

Síntese de Condutores Protônicos de Cerato de Estrôncio (SrCeO_3) pelo Método dos Precursores Poliméricos para Uso em Células a Combustíveis

Dayane A. de Castro, Yagly G. dos S. Gomes, Ariadne C. Eduardo, Nara L. de Oliveira, Kellen C. M. Borges, Rosana de F. Gonçalves, Maria R. de C. Santos & Mario G. Junior

O crescente aumento tecnológico traz consigo a necessidade de se produzir novos materiais que atendam tal evolução de maneira sustentável. Nesse sentido, o estudo de perovskitas de cerato de estrôncio SrCeO_3 torna-se de grande relevância, visto que estes materiais possuem propriedade de condução protônica e são bastante utilizadas como eletrólito sólido para células a combustíveis de óxido sólido, as quais são muito importantes para a geração de energia com baixas ou nenhuma emissões de poluentes, por meio de combustíveis renováveis. Logo, o presente trabalho visou sintetizar o SrCeO_3 pelo método do precursor polimérico dopado e não dopado e caracterizá-los estruturalmente.

Palavras-chave: *células a combustível; precursores poliméricos; cerato de estrôncio.*

The increasing technological increase brings with it the need to produce new materials that meet this evolution in a sustainable way. In this sense, the study of SrCeO_3 strontium kerate perovskites is of great relevance, since these materials have proton conduction property and are widely used as solid electrolyte for solid oxide fuel cells, which are very important for low or no pollutant power generation through renewable fuels. Therefore, the present work aimed to synthesize SrCeO_3 by the doped and undoped polymeric precursor method and to characterize them structurally.

Keywords: *fuel cells; polymeric precursors; strontium cerate.*

Introdução

Em meio às preocupações energéticas mundial relacionadas com a poluição dos combustíveis fósseis, as células a combustíveis têm sido consideradas como uma das alternativas tecnológicas por apresentarem potenciais na produção de energia elétrica limpa. Além disso, o uso destas células, utilizando-se combustíveis renováveis como o hidrogênio, pode ajudar a diminuir a dependência dos combustíveis, o que seria uma condição extremamente importante para os dias atuais¹⁻⁴.

Por definição, uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia química em energia elétrica combinando eletroquimicamente um combustível e um oxidante através de um eletrólito sólido posicionado entre dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo, formando o que é denominado de célula unitária⁵. Vários tipos de células de combustíveis estão disponíveis de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, o qual determina sua temperatura de operação. Ex: a célula de combustíveis de membrana de eletrólito polimérico (PEMFC), óxido sólido (SOFC), carboneto fundido (MCFC), ácido fosfórico (PAFC) entre outras⁶.

A capacidade da geração de energia (W) baseadas em células a combustíveis pode variar na gama de vários watts a centenas de watts. Células a combustível de baixa potência podem ser usadas para alimentação ou carregamento de baterias de dispositivos eletrônicos de baixa capacidade, tais como telefones celulares, câmeras digitais e computadores. Instalações de energia, com a capacidade de várias centenas de watts, podem ser usadas para fornecer energia a grandes edifícios residenciais, fazendas, indústrias e outras instalações^{2, 7}. Desta forma, as células a combustíveis são vistas como fontes promissoras na geração de energia, podendo ser utilizada em qualquer ocasião, pois não depende das condições climáticas da região como acontece para outras fontes de energia como a energia eólica e solar.

Nos últimos anos, a célula a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell- SOFC) utilizando cerâmicas sólidas como eletrólito e com temperatura de operação na faixa

de 800 a 1000°C tem sido motivo de muito estudo entre pesquisadores, devido à sua alta eficiência na conversão de energia. Em comparação às outras tecnologias de conversão de energia, a célula a combustível de óxido sólido tem se destacado por possuir as seguintes vantagens: possui uma alta eficiência da conversão de energia; capacidade de co-geração de energia e calor; não utiliza metais preciosos como catalisadores^{1,6}. Além disso, oferece maior flexibilidade quanto aos combustíveis utilizados como por ex., o uso de hidrogênio, metanol, etanol e até o monóxido de carbono^{8,9}.

Com base na carga do íon transportado pelo eletrólito, as células combustíveis de óxido sólido podem ser divididas em duas categorias: os eletrólitos que conduzem ânions como, por exemplo, íons O^{2-} são denominados condutores iônicos. E os eletrólitos que conduzem prótons H^+ são denominados condutores protônicos¹⁰.

Com a preocupação de tornar o processo cada vez menos impactante e sustentável, atualmente, o grande desafio de vários pesquisadores é diminuir a temperatura de operação dessas células para 400 °C a 700 °C, mantendo a sua eficiência. A redução da temperatura de funcionamento destes dispositivos eletroquímicos para a temperatura intermediária pode gerar vantagens significativas, tais como: um tempo de vida útil mais longo para a célula, escolha de materiais mais flexíveis de menor custo e menores custos de fabricação¹¹, permitindo, assim, redução de custo do produto final. Com base nestes argumentos, é desejado o desenvolvimento de eletrólitos sólidos que operem em temperaturas intermediárias, sendo estes uns dos fatores de grande importância para viabilizar economicamente a fabricação dessas células^{1, 3, 12, 13}.

Dentre uma variedade de materiais possíveis para serem utilizados como eletrólitos sólidos, os materiais cerâmicos com a estrutura da perovskita tais como: $BaCeO_3$, $SrCeO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$, estão recebendo cada vez mais atenção por causa de seu desempenho em temperaturas na faixa de 600°C e 800°C com elevada condutividade de prótons. Além disso, esses materiais podem ser dopados com uma variedade de cátions como Y^{3+} , Gd^{3+} , In^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} a fim de melhorar a sua condutividade protônica^{8, 14-17}.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a obtenção do cerato de estrôncio puro e dopado pelo método dos precursores poliméricos para uso em células a combustíveis.

Metodologia

O rota sintética utilizada neste trabalho para a obtenção dos materiais foi o método dos precursores poliméricos, por meio do qual, é obtida uma resina através da reação de esterificação entre um ácido hidroxicarboxílico e um poliálcool em presença de soluções aquosas dos nitratos dos metais de interesse. Para a síntese dos materiais correspondentes SrCeO_3 , $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$, foram obtidas primeiramente as relações estequiométricas para o citrato de cério, citrato de gadolínio e citrato de estrôncio na proporção de 1 mol do metal precursor para 3 mols de ácido cítrico. As relações estequiométricas das massas utilizadas em cada procedimento estão citadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação estequiométrica utilizada na síntese.

Material	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)	Gd ou Yb (g)	Ácido cítrico (g)	Etilenoglicol (g)
SrCeO_3	12,6120g	6,1477	-	33,4876	4,4650
$\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$	12,6120g	6,4713	0,2771	35,2450	4,7000
$\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$	12,6120g	6,4713	0,3012	35,2450	4,7000

Para a síntese do material SrCeO_3 , as massas do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NOAH Technologies Corporation - 99,9%) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (P.A. - A.C.S - 99,5%) e foram pesadas e dissolvidas em 80 mL de água destilada em um béquer de 250 mL sob agitação magnética constante. Após a solubilização, transferiu-se esta solução para um balão volumétrico de 250 mL completando o volume até o menisco. Para a solução do citrato de estrôncio procedeu-se da mesma forma, pesando-se as massas do $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Synth - 99,0%) e do $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ dissolvendo-as em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de água destilada sob agitação magnética constante e em seguida transferida para um balão volumétrico de 250 mL. Em seguida, foi adicionada em um béquer uma alíquota de 50 mL de citrato de cério e 50 mL

de citrato de estrôncio, neste meio reacional foi adicionado $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (Synth - 99,5 %) na proporção de 60-40% em relação ao $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ de cada citrato. A mistura reacional foi aquecida até 85 °C em uma chapa aquecedora sob agitação magnética constante durante 40 minutos.

Após este tempo, a resina polimérica resultante foi pré-calcinada com duas rampas de aquecimento a primeira passando por um aquecimento de 100 °C durante 30 minutos e, em seguida, submetida a um aquecimento de 300 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. O material obtido após este tratamento térmico é denominado de “puff”, rico em matéria orgânica. Após ser macerado em almofariz de ágata para promover a desaglomeração, o pó obtido foi calcinado a 850 °C, 950 °C e 980 °C por duas horas para promover eliminação da matéria orgânica e obtenção da fase desejada.

Para preparação do material $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$, a massa do Gd_2O_3 (Aldrich - 99,9%) foi calculada para a inserção de 5% de dopante em relação aos átomos de cério. A preparação do citrato de gadolínio procedeu-se da seguinte forma: Primeiramente, foi necessário fazer a abertura do Gd_2O_3 para formar $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ o qual é solúvel em água. Para a abertura do gadolínio, utilizou-se 1,5 mL de HNO_3 para a massa pesada de Gd_2O_3 , utilizando-se um béquer de 10 mL, a solução foi aquecida a 50 °C por 15 minutos sob agitação magnética constante. A massa de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ pesada foi adicionada em 8 mL de água destilada sob agitação magnética e, em seguida, adicionou-se a solução de gadolínio totalmente límpida. O volume total de solução de citrato de gadolínio preparada foi de 15 mL.

A preparação da resina polimérica consistiu na adição de três alíquotas sendo 50 mL para o citrato de cério, 50 mL de citrato de estrôncio e 3 mL de citrato de gadolínio, o volume de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ foi de 60-40% da massa de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ adicionado nas soluções dos citratos. Em seguida, esta solução foi aquecida a 85 °C por 40 minutos. A resina obtida passou por tratamento térmico de 100 °C por 30 minutos e 300°C por 2 horas ao término deste tratamento o “puff” obtido foi calcinado por 950 °C por 2 horas.

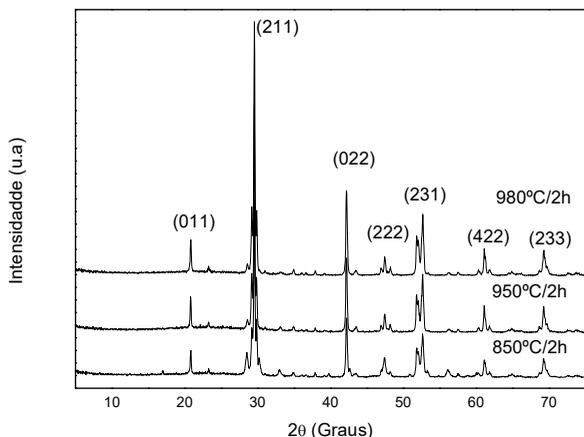
Para a preparação do material dopado com itérbio $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$, procedeu-se da mesma forma como

descrito acima para o material dopado com gadolínio.

Em uma etapa final, todos os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IR), energia dispersiva de raios X (EDX) e também foram calculados os tamanhos médios de cristalito por meio da equação de Scherrer.

Resultados e Discussão

A síntese dos materiais foi feita utilizando-se o método dos precursores poliméricos. O acompanhamento da formação de fase a partir do tratamento térmico em temperatura acima de 850 °C por 2 h para o cerato de estrôncio foi realizado por difração de raios X (DRX) e está



mostrado na Figura 1.

Figura 1. Análise de DRX para SrCeO₃ a diferentes temperaturas de calcinação e tempo 850 °C/ 2h, 950 °C/ 2h, 980 °C/2h.

Os picos característicos de cada fase estão relacionados com a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X que incide na amostra, d é a distância interplanar e θ é ângulo de difração.

Comparando os resultados obtidos com dados correspondentes à ficha cristalográfica (Nº. 01-074-8250) do arquivo ICDD, o material preparado neste trabalho (SrCeO₃) possui estrutura perovskita e pertence ao sistema cristalino ortorrômbico com parâmetros de rede de 8,5389 Å, 5,9798 Å e 6,12224 Å para a, b e c, respectivamente, e uma densidade teórica de 5,859 g/cm³ (referente à ficha cristalográfica).

As análises das difrações de raios X para as três temperaturas mostraram que os principais picos referentes à estrutura perovskita para cerato de estrôncio aparecem na temperatura de calcinação a 850 °C, porém com indícios de fases deletérias que não foram identificadas. Aumentando-se a temperatura de calcinação até 980 °C, observa-se que há uma maior cristalinidade do material a essa temperatura. Acredita-se que com um tratamento térmico em temperaturas pouco acima das testadas a fase pura de cerato de estrôncio será obtida. Devido à limitação da temperatura do forno, que é de 1000 °C, não se realizou tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 980 °C.

Uma das aplicações do material proposto nesse trabalho é como condutor protônico, o qual é de grande interesse do grupo de pesquisa envolvido nesse trabalho. Desta forma, a adição de dopantes podem aumentar a condutividade protônica e também contribuir para uma diminuição da temperatura de formação de fase, e assim foram escolhidos 2 dopantes para o desenvolvimento do trabalho. Os dopantes escolhidos são metais de terras raras, essa escolha é baseada na similaridade desses dopantes com os íons de cério.

Os resultados de difração de raios X expostos na Figura 2 mostram que o dopante itérbio possui uma maior cristalinidade quando comparados com difratograma do material dopado com gadolínio na mesma temperatura de síntese a 950 °C. Obtendo-se a mesma fase perovskita para os materiais dopados e não dopado.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado referente às amostras obtidas com temperatura de calcinação 950 °C/2h para os três materiais. Os cálculos foram determinados de acordo com os dados da difração de raios X e pela equação de Scherrer mostrada na equação 2, utilizando-se como base a largura à meia altura dos picos de difração de

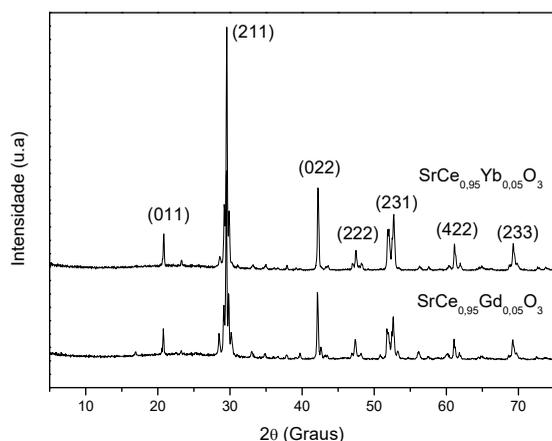


Figura 2: Análise de XRD para $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$ e $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$ calcinados a $950\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$.

maior intensidade. A amostra de padrão de silício (Si) foi utilizada na equação como padrão interno.

$$tc = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta_M^2 - \beta_S^2}) \cos \theta} \quad (2)$$

Em que, t é o tamanho médio dos cristais, β_M e β_S a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra teste e do padrão respectivamente e λ o comprimento de onda do feixe de raios X do equipamento ($1,5406\text{ \AA}$) e $0,9$ é um fator geométrico do material.

O tamanho médio de cristalito em nanômetros foi calculado, aplicando a equação de Scherrer nos picos referentes ao índice de Miller (211), os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o cerato de estrôncio com e sem dopagem.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
SrCeO_3	82,456
$\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$	60,025
$\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$	54,721

Dos valores de Tamanho médio dos cristalitos obtidos verificou-se que com a adição do dopante promoveu

alteração no tamanho médio de cristalito. Essa diminuição de tamanho de cristalito ocorre, provavelmente, através de tensões geradas entre os átomos pela substituição de átomos de cério pelos dopantes de gadolínio e itérbio. Essa diferença pode estar relacionada com os tamanhos dos raios dos elementos, gerando distorções na rede cristalina.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi usada neste trabalho para avaliar as presenças de bandas vibracionais associadas à ligação metal-oxigênio (M-O), os átomos de interesse estão coordenados com átomos de oxigênio ocupando o centro do octaédrico na estrutura. Uma forma de prever as bandas referentes à ligação entre as espécies é o uso da equação 3:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{(2 * \pi * c)} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Em que $\bar{\nu}$ é frequência em cm^{-1} , c é a velocidade da luz ($3 \times 10^{10}\text{ cm/s}$), K é a constante de força em dinas/s e μ e as massas reduzidas dos dois átomos unidos. As frequências de deformação correspondentes às ligações Cério-Oxigênio, Gadolínio-Oxigênio, Itérbio-Oxigênio e Estrôncio-Oxigênio foram calculadas com os respectivos valores são $768,78\text{ cm}^{-1}$, $765,06\text{ cm}^{-1}$, $759,84\text{ cm}^{-1}$ e $792,24\text{ cm}^{-1}$. Também realizaram-se os cálculos referentes às ligações metal-metal para os átomos de estrôncio, obtendo-se o seguinte valor $440,09\text{ cm}^{-1}$.

Os resultados da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostram bandas com valores de $636,7\text{ cm}^{-1}$, $670,4\text{ cm}^{-1}$, $672,6\text{ cm}^{-1}$ para as figuras 7, 8 e 9, respectivamente, para a ligação M-O dos íons metálicos Ce, Gd e Yb. Segundo Paul Inge Dahl et al.¹⁷, Yuanming Lai et al.¹⁸ e S. Cilzauskaite et al.¹⁹, as bandas referentes às ligações metal-oxigênio aparecem na faixa de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Desta forma, os espectros de infravermelho obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura.

Também é possível observar que todos os espectros de infravermelho possuem uma banda larga e intensa que absorve na região de $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$, essas bandas podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H que pode ser relacionada à presença de moléculas de água

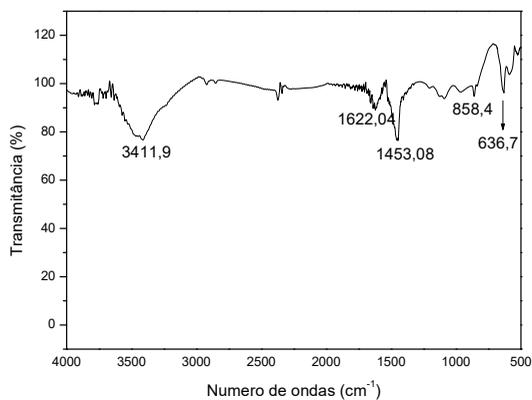


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho para o SrCeO_3 .

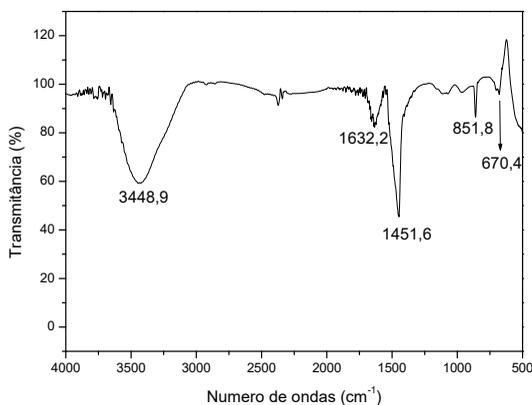


Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho para o $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$.

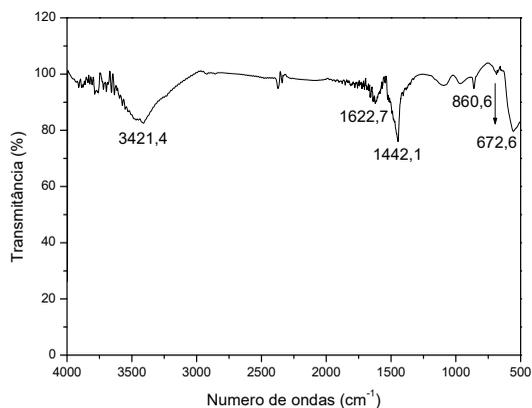


Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho para o $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$.

na amostra, confirmadas com a presença de vibração nas faixas de 1620 a 1630 cm^{-1} . O espectro ainda apresenta absorções na região da faixa de 1440 a 1450 cm^{-1} e de 850 a 860 cm^{-1} atribuídas à presença de carbonatos (CO_3^{2-})²⁰.

Nos estudos com materiais avançados, a dopagem é um método de obtenção de solução sólida, ou seja, a intenção é que o dopante substitua um cátion na rede do material desejado sem transformá-la em outra rede (fase). Numa solução sólida, a difração de raios X mostrará um difratograma como uma fase pura, e assim, a inserção do dopante não será observada pela técnica de DRX. Um indício que houve dopagem no DRX é pequenos deslocamentos dos picos de difração, porém, o tipo e quantidade do dopante não são identificados. Desta forma, a técnica de Energia Dispersiva de Raios X colabora para a identificação e uma análise semi-quantitativa dos elementos (análise elementar).

Após a síntese e caracterização da fase do cerato de estrôncio puro e dopado pelo método dos precursores poliméricos, realizou-se a análise qualitativa de identificação dos elementos presentes na amostra, principalmente para identificação do dopante. A energia dispersiva de raios X é uma técnica analítica não destrutiva, que permite obter uma análise tanto quantitativa como qualitativa referente aos elementos presentes em uma amostra. Neste trabalho, a técnica de EDX foi utilizada para caracterizar o desenvolvimento da reação referente à presença dos elementos que formam a estrutura e também para caracterizar a presença dos íons dopantes nas amostras. De acordo com EDX, os átomos de cério e estrôncio foram caracterizados presentes na amostra de SrCeO_3 e para as amostras $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$ e $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$, foram identificados tanto os elementos de cério e estrôncio como a presença dos elementos dopantes, porém os espectros de EDX não serão mostrados nesse trabalho.

Conclusão

O método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente na a síntese do cerato de estrôncio dopado e não dopado contendo partículas nanométricas como observado pelo cálculo do tamanho médio dos cristalitos.

A fase obtida foi a fase perovskita pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico, observando-se que a adição de dopante modifica as propriedades estruturais não alterando significativamente a estrutura perovskita formada. Os materiais foram formados na escala nanométrica, a qual mostra-se adequada para produção de eletrólitos sólidos para uso em células a combustíveis.

Referências

1. Taizhi, J.; Yajie, L.; Zhenhua, W.; Wang S.; Jinshuo Q.; Kening, S. An improved direct current sintering technique for proton conductor BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}: The effect of direct current on sintering process. *Journal of Power Sources*, v.248, p.70-76, **2014**. [CrossRef]
2. Medvedev, D. A.; Murashkina, A.; Pikalova, E.; Demin, A.; Podias, A.; P. Tsiakaras, P. BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*, v. 60, p. 72–129, **2014**. [CrossRef]
3. Lei, Z.; Rong, L.; Peter, I. C.; Shanwen, T. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell based on doped ceria electrolyte by one-step sintering at 800°C. *Solid State Ionics*, v. 203, p. 47-51, **2011**. [CrossRef]
4. Ben H. R.; Mingfei, L.; Meilin, L. A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 37, p.1834-8348, **2012**. [CrossRef]
5. Nguyen, Q. M.; Review: Solid Oxide Fuel Cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*, v.174, p.271-277, **2004**. [CrossRef]
6. Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: Materiais, Componentes e Configurações. *Quim. Nova*, v. 30, n. 1, p.189-197, **2007**. [CrossRef]
7. Fergus, J. W.; Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. v. 162, p. 30-40, **2006**. [CrossRef]
8. Venkatasubramanian, A.; Gopalan, P.; Prasanna, T.R.S. Synthesis and characterization of electrolytes based on BaO-CeO₂-GdO_{1.5} System for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35 p. 4597-4605, **2010**. [CrossRef]
9. Yanga, K.; Wanga, J. X.; Xuea, Y. J.; Wanga, M.S.; Hea, C. R.; Wang, Q.; Miao, H.; Wanga, W. G. Synthesis, Sintering behavior and electrical properties of Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} and Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-δ} proton conductors. *Ceramics International*, v. 40, p. 15073-15081, **2014**. [CrossRef]
10. Menezes, R. R.; Souto, P. M.; Kiminami, R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part II: Sintering of ZnO-CuO varistors, ferrite and porcelain bodies. *Cerâmica*, v. 53, p.108-115, **2007**. [CrossRef]
11. Wang, W. B.; Liu, J.W.; Li, Y.D.; Wang, H.T.; Zhang, F.; Ma, G.L. Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO₃ ceramics at intermediate temperature. *Solid State Ionics*, v. 181, p. 667-671, **2010**. [CrossRef]
12. Park, YK.; Lee, TH.; Kim, JT.; Lee, N.; Seo, Y.; Song, SJ.; Park, JW. Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 585, p. 103-110, **2014**. [CrossRef]
13. Gao, Z.; Kennouche, D.; Barnett, S. A. Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes. *Journal of Power Sources*, v.260, p. 259-263, **2014**. [CrossRef]
14. Zakowsky, N.; Williamson, S.; Irvine, J. T. S. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for Fuel Cells and other applications. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 3019 – 3026, **2005**. [CrossRef]
15. Tong, J.; Clark, D.; Bernau, L.; Subramaniyan, A.; O'hayre, R. Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method. *Solid State Ionics*, v. 181, p. 1486-1498, **2010**. [CrossRef]
16. Nascimento, H.B.B.C.; Godinho, M.J.; Kiminami, R. H.G.A. Investigation of the influence of doping on the proton conductors of barium cerate. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, p. 1271-1279, **2017**. [CrossRef]
17. Dahl, P. I.; Haugrud, R.; Lein, H. L.; Grande, T.; Norby, T.; Einarsrud, MA. Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 4461-4471, **2007**. [CrossRef]
18. Lai, Y.; Liang, X.; Yin, G.; Yang, S.; Wang, J.; Zhu, H.; Yu, H. Infrared spectra of iron phosphate glasses with gadolinium oxide. *Journal of Molecular Structure*, v. 1004, p.188-192, **2011**. [CrossRef]
19. Cizauskaite, S.; Johnsen, S.; Jørgensen, J.E.; Kareiva, A. Sol-gel preparation and characterization of non-substituted and Sr-substituted gadolinium cobaltates. *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, p. 469-473, **2011**. [CrossRef]
20. Pavia, D.L.; Lampman, G. M.; KRIZ, G. S.; Yvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. São Paulo: Cengage Learning, **2012**.

Dayane A. de Castro¹, Yagly G. dos S. Gomes^{1*}, Ariadne C. Eduardo², Nara L. de Oliveira¹, Kellen C. M. Borges², Rosana de F. Gonçalves¹, Maria R. de C. Santos¹ & Mario G. Junior¹

¹ UFG-Universidade Federal de Catalão, Unidade Acadêmica Especial: Instituto de Química, Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais (LMN), CEP 75.704-020, Catalão, GO, Brasil

² UFG-Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física- RC, CEP 75.704-020, Catalão, GO, Brasil

* E-mail: yaglygrasielle26@hotmail.com