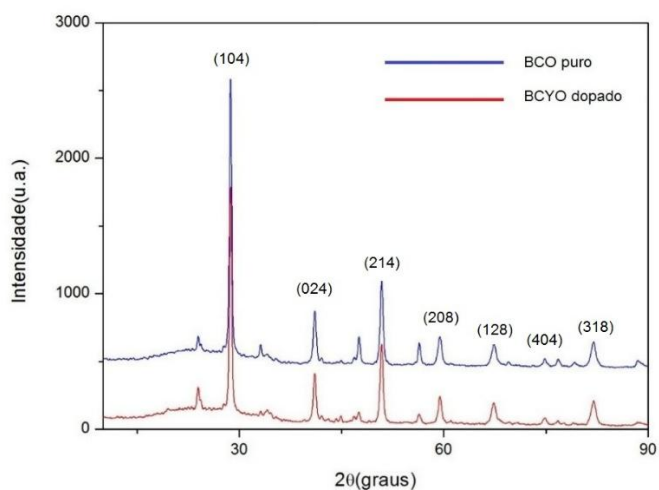
Fonte: O autor

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Difração de raios X

Na figura 13 temos o difratograma das amostras pura e 5% sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, após comparação com a ficha cristalográfica ICDD 01-070-6746 verificou-se que o composto possui como fase principal a a estrutura perovskita e com tamanho médio de cristalito de 23 nm calculado pela equação de Scherrer.

Figura 13 - Difratograma do BCO puro e BCYO



Fonte: O autor

Pela figura 13 observa-se que a coincidência entre os picos dos 2 padrões de difração não é perfeita devido a presença do dopante (CHI, 2015). As outras composições também foram observadas a formação da fase perovskita, porém não serão colocadas neste trabalho, devido ao foco do estudo neste trabalho ser o estudo da condutividade.

5.2 – Porosidade aparente das amostras

Tabela 3 - Porosidade aparente das amostras

BCO - puro	BCYO – 5%	BCYO – 10%	BCYO – 15%
21%	25%	19%	22%

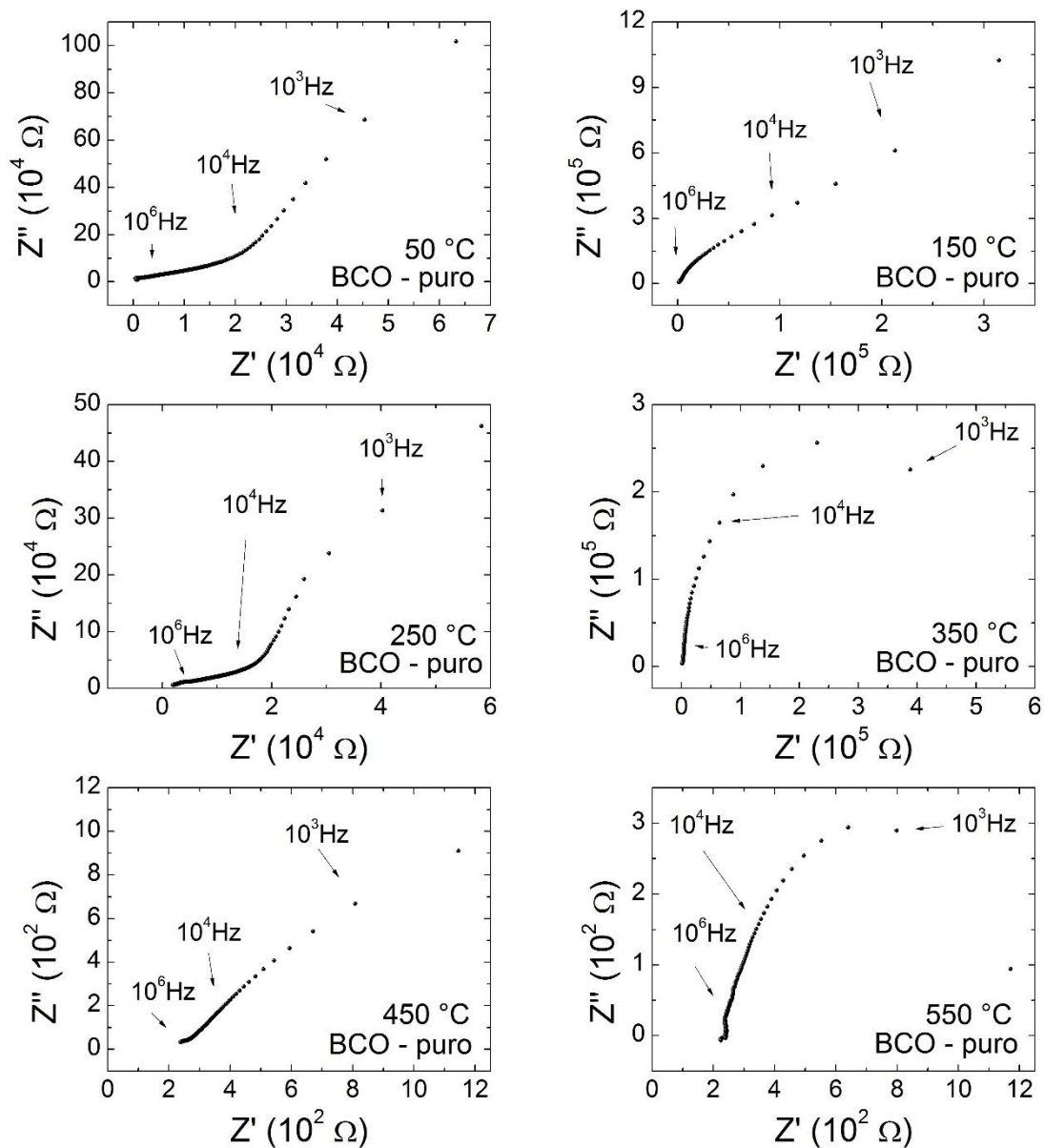
Fonte: O autor

Conforme a tabela 03 podemos observar que as amostras apresentam uma porosidade relativamente alta. Sabendo que uma característica necessária a um bom eletrólito sólido para emprego em células a combustível é a baixa porosidade, logo verificou-se que é necessário melhorar o processamento do material a fim de obter um material mais denso. Segundo Ormerod (2003) para impedir a migração dos gases pelo eletrólito a consequente mistura entre combustível e oxidante é desejável uma porosidade menor que 5%. No entanto como neste trabalho o objetivo é estudar o comportamento da condutividade mediante a quantidade de dopante inserido, a alta porosidade não se torna um empecilho para a realização dos ensaios.

5.3 – Condutividade protônica do BCO puro e dopado

A seguir na figura 14 temos os espectros de impedância da amostra de BCO puro em temperaturas entre 50 °C e 550 °C, as representações estão na forma conhecida como gráficos de Nyquist.

Figura 14 - Espectros de impedância da amostra de BCO puro

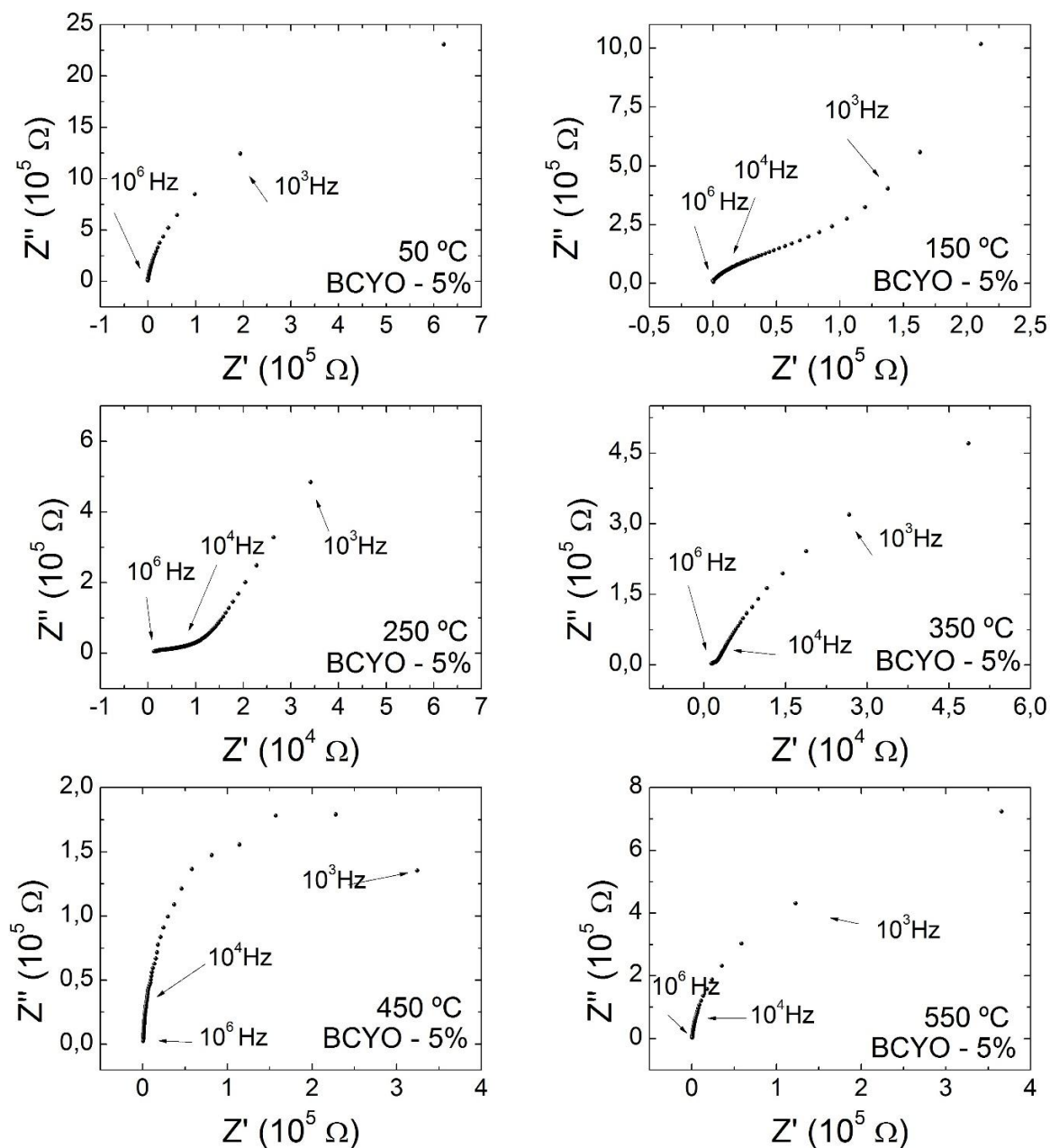


Fonte: O autor

A partir dos diagramas da figura 14 é possível observar que a partir do aumento da temperatura os espectros apresentam tendência de formação de um semicírculo, no entanto não há separação entre as contribuições de grão e contorno de grão, isso resulta de uma sobreposição das contribuições de cada resistência, devido limitação da frequência do equipamento, temperatura máxima de operação e porosidade da amostra.

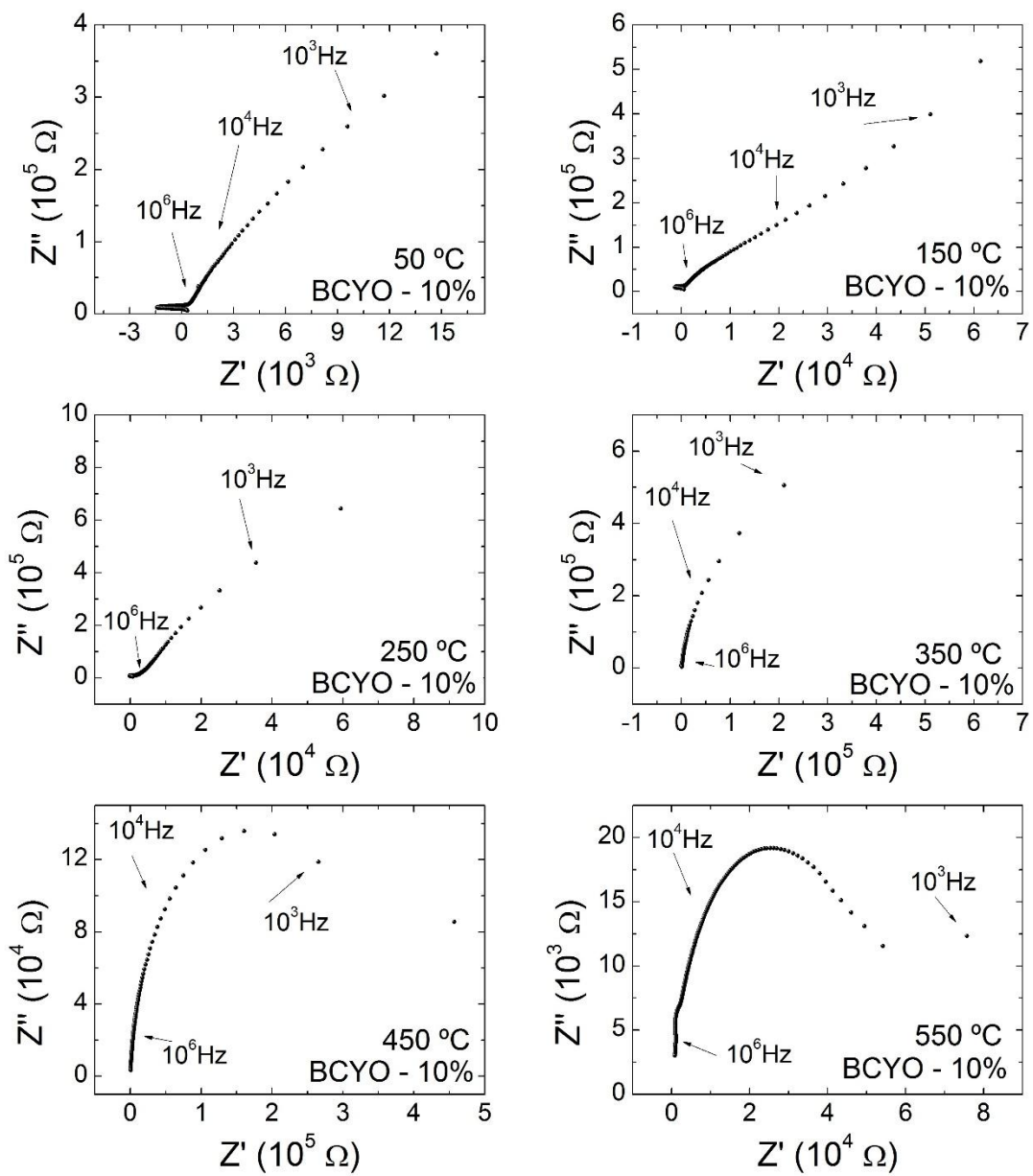
Os espectros de impedância na forma de gráficos de Nyquist referente as amostras dopadas com Ítria nas proporções de 5%, 10% e 15% são apresentados a seguir nas figuras 15,16 e 17 respectivamente, da mesma forma que o BCO puro as amostras foram submetidas a temperaturas entre 50 °C e 550 °C.

Figura 15 - Espectros de impedância da amostra de BCYO – 5%



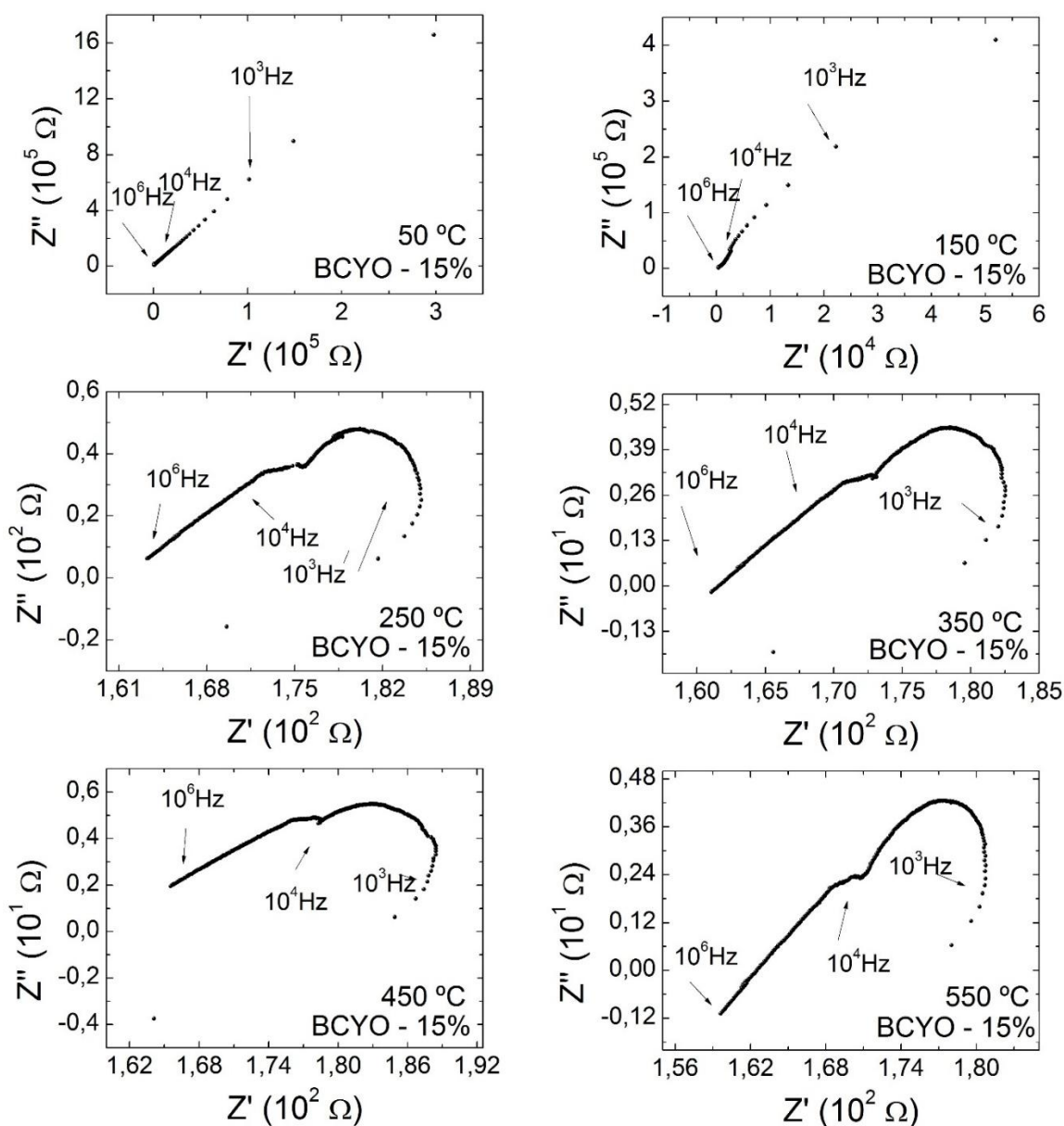
Fonte: O autor

Figura 16 - Espectros de impedância da amostra de BCYO -10%



Fonte: O autor

Figura 17 - Espectros de impedância da amostra de BCYO – 15%

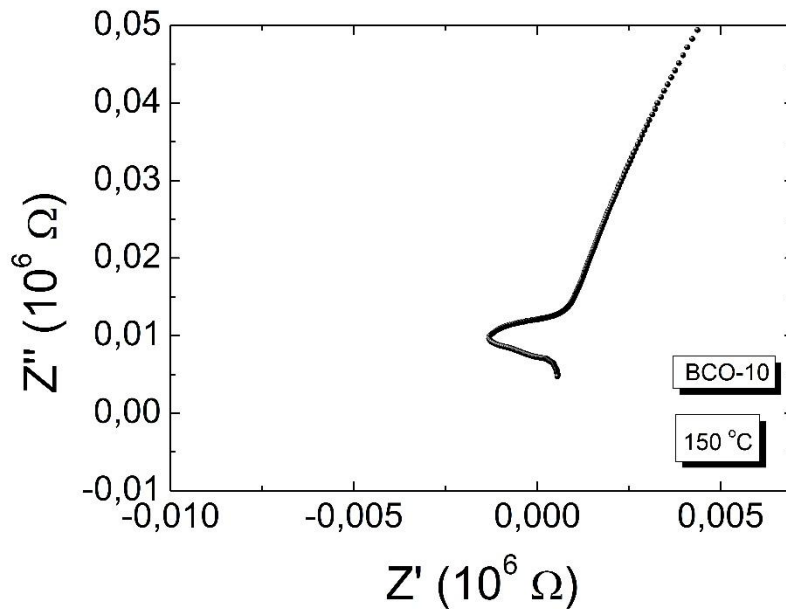


Fonte: O autor

A partir dos gráficos representados nas figuras 15, 16 e 17 observa-se que o comportamento da amostra é a tendência de formar semicírculos a partir de 200 – 300 graus Celsius. É notório que a medida que a quantidade do dopante aumenta tem-se uma diminuição na resistência real Z' . Na amostras de BCYO – 10% é possível ver na região de altas frequências que há tendência de formação de loop na curva de impedância. Na figura 18 tem-se um zoom nessa região para amostra a 150 °C. Esse fenômeno não é muito bem compreendido,

mas pode estar relacionado com alterações na microestrutura com a adição do dopante (BOER, 1998).

Figura 18 - Tendência a formação de loop indutivo na região de altas frequências.



Fonte: O autor

Para encontrar o valor da resistência total da amostra, a contribuição do grão mais contorno de grão os dados de impedância foram submetidos a análise no programa Zview, os dados de resistência encontrados e apresentados na tabela 04:

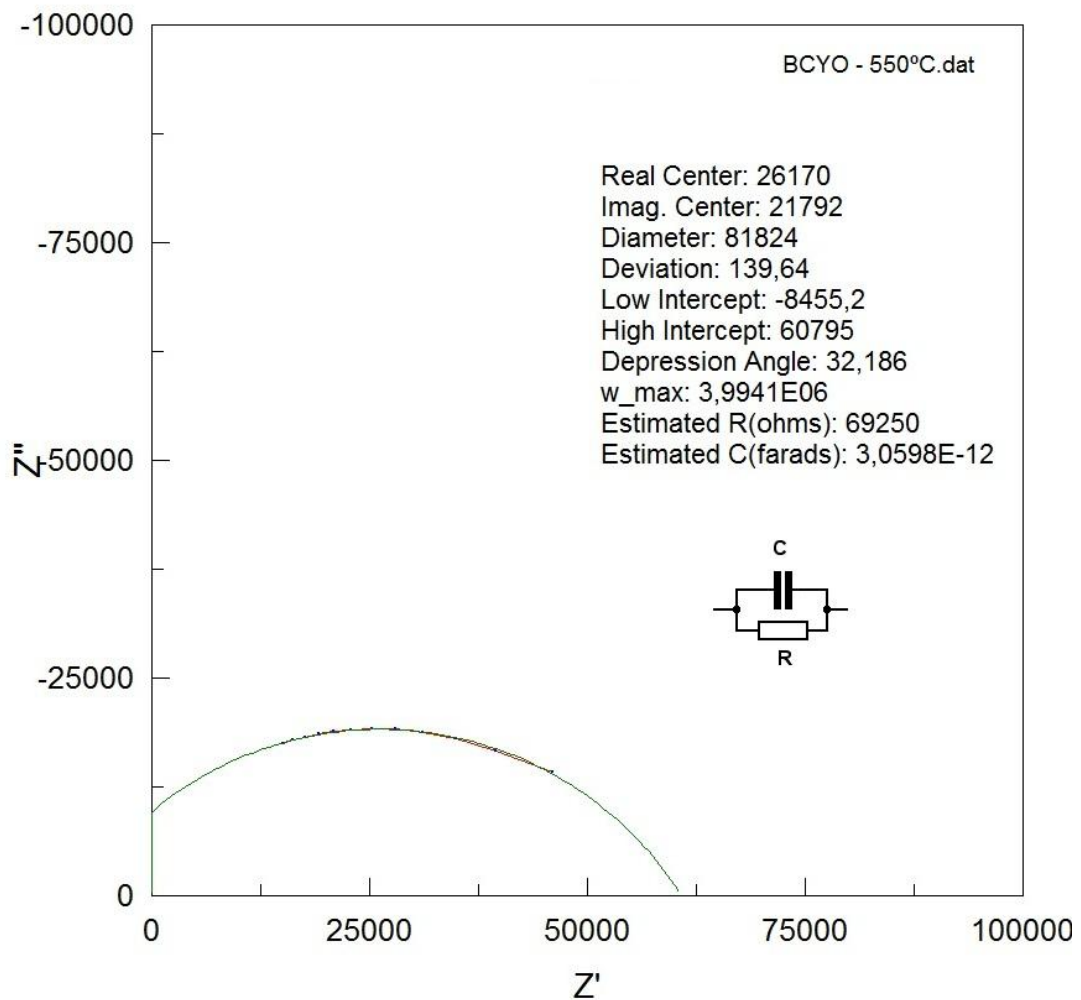
Tabela 4 - Resistência total das amostras obtidas pelo programa Zview

Temp. °C	Resistência total em Ohms (Ω)			
	BCO	BCYO-5%	BCYO-10%	BCYO-15%
50	$8,48 \times 10^6$	$1,03 \times 10^7$	$1,05 \times 10^8$	$4,38 \times 10^7$
150	$2,84 \times 10^6$	$2,86 \times 10^6$	$8,42 \times 10^7$	$2,27 \times 10^7$
250	$1,68 \times 10^6$	$2,55 \times 10^6$	$5,14 \times 10^7$	7521,5
350	$5,28 \times 10^5$	$1,35 \times 10^6$	$2,85 \times 10^6$	1323,8
450	4417,4	$3,22 \times 10^6$	$3,26 \times 10^5$	268,68
550	1005,6	$9,40 \times 10^6$	87507	258,28

Fonte: O autor

As resistências totais no programa Zview são encontradas pela projeção dos arcos de impedância encontrando-se o ponto que os arcos interceptam o eixo X no diagrama de Nyquist. Na figura 19 temos a forma como o programa Zview faz a projeção da resistência total e fornece o circuito equivalente.

Figura 19 - Projeção da resistência total no programa Zview.



Fonte: O autor

Como praticamente em todas as amostras não houve separação total dos semicírculos, todos os circuitos equivalentes são semelhantes, correspondendo a um circuito RC paralelo, mudando apenas os valores da resistência e capacitância.

Os valores de resistência encontrados são compostos pelas resistências de grão e contorno de grão, uma vez que nos gráficos não foi possível separar essas contribuições. Essa impossibilidade de separar as contribuições individuais são decorrentes de alguns fatores como a porosidade das amostras e a limitação de frequência do equipamento, pois para separar no espectro as contribuições de grão e contorno grão é necessário que as frequências de medida sejam distintas para cada processo no mínimo em duas ordens de grandeza (JUNIOR, 2017).

Apesar da separação completa nos espectros de impedância ser uma característica que facilita o estudo das contribuições individuais de grão e contorno de grão, para este trabalho alcançar essa separação implicaria em aumentar a temperatura dos ensaios, o que seria um problema pois quando submetidas a temperaturas acima de 700°C o BCO já começa a apresentar condução mista protônica e iônica (HRENECHEN, 2011)

Os dados de resistência das amostras permitem verificar que a medida que a quantidade de dopante aumenta a resistência diminui, no entanto não servem para fins de comparação uma vez que trata-se de uma propriedade extensiva. Conseqüentemente para comparar as amostras que possuem dimensões diferentes, é necessário então utilizar-se de uma propriedade intensiva. Para isso foram utilizadas as resistências obtidas da curvas de impedância para calcular a condutividade de cada amostra em determinada temperatura conforme apresentado na tabela 05:

Tabela 5 - Condutividade total das amostras calculas a partir da resistência total em diferentes temperaturas

Temp. °C	Condutividade total em Scm^{-1}			
	BCO	BCYO-5%	BCYO-10%	BCYO-15%
50	$2,48 \times 10^{-8}$	$2,58 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^{-9}$	$5,48 \times 10^{-9}$
150	$7,39 \times 10^{-8}$	$9,32 \times 10^{-8}$	$3,47 \times 10^{-9}$	$1,06 \times 10^{-8}$
250	$1,25 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-7}$	$5,70 \times 10^{-9}$	$3,19 \times 10^{-5}$
350	$3,97 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-7}$	$1,81 \times 10^{-4}$
450	$4,75 \times 10^{-5}$	$8,27 \times 10^{-8}$	$8,98 \times 10^{-7}$	$8,94 \times 10^{-4}$
550	$2,09 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-8}$	$3,34 \times 10^{-6}$	$9,30 \times 10^{-4}$

Fonte: O autor

A tabela 05 deixa evidente que o aumento da temperatura aumenta a condutividade das amostras, esse comportamento é devido a agitação térmica resultante da mudança de temperatura promover um incremento no número de defeitos presentes no material favorecendo a mobilidade dos prótons no eletrólito (HRENECHEN, 2011).

Uma característica interessante no comportamento das amostras é que a condutividade das amostras dopadas com 5% e 10% são menores do que a condutividade do BCO puro, sendo que valores equivalentes são alcançados na amostra BCYO-15%. Pela teoria do mecanismo de Grotthuss, quando o dopante é inserido na rede do material implica em mais vacâncias de oxigênio, logo espera-se que a condutividade protônica seja diretamente proporcional a quantidade de dopante. Também de acordo com a literatura o BCO quando dopado com elementos terras raras tende a apresentar condutividade iônica superior ao composto puro, no entanto esse aumento na condutividade é relativo, e não acontece para qualquer quantidade de dopante inserida (FLORIO et al., 2004; FERGUS, 2006).

A proporcionalidade entre dopagem e condutividade não é observada, o que se tem é aumento da condutividade em um determinado intervalo de dopagem, sendo que quantidade menores ou maiores de dopante fora desse intervalo ideal fazem com que a condutividade diminua. A existência desse fenômeno é atribuída a interação elétrica entre os prótons e cátions, essas interações poderiam interferir na distribuição das vacâncias de oxigênio na rede, formando agregados que prejudicariam a mobilidade dos prótons (MINH, 1993).

A literatura mostra que o BCO puro em atmosfera de ar possui uma condutividade entre $2,49 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1,55 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ na faixa de temperatura entre 150 °C e 950 °C, respectivamente (OUZAIT, 2006). Observa-se que os valores de condutividades encontrados na faixa que coincide com o dado apresentado estão na mesma ordem de grandeza, e que mesmo com a porosidade da amostra ela mostrou resultados compatíveis com outros estudos, podendo então ser utilizada para comparação com as demais amostras dopadas.

Outra característica encontrada é que na amostra de BCYO 15% a condutividade já começa a aumentar consideravelmente a partir de 250 °C, diferente das demais amostras que só apresentavam um aumento significativo

na condutividade a partir dos 350 °C – 450 °C. No caso da amostra de BCYO-5% a condutividade não chega a variar muito além de uma ordem de grandeza

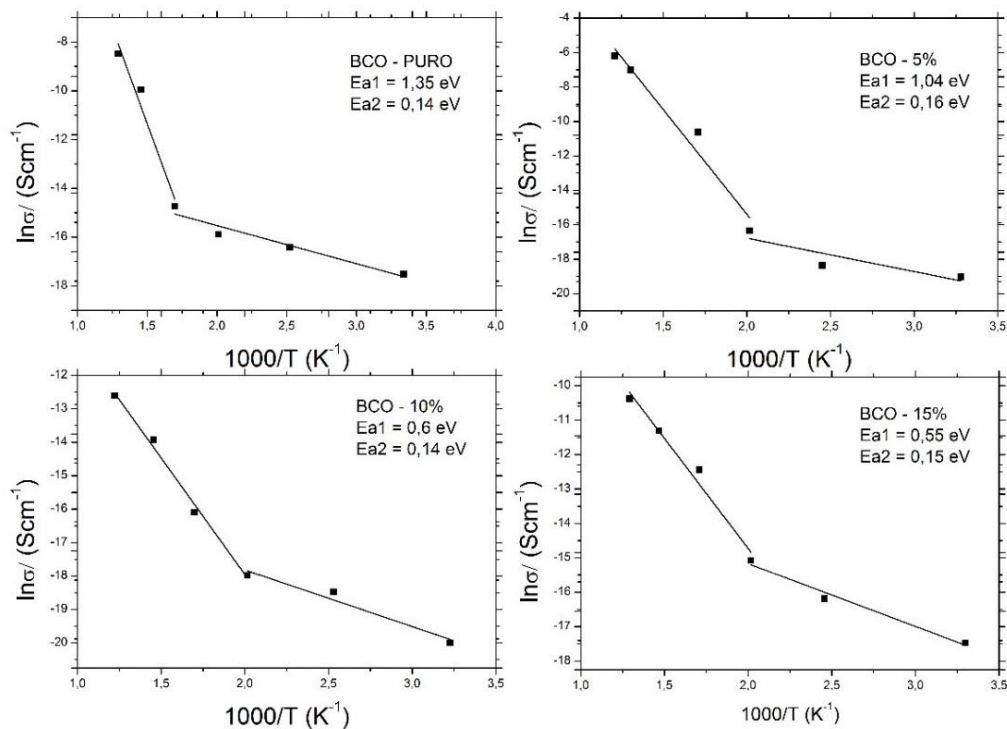
A mudança no comportamento da amostra a partir de certa temperatura está relacionada com a energia de ativação do material, que consiste na energia necessária para que ocorra a migração dos prótons na estrutura cristalina ou seja ocorra o fenômeno da condução protônica. Para encontrar a energia de ativação de cada amostra, foram plotados gráficos de $\ln \sigma$ pelo inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius) conforme a figura 18, obtendo-se o seu coeficiente angular e calculando posteriormente as energias de ativação conforme tabela 06.

Tabela 06 – Energia de ativação das amostras (eV)

Amostra	Ea1	Ea2
BCO-puro	1,35 eV	0,14 eV
BCYO-5%	1,04 eV	0,16 eV
BCYO-10%	0,60 eV	0,14 eV
BCYO-15%	0,55 eV	0,15 eV

Fonte: O autor

Figura 20 - Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos valores de condutividade calculados com as respectivas energias de ativação.



Fonte: O autor

Na figura 20 pode-se observar uma alteração na inclinação da reta no gráfico de Arrhenius na faixa de temperatura entre 250 °C – 350 °C, com isso optou-se por dividir as energias de ativação em duas, sendo calculadas a E_{a1} e E_{a2} , energias de ativação antes e depois da inclinação respectivamente. Pelos valores da tabela 05 verifica-se que a E_{a2} menor que E_{a1} em todas as amostras, logo em temperaturas mais altas a condução protônica é favorecida por requerer menor energia para a mobilidade dos prótons pela rede do material.

Coors e Readey (2002) observaram em seu estudo essa mudança na inclinação do gráfico de Arrhenius para o BCYO-10% em atmosfera composta de uma mistura de argônio 97% e hidrogênio 3%, encontraram uma energia de ativação com valor de 0,22 eV para temperaturas até 450 °C, valor semelhante ao encontrado por Gusso (2008) que estudou amostras de BCYO-20% também em atmosfera mista. As amostras deste trabalho apresentaram a mudança na inclinação da reta em temperaturas menores do que as estudadas por Coors e

Readey (2002) e Gusso (2008), isto está relacionado ao fato de se ter utilizado atmosfera a ar, que favorece a condução protônica devido a umidade presente.

A atmosfera a ar também contribui para o menor valor das energias de ativação entre 0,14 eV e 0,16 eV na segunda região linear do gráfico de Arrhenius. Segundo Hrenechen (2011) essa diminuição da energia de ativação em uma determinada temperatura está associada ao começo de uma transformação na estrutura do material do tipo ordem/desordem, fazendo com que as vacâncias de oxigênio se tornem desordenadas favorecendo o surgimento de novos caminhos com menor resistência a mobilidade protônica em temperaturas maiores.

6 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com o estudo da condutividade do cerato de bário puro e dopado com diferentes quantidades de ítria, verificou-se que a condutividade não é diretamente proporcional a quantidade de dopante, sendo que existe uma faixa onde as interações na microestrutura do material são equilibradas o suficiente para se ter uma boa condutividade. A condutividade das amostras com concentração de ítria de 15% foi próxima a do material puro, assim concluindo-se que a ítria melhora a condutividade e a estabilidade química do eletrólito sólido.

O método de processamento e síntese utilizado forneceu amostras com porosidade relativamente alta para aplicação final do material, o que necessita de um estudo para verificar qual etapa pode ser melhorada para obter uma menor porosidade, porém através da técnica de impedância eletroquímica foram comparativamente conclusivos.

7 - REFERÊNCIAS

- AHMED, I. et al. Structural study and proton conductivity in Yb-doped BaZrO₃. *Solid State Ionics*. v.178i, 2007. p. 515-520.
- ANDRESSON, M.; SUNDÈN, BENGT. Technology review – Solid Oxide Fuel Cell. Energiforsk Swedish Electromobility Centre. 359, 2017.
- ANDRADE, T.F. “Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades de zirconato de bário dopado com ítrio.” São Paulo. Programa de Pósgraduação em Ciências - USP, 2011. Dissertação de Mestrado, 52p.
- BABU, A.S.; BAURI, R. Phase evolution and morphology of nanocrystalline BaCe_{0.9}Er_{0.1}O_{3-δ} proton conducting oxide synthesised by a novel modified solution combustion route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 87 (2015) 80–86.
- BOER, B. SOFC Anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttrium stabilised zirconia cermet electrodes. Tese de doutorado, Universidade Twente, 1998.
- BORGES, K.C.M. Síntese e caracterização de cerâmicas do tipo bzyo e bcgo para uso em células a combustíveis. Catalão, Programa de PósGraduação em Química - UFG, 2014. Dissertação de mestrado.
- CARVALHO, LILIANE. et al. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 796-804, July 2006 .
- CHI, X. et al. A novel facile way to synthesize proton-conducting Ba(Ce,Zr,Y)O₃ solid solution with improved sinterability and electrical performance. *J. Euro. Ceram. Soc.* v. 35, p. 2109-2117, 2015.
- COORS, W.G.; READEY, D.W. Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* v.85, p. 2637-2640, 2002.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2 (2007) 14-19.
- BARSOUKOV E.; MACDONALD J.R.. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. WileyInterscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- FENG SU, CHANGRONG XIA; RANRAN PENG. “Novel fluoride-doped barium cerate applied as stable electrolyte in proton conducting solid oxide fuel cells” *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 3553–3558.
- FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 162, p. 30 – 40, 2006.

FLORIO, D.Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica* Vol. 50, nº 316, p. 275-290, 2004.

GODINHO M.J. et al. Ionic conductivity of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_{10.7}$ polycrystalline ceramics obtained by the polymeric precursor route. *Materials Letters* 57 (2003) 2540-2544.

GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$. Dissertação de mestrado. UFPR, 2008.

HOFFMANN, P. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. Massachusetts: The MIT Press, 2001.

HRENECHEN, J.M. Síntese, caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido a base de cerato de bário dopado com gadolínio. Curitiba, Programa de Pós-graduação em engenharia e ciência dos materiais - UFPR, 2011. Dissertação de mestrado.

HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.

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

IRSHAD M. et al. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance. *Applied Sciences*, 2016, 6(3): 75

ISHIHARA, TATSUMI. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. 10.1007/978-0-387-77708-5, 2009.

JUNIOR, T. K. Obtenção de compósitos com condutividade mista eletrônica-protônica para cátodos de células a combustível. Ponta Grossa, Programa de PósGraduação em Engenharia e ciência de materiais - UEPG, 2017. Dissertação de mestrado.

KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6 (1996) 5-12.

KAKIHANA, M.; YASHIMURA, M.; "Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxide Prepared by Polymer Complex Method" *Bull. Chem. Soc. Japan*, 72 (1999) 1427-1443.

KENDRICK, E.; KENDRICK, J.; S KNIGHT, K.; ISLAM, M.; SLATER, P. Cooperative mechanisms of fast-ion conduction in gallium-based oxides with tetrahedral moieties. *Nature materials*. 6 (2007). 871-5. 10.1038/nmat2039.

KILNER, J.; BURRIEL, M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Mater. Res.* 2014, 44,365–393.

KREUER K.D., Proton-conducting oxides, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.

KREUER, K.D. et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics.* 145 (2011) 295–306.

LEAL, S.H.B.S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. Tese (Doutorado em ciências na área Química Inorgânica). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

LORENZO M. et al. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4370–4387.

MACDONALD, D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51, n. 8-9, p. 1376–1388, 2006.

MEDVEDEV, D.A. et al. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes” *Progress in Materials Science* 75: (2016) 38–79.

MINH, N.Q. Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 3, p. 563 88, 1993.

MME (Brasil); Núcleo de estudos estratégicos de energia. *Energia no Mundo: Matrizes energéticas, matrizes elétricas e indicadores*. Brasília, 2017.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and Concrete Composites*. v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.

MUCCILLO, E. N. S. et al. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. *Cerâmica*, 51 (2005) 157-162.

NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S.. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. *Cerâmica*, São Paulo, v. 55, n. 333, p. 46-52, Mar. 2009 .

O’ AYRE, R.P. et al. *Fuel Cell Fundamentals*. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

ORMEROD, R. M Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* V.32, p. 17-28, 2003.

PECHINI, M.P., U.S. Patent. No 3, 330 (1967) 697.

HEMPELMANN, R. *Physica B Condens. Matter*, 226 (1–3) (1996), pp. 72-77

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C.. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. *Rev. IBRACON Estrut. Mater.*, São Paulo , v. 8, n. 4, p. 529-546, Aug. 2015 .

SHI, Y. et al. Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models. *Journal of the Electrochemical Society*, v.155(3), p. B270-B280, 2008.

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

SAWANT, P. et al. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. *Int J Hydrogen Energy* 2012, p. 37-38.

ZAMPIERI, M. Análise teórico-esperimental dos complexos de citratos precursores para a síntese química de compostos do tipo ABO_3 pela rota de Pechini modificada. Dissertação (Mestrado em ciências na área Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

ZAMPIERI, M. et al. Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 37 (2006) 9–17.

ZHOU, X. et al. Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process *J. Power Sources*, 196 (2011), p. 5000-5006.