

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SELEÇÃO DE ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO CERÂMICO  
VISANDO OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO ELETRÓLITO SÓLIDO  
 $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Leonardo Pacheco Wendler

São Carlos-SP  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SELEÇÃO DE ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO CERÂMICO  
VISANDO OTIMIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO ELETRÓLITO SÓLIDO  
 $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Leonardo Pacheco Wendler

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza  
Agência Financiadora: CNPq – Processo 140451/2014-5

São Carlos-SP  
2018



## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Myro e Liziane, e meus irmãos Larissa, Luciano e Letícia.

Lar é onde o coração está.

vitae do candidato

Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais (Área de concentração: Materiais  
Cerâmicos) pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2014)

Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2011)



*"O amor é eterno - a sua manifestação pode modificar-se, mas nunca a sua essência... através do amor vemos as coisas com mais tranquilidade, e somente com essa tranquilidade um trabalho pode ser bem-sucedido."*

*(Vincent van Gogh)*





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Leonardo Pacheco Wendler, realizada em 12/11/2018:

---

Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar

---

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto  
UEPG

---

Prof. Dr. Cesar Renato Foschini  
UNESP



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, os maiores apoiadores da minha caminhada, e refúgio nos momentos de dificuldade. Não conseguiria sem vocês.

À professora Dulcina, orientadora deste trabalho, por todo o incentivo, paciência, amizade, e por ser a grande mentora desta tese, com seus valiosos conselhos e ideias durante estes anos em que trabalhamos juntos. Agradeço pela oportunidade de aprender e crescer profissionalmente e pessoalmente com a senhora, foi uma grande honra.

A todos os professores que participaram da minha formação, desde os tempos de escola, pelo incentivo e conhecimento compartilhado.

Aos amigos do LaPCEC, pelo companheirismo, momentos de descontração, apoio nas dificuldades e pela troca de experiências durante todos estes anos; vou sentir saudade de tomar café com vocês. Um agradecimento especial pra Kethlinn, pela grande parceria, seja de viagem quando ia para casa, ou pela disponibilidade nos momentos em que precisei. E ao pessoal da UFSCar e do DEMa, aos que vinham tomar café no laboratório, ao pessoal dos churrascos do corredor, aos que viajavam junto para Ponta Grossa, e a todos que contribuíram de alguma forma. Agradeço pela parceria e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM–UFSCar, e a todos os funcionários, técnicos e colaboradores do DEMa–UFSCar, pela colaboração. Ao LCE, pela infraestrutura utilizada na caracterização das amostras deste trabalho. E à Josiane do LIEC pelos ensaios realizados lá.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, financiador deste trabalho pelo processo 140451/2014-5). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

E principalmente a Deus, obrigado pelo dom da vida, por ser a minha fonte de inspiração, por ser refúgio nas dificuldades, e por ouvir as minhas orações, dando força para encarar os desafios do caminho.



## RESUMO

Nesta tese foi investigada a obtenção do eletrólito sólido condutor protônico Zirconato de Bário dopado com 20% atômico de Ítrio,  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , via processamento cerâmico convencional. A grande objeção a este eletrólito é sua refratariedade, que limita a densificação e também o crescimento de grão em temperaturas inferiores a  $1700^\circ\text{C}$ . Foi investigada também a influência de aditivos de sinterização no desenvolvimento microestrutural e da fase de interesse. A literatura mostra-se falha nesta área, visto que não existe consenso nos mecanismos de atuação dos aditivos de sinterização, e na maioria das vezes, não são aplicados os fundamentos de processamento cerâmico. Nesta tese, óxido de alumínio, óxido de zinco e cuprato de ítrio e bário foram investigados como aditivos, sendo este último não reportado na literatura. Composição livre de aditivo também foi preparada para comparação. Amostras com densificação maior que 97% após sinterização a  $1600^\circ\text{C}$  foram obtidas sem aditivos de sinterização e com tamanho médio de grão de  $1,40\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos nesta tese mostram que a real necessidade do uso de aditivos de sinterização é inibir a formação de fase cristalina secundária rica em ítrio que permanece em contorno de grão inibindo o crescimento de grão e limitando a condutividade elétrica. A adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favoreceu a formação da fase secundária limitando severamente o crescimento de grão. A adição de  $\text{ZnO}$  minimizou a formação da fase secundária, e promoveu o surgimento de uma fase líquida que favoreceu a densificação a  $1300^\circ\text{C}$ ; mas efetivo crescimento de grão ocorreu na sinterização a  $1600^\circ\text{C}$ , atingindo tamanho médio de  $2,70\mu\text{m}$ . Contudo, a presença da fase líquida gerou contorno de grão bloqueante ao movimento protônico. Cuprato de bário e ítrio (YBC) teve um excelente desempenho como aditivo de sinterização pois viabilizou a obtenção de amostras com densificação superior a 95% após sinterização a  $1300^\circ\text{C}$  e livre da fase secundária rica em ítrio. O melhor desempenho elétrico foi obtido para amostra sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$ , com tamanho médio de grão de  $2,40\mu\text{m}$ , contorno de grão não bloqueante ao movimento protônico e condutividade protônica total de  $9,0 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$  que significa cerca de 20% maior que a amostra sem aditivo.

**Palavras-chave:** BZY20; Condutor protônico; CaCOS; Aditivos de sinterização



## ABSTRACT

**SINTERING AIDS SELECTION AND CERAMIC PROCESSING FOR  
MICROSTRUCTURAL OPTIMIZATION OF BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> SOLID ELECTROLYTES**

In this thesis, we investigated the production of Yttrium-doped Barium Zirconate proton-conducting electrolytes with 20 at.% of Yttrium (BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>) via solid state reaction. The great challenge presented by this material is its refractory nature, which limits densification as well as grain growth at temperatures below 1700°C. The influence of sintering additives on the microstructural development and on the formation of desired phase were also investigated. The literature is lacking on this subject, since there is no consensus concerning the mechanisms of action of sintering additives, and most times, ceramic processing fundamentals are not taken in to consideration. In this thesis Aluminum oxide, Zinc oxide and Yttrium-Barium cuprate were selected as additives, being that the latter has not yet been reported in the literature. Compositions without additives were also prepared for comparison purposes. Samples with densification greater than 97% after sintering at 1600°C were obtained even without sintering additives and with a mean grain size of 1.40 μm. The results obtained in this thesis show that the real purpose of using certain sintering additives is to affect the formation of yttrium-rich secondary crystalline phase, which remains in grain boundary, hinders grain growth, and damages electrical conductivity. The addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favored the formation of the secondary phase, limiting grain growth severely. The addition of ZnO minimized the formation of the secondary phase and promoted liquid phase formation, which in turn favored densification from as early as 1300°C, but effective grain growth occurred only at 1600°C, reaching an average grain size of 2.70 μm. However, the presence of liquid phase lead to grain boundaries with a blocking effect on protonic movement. Yttrium-Barium cuprate (YBC) worked effectively as sintering additive, leading to samples with densification higher than 95% after sintering at 1300°C and free of the yttrium-rich secondary phase. The best electrical performance was obtained with samples sintered at 1600°C, with a mean grain size of 2.40 μm, non-blocking grain boundary, and total proton conductivity of 9.0x10<sup>-3</sup>S.cm<sup>-1</sup> at 500°C, which is about 20% higher than samples without additives.

**Keywords:** BZY20, Protonic conductor; SOFC; Sintering aids



## PUBLICAÇÕES

WENDLER, L. P.; SOUZA, D. M. P. F. Synthesis and characterization of yttrium-doped barium zirconate with different sintering aids. In: **XIV Brazilian MRS Meeting**. Resumo. Rio de Janeiro-RJ, 2015.

WENDLER, L. P.; MORELLI, M. R.; SOUZA, D. M. P. F. Zn, Al and Y-Ba-Cu Oxides Solid Solutions as Sintering Aids in  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ . In: **18<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE PROTONIC CONDUCTORS**. Resumo. Oslo-Noruega, 2016.

WENDLER, L. P.; VILLAS BOAS, L. A.; MORELLI, M. R.; SOUZA, D. M. P. F. Obtenção de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$  por reação de estado sólido assistida pela presença de aditivos de sinterização. In: **61º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**. Resumo. Gramado-RS, 2017.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	3
<b>2.1.1 Condutividade Elétrica e Espectroscopia de Impedância .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2 Estrutura Perovskita.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.3 Sinterização de Corpos Cerâmicos.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.4 Microestrutura e Ataques Superficiais dos Materiais Cerâmicos .....</b>	<b>11</b>
2.1.4.1 Ataque Térmico de Materiais Cerâmicos.....	12
<b>2.1.5 Discordâncias e "Etch-pits" em Materiais Cerâmicos .....</b>	<b>14</b>
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	15
2.3 ZIRCONATO DE BÁRIO.....	20
2.4 CONDUTORES PROTÔNICOS BASEADOS EM ZIRCONATO DE BÁRIO.....	21
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS .....	31
3.2 SÍNTESE DO CUPRATO DE BÁRIO E ÍTRIO - YBC.....	34
3.3 CONFORMAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	34
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS .....	35
<b>3.4.1 Densidade .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4.2 Difração de Raios X.....</b>	<b>36</b>
<b>3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>37</b>
3.4.3.1 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	38
<b>3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho .....</b>	<b>38</b>

3.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTABILIDADE ESTRUTURAL EM ATMOSFERA RICA EM VAPOR DE ÁGUA .....	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
4.1	EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM, TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FASE PEROVSKITA E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	41
<b>4.1.1</b>	<b>Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20 .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Composições com Aditivos de Sinterização .....</b>	<b>50</b>
4.1.2.1	Composição Aditivada com Óxido de Alumínio.....	51
4.1.2.2	Composição Aditivada com Óxido de Alumínio + Óxido de Zinco .....	54
4.1.2.3	Composição Aditivada com Óxido de Zinco.....	58
4.1.2.4	Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC .....	64
4.2	EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM, DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E DOS ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL.....	74
<b>4.2.1</b>	<b>Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20 .....</b>	<b>74</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Composições com Aditivos de Sinterização .....</b>	<b>87</b>
4.2.2.1	Composição Aditivada com Óxido de Alumínio.....	87
4.2.2.2	Composição Aditivada com Óxido de Alumínio + Óxido de Zinco .....	89
4.2.2.3	Composição Aditivada com Óxido de Zinco.....	95
4.2.2.4	Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC .....	101
4.3	EFEITO DOS ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PROTÔNICA DOS ELETRÓLITOS DE BZY20.....	109
<b>4.3.1</b>	<b>Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20 .....</b>	<b>111</b>
4.3.1.1	Efeito da Atmosfera de Medida na Condutividade .....	111
<b>4.3.2</b>	<b>Composições com Aditivos de Sinterização .....</b>	<b>115</b>
4.3.2.1	Composição Aditivada com Óxido de Zinco.....	116
4.3.2.2	Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC .....	120
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>133</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>135</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Movimentação e incorporação de prótons na estrutura do zirconato de bário dopado com ítrio. Adaptado de [8].	5
Figura 2.2. Esquema de um (a) espectro de impedância idealizado, e (b) circuito equivalente associado [12].	6
Figura 2.3. Estrutura cristalina da perovskita, $\text{CaTiO}_3$ [1].	8
Figura 2.4. Relação entre os cátions A e B em perovskitas do tipo $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ , e as diferentes simetrias que podem ocorrer na estrutura cristalina. Adaptado de [5].	9
Figura 2.5. Representação esquemática dos dois processos de sinterização: (a) com presença de fase líquida, e (b) no estado sólido [4].	11
Figura 2.6. Esquema da região de contorno de grão de uma superfície polida (a) antes, e (b) depois do ataque térmico (as energias superficiais das superfícies e do contorno de grão antes do ataque estão indicadas). Adaptado de [35].	13
Figura 2.7. "Etch-pits" em uma amostra cerâmica de óxido de cobalto, com composição $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . Adaptado de [42].	15
Figura 2.8. Esquema de funcionamento de $\text{CaCO}_3$ (a) condutora de oxigênio, e (b) protônica. Adaptado de [54].	17
Figura 2.9. Condutividade elétrica de eletrólitos condutores de oxigênio selecionados [57].	18
Figura 2.10. Condutividade elétrica de eletrólitos condutores protônicos selecionados [57].	19
Figura 2.11. Diagrama de fases do sistema $\text{BaO-ZrO}_2$ . Adaptado de [67].	21
Figura 2.12. Micrografias encontradas na literatura para eletrólitos baseados em zirconato de bário dopado com ítrio: (a) sem aditivo $1670^\circ\text{C}$ [82], (b) Zn $1300^\circ\text{C}$ [93], (c) Ni $1500^\circ\text{C}$ [99], (d) Co $1450^\circ\text{C}$ [102], (e) sem aditivo $1600^\circ\text{C}$ [104], e (f) Zn $1500^\circ\text{C}$ [106] (Imagens adaptadas).	27
Figura 3.1. Esquema do programa de calcinação empregado na síntese dos pós cerâmicos.	32
Figura 3.2. Esquema do programa de sinterização utilizados para todas as composições.	35
Figura 3.3. Esquema do sistema de medida utilizado para obtenção da condutividade protônica das amostras de BZY20.	40
Figura 4.1. Morfologia do pó calcinado a $1100^\circ\text{C}$ moído em etapas de 10h.	41

Figura 4.2. Morfologia do pó calcinado a 1100°C moído em etapas de 24h.....	42
Figura 4.3. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra calcinada a 1100°C e moída em etapas de 10h. ....	42
Figura 4.4. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra calcinada a 1100°C e moída em etapas de 24h. ....	43
Figura 4.5. Difratoograma de raios X do pó BZY20, com moagens de 10 h, calcinado a 1100°C.....	44
Figura 4.6. Difratoograma de raios X do pó BZY20, com moagens de 24h, calcinado a 1100°C.....	45
Figura 4.7. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 10h) recém sinterizadas a 1500°C e 1600°C. ....	46
Figura 4.8. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 10h) sinterizadas a 1500°C e 1600°C, após o processo de degradação em condição ambiente. ....	47
Figura 4.9. Espectroscopia no infravermelho (método DRIFTS) da amostra BZY20 10h sinterizada a 1600°C, degradada.....	48
Figura 4.10. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 24h) sinterizadas a 1500°C e 1600°C. ....	49
Figura 4.11. Densidade das amostras BZY20 24h sinterizadas a 1500°C e 1600°C.	50
Figura 4.12. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYA com moagens de 10h, calcinado a 1100°C.....	52
Figura 4.13. Difratoogramas de raios X das amostras BZYA sinterizadas a 1400°C, 1500°C e 1600°C. ....	53
Figura 4.14. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYAZn com moagem de 10h, calcinado a 1100°C.....	55
Figura 4.15. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYAZn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.....	55
Figura 4.16. Difratoograma de raios X das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas entre 1300°C e 1600°C. ....	56
Figura 4.17. Difratoograma de raios X das amostras BZYAZn 24h, sinterizadas a 1500°C e 1600°C. ....	57
Figura 4.18. Densidade das amostras da composição BZYAZn.....	58
Figura 4.19. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYZn com moagem de 10h, calcinado a 1100°C.....	59

Figura 4.20. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYZn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C. ....	59
Figura 4.21. Difratoograma de raios X do pó da composição BZY5Zn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C. ....	60
Figura 4.22. Difratoogramas de raios X das amostras BZYZn sinterizadas a 1500°C e 1600°C. ....	61
Figura 4.23. Difratoogramas de raios X das amostras BZY5Zn sinterizadas entre 1300°C e 1600°C. ....	62
Figura 4.24. Densidade das amostras contendo óxido de zinco. ....	63
Figura 4.25. Difratoograma de raios X do aditivo YBC calcinado a 850°C, mostrando a separação em duas fases, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . ....	65
Figura 4.26. Difratoograma de raios X do pó da composição BZY2,5YBC com moagem de 24h, calcinado a 1100°C. ....	66
Figura 4.27. Difratoograma de raios X do pó da composição BZY5YBC com moagem de 24h, calcinado a 1100°C. ....	67
Figura 4.28. Difratoogramas de raios X das amostras BZY2,5YBC sinterizadas a 1300°C, 1400°C e 1600°C. ....	69
Figura 4.29. Difratoogramas de raios X das amostras BZY5YBC sinterizadas entre 1200°C e 1600°C. ....	70
Figura 4.30. Difratoogramas de raios X da composição BZY5YBC sinterizada entre 1200°C e 1600°C, na faixa de $2\theta$ entre 40° e 60°. ....	71
Figura 4.31. Densidade das amostras contendo o aditivo de sinterização YBC. ....	71
Figura 4.32. Superfície de fratura da amostra BZY20 24h sinterizada 1600°C. ....	75
Figura 4.33. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, sem ataque térmico. ....	76
Figura 4.34. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1300°C. ....	77
Figura 4.35. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1300°C. ....	78
Figura 4.36. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1400°C. ....	79
Figura 4.37. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1400°C. ....	80

Figura 4.38. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1500°C. ....	81
Figura 4.39. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, antes e depois do ataque térmico a 1500°C, mostrando a fase “ <i>yttria-like</i> ”.....	82
Figura 4.40. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1500°C.....	82
Figura 4.41. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 24h, sinterizada a 1500°C, antes e depois do ataque térmico a 1400°C, mostrando a fase “ <i>yttria-like</i> ”.....	83
Figura 4.42. Modelo proposto para formação da fase secundária no BZY20.....	85
Figura 4.43. “ <i>Etch-pits</i> ” em uma amostra cerâmica de óxido de cobalto com composição $Co_{1-x}O$ . Adaptado de [42].....	87
Figura 4.44. Superfície de fratura da amostra BZYA sinterizada a 1600°C.....	88
Figura 4.45. Superfície polida da amostra BZYA sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1500°C. ....	89
Figura 4.46. Superfícies de fratura das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C.....	90
Figura 4.47. Superfícies de fratura das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C.....	91
Figura 4.48. Superfície polida da amostra BZYAZn-10h, sinterizada 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C. ....	92
Figura 4.49. Superfície de fratura da amostra BZYAZn 24h, sinterizada a 1600°C..	93
Figura 4.50. Superfície polida da amostra BZYAZn 24h, sinterizada a 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C.....	93
Figura 4.51. Difratoograma de raios X da amostra BZYAZn, com moagem de 24h, sinterizada a 1600°C, e também da mesma amostra após ataque térmico a 1500°C, mostrando o surgimento do pico de óxido de ítrio. ....	94
Figura 4.52. Superfícies de fratura das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C.....	96
Figura 4.53. Superfícies de fratura das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C.....	97
Figura 4.54. Superfície polida das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C, atacadas termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização. 99	
Figura 4.55. Superfície polida da amostras BZY20 sinterizada a 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C. ....	100

Figura 4.56. Superfície de fratura das amostras BZY <sub>2,5</sub> YBC sinterizadas a (a) 1400°C, e (b) 1600°C. ....	102
Figura 4.57. Superfícies polida e atacadas termicamente das amostras BZY <sub>2,5</sub> YBC sinterizadas a (a) 1400°C, e (b) 1600°C. ....	103
Figura 4.58. Superfície de fratura das amostras BZY <sub>5</sub> YBC sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C. ....	105
Figura 4.59. Superfície de fratura das amostras BZY <sub>5</sub> YBC sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C. ....	106
Figura 4.60. Superfície polida e atacada da amostra BZY <sub>5</sub> YBC sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1500°C. ....	107
Figura 4.61. Espectros de impedância para a amostra BZY <sub>20</sub> sinterizada a 1600°C, coletados utilizando eletrodos de platina, em atmosfera de argônio úmido. ....	110
Figura 4.62. Condutividade elétrica total da composição BZY <sub>20</sub> , sinterizada a 1600°C, medida em diferentes atmosferas. ....	112
Figura 4.63. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>20</sub> - 1600°C na atmosfera ambiente. ....	113
Figura 4.64. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>20</sub> - 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h). ....	113
Figura 4.65. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>20</sub> - 1600°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h). ....	114
Figura 4.66. Condutividade elétrica total das amostras da composição BZY <sub>5</sub> Zn, sinterizadas a 1400°C e 1600°C, em comparação à amostra sem aditivo BZY <sub>20</sub> sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente. ....	116
Figura 4.67. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>5</sub> Zn, sinterizada a 1500°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h). ....	117
Figura 4.68. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>5</sub> Zn, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h). ....	118
Figura 4.69. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY <sub>5</sub> Zn, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente. ....	119

Figura 4.70. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5Zn, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h). .....	119
Figura 4.71. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1300°C, medida em atmosfera ambiente. ....	120
Figura 4.72. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1300°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h. ....	121
Figura 4.73. Condutividade elétrica do grão, microscópica do contorno de grão, e total, das amostras BZY20 – 1600°C e BZY5YBC – 1300°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).....	122
Figura 4.74. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente. ....	122
Figura 4.75. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h. ....	123
Figura 4.76. Condutividade elétrica total, de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5YBC, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h).....	124
Figura 4.77. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1500°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h. ....	125
Figura 4.78. Condutividade elétrica do grão das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).....	126
Figura 4.79. Condutividade elétrica microscópica do contorno de grão das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).....	126
Figura 4.80. Condutividade elétrica total das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h). .....	127

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Tipos de células a combustível [46,52].....	17
Tabela 2.2. Principais dopantes empregados no zirconato de bário. ....	23
Tabela 2.3. Diferentes rotas de processamento e aditivos de sinterização empregados na síntese do zirconato de bário encontrados na literatura. ....	25
Tabela 2.4. Composições selecionadas da literatura para o zirconato de bário, com respectivos aditivo de sinterização, temperatura de sinterização e densidade relativa obtida. ....	25
Tabela 2.5. Condutividade elétrica protônica de condutores baseados em zirconato de bário, selecionados da literatura.....	26
Tabela 3.1. Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos. ....	33
Tabela 3.2. Composições e denominações dos pós cerâmicos preparados.....	33
Tabela 3.3. Densidade do álcool isopropílico na faixa de temperatura de 18 a 25°C [112]. ....	36
Tabela 4.1. Valores de energia de ativação do grão, microscópica do contorno de grão, e condutividade elétrica total a 500°C para amostras selecionadas, medidas em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h). ....	128



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>BCY</b>	Cerato de Bário dopado com Ítrio
<b>BZ</b>	Zirconato de Bário
<b>BZY20</b>	Zirconato de Bário dopado com Ítrio
<b>C</b>	Capacitância
<b>CaCOS</b>	Célula a Combustível de Óxido Sólido
<b>CPE</b>	Elemento de Fase Constante ( <i>Constant Phase Element</i> )
<b>C<sub>v</sub></b>	Concentração de Portadores de Carga
<b>E<sub>a</sub></b>	Energia de Ativação para Condutividade
<b>H<sup>+</sup></b>	Íon Hidrogênio (próton)
<b>k</b>	Constante de Boltzmann
<b>n</b>	Defasagem do Semicírculo da Impedância do CPE
<b>OH<sup>-</sup></b>	Íon Hidroxila
<b>Q</b>	Pseudo-Capacitância do CPE
<b>q<sub>v</sub></b>	Carga do Portador de Carga
<b>R</b>	Resistência Elétrica
<b>T</b>	Temperatura
<b>Z</b>	Impedância
<b>Z<sup>*</sup><sub>CPE</sub></b>	Impedância do CPE
<b>ZEI</b>	Zircônia Estabilizada com Ítria
<b>μ<sub>v</sub></b>	Mobilidade dos Portadores de Carga
<b>σ</b>	Condutividade Elétrica
<b>σ<sub>0</sub></b>	Fator Pré-Exponencial da Condutividade Elétrica
<b>σ<sup>micro</sup></b>	Condutividade Microscópica do Contorno de Grão
<b>ω</b>	Frequência



# 1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial, com conseqüente aumento do consumo de energia, e o impacto do uso de combustíveis fósseis no aquecimento global, têm exigido uma maior participação de fontes alternativas de produção de energia na matriz energética mundial. Acordos climáticos a nível internacional contemplam, entre vários pontos, a utilização de energias renováveis, a captura de CO<sub>2</sub> da atmosfera, e a redução das emissões de CO<sub>2</sub> por parte dos países signatários, o que demonstra a grande preocupação sobre os riscos do aquecimento global.

Entre as formas mais promissoras de geração de energia limpa estão a energia solar e as que obtêm energia a partir de processos eletroquímicos, como as células a combustível. Entre as células a combustível, destaca-se a célula a combustível de óxido sólido (CaCOS), que devido a sua alta temperatura de operação, é capaz de realizar a reforma do combustível em seu interior, aumentando a gama de combustíveis que podem ser utilizados e proporcionando alta eficiência na conversão do combustível em energia elétrica, que pode atingir 70%.

As principais limitações para a utilização em larga escala de CaCOS são alto custo de fabricação dos componentes e a alta temperatura de operação, de cerca de 1000°C. Altas temperaturas de operação favorecem instabilidades térmica e mecânica, o que reduz a vida útil, e ainda geram um alto custo para iniciar a operação (*startup*). Desta maneira, as pesquisas nesta área focam no desenvolvimento e aprimoramento de materiais para os componentes das CaCOS principalmente em materiais para eletrólitos visando a redução da temperatura de operação.

O estado da arte em CaCOS é um conjunto composto por um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), e eletrodos de LSM (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>) (catodo) e um compósito de Ni/ZEI (anodo). O eletrólito de zircônia apresenta completa funcionalidade, isto é, condução iônica e estabilidade química em atmosferas oxidante (condição no catodo) e redutora (condição do anodo) para o funcionamento da célula com elevado rendimento, mas em temperaturas elevadas (~1000°C).

Sendo o eletrólito um dos componentes mais importantes para o funcionamento da CaCOS, é intenso o número de pesquisas nesta área, visando obter materiais estáveis e com bom rendimento em temperaturas na faixa de 600-800°C, conhecida como faixa intermediária de operação. Uma alternativa é a utilização de materiais cerâmicos condutores protônicos, que em vez de possibilitar o transporte do íon

oxigênio, permitem o transporte de prótons sendo principalmente materiais com estrutura perovskita. Destes se destacam o cerato de bário ( $\text{BaCeO}_3$ ) e o zirconato de bário ( $\text{BaZrO}_3$ ), que apresentam os maiores valores de condutividade protônica na faixa de temperatura intermediária. O cerato de bário foi mais intensivamente estudado por acreditar-se apresentar maior condutividade elétrica do que o zirconato de bário, apesar de mostrar-se instável em atmosferas redutoras, devido ao problema de redução do  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  nas condições de operação como eletrólito, o que gera portadores de carga eletrônicos; porém, estudos mais detalhados do zirconato de bário mostraram que a sua condutividade é fortemente limitada pelos contornos de grão cuja densidade é elevada devido ao limitado crescimento de grão; assim, pela sua maior estabilidade e elevada condutividade elétrica pelo interior dos grãos, o zirconato de bário tem sido intensamente estudado como candidato para eletrólito em células a combustível.

Para obter zirconato de bário com as características desejáveis em temperaturas de sinterização a menor possível para diminuir a volatilização do bário, muitos estudos avaliaram o emprego de aditivos de sinterização e utilização de diferentes métodos de síntese. Entretanto a literatura ainda se mostra muito controversa em relação a estes aditivos, sendo carente de investigações aprofundadas sobre o processamento cerâmico e sua influência no desenvolvimento microestrutural. Esta situação pode ser consequência do fato que grande parte das pesquisas realizadas em eletrólitos sólidos ocorrem em laboratórios com ênfase em eletroquímica e não com ênfase em processamento cerâmico.

O desenvolvimento desta tese foi baseado em dois objetivos:

- Utilizando processamento convencional, obter Zirconato de Bário dopado com 10%mol Ítria ( $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) com densificação maior que 95% e estabilidade química em temperatura de sinterização inferior a  $1700^\circ\text{C}$ ;
- Investigar os mecanismos de atuação de aditivos de sinterização na formação da estrutura cristalina da fase de interesse, nos mecanismos de densificação e crescimento de grão e sua influência na condutividade elétrica visando contribuir na escolha desses aditivos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

#### 2.1.1 Condutividade Elétrica e Espectroscopia de Impedância

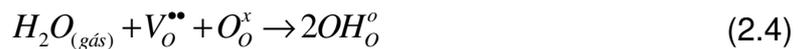
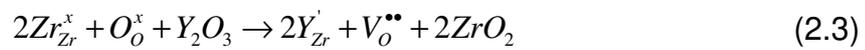
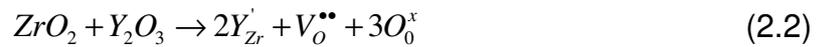
A condutividade elétrica dos materiais está relacionada com a mobilidade de espécies com carga elétrica não nula, que são os portadores de carga. Os materiais são classificados pela sua condutividade elétrica de acordo com ordem de grandeza, natureza dos portadores e mecanismos de condução. A condutividade elétrica é dependente da mobilidade e a concentração de portadores de carga, conforme Equação (2.1). A condutividade pode ser eletrônica, quando se dá por meio de elétrons quase livres ou buracos eletrônicos, ou então iônica, quando os portadores de carga são ânions ou cátions [1–3].

$$\sigma_{iônica} = C_v q_v \mu_v \quad (2.1)$$

Para os materiais cerâmicos, quem determina a criação de portadores de carga é a criação de defeitos na estrutura, como as vacâncias ou intersticiais, e sua mobilidade ao longo do material. Apesar de ocorrerem defeitos inerentes do material cerâmico, como os defeitos termodinâmicos, outros defeitos podem ser gerados, e estes é que irão contribuir com a condutividade elétrica, e podem ser produzidos por dopagem e por tratamentos em atmosferas específicas [1,4].

O tipo de defeito determina qual será o mecanismo de condução de um material cerâmico, que também é influenciado pelo tipo de estrutura cristalina, temperatura e atmosfera. Como exemplo da condução de íons oxigênio, pode-se citar a presença de vacâncias de oxigênio em óxidos com estrutura fluorita como  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  dopados com cátions aliovalentes, como mostrado na Equação (2.2) para a ZEI (segundo a notação de Kröger-Vink), onde íons oxigênio  $\text{O}^{2-}$  são transportados ao longo do material através das vacâncias de oxigênio, devido a uma diferença de pressão parcial. Para a condução de prótons,  $\text{H}^+$  (chamada condução protônica), ocorre a criação de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) sob tratamento térmico em atmosfera rica em  $\text{H}_2$ , e ocorre a incorporação de prótons; as reações de criação de vacâncias e de

incorporação de prótons são mostradas nas Equações (2.3) e (2.4), respectivamente (de acordo com a notação de Kröger-Vink). Este segundo exemplo é observado em muitos tipos de materiais que apresentam vacâncias, e os maiores valores de condutividade neste caso são observados em óxidos com a estrutura perovskita como o cerato de bário ( $\text{BaCeO}_3$ ) e o zirconato de bário ( $\text{BaZrO}_3$ ) dopados, e nestes materiais a formação dos grupos hidroxila e consequente incorporação de prótons é termodinamicamente favorável [5,6].



A condutividade iônica dos materiais cerâmicos é um processo termicamente ativado, onde uma função do tipo Arrhenius é empregada para relacionar a condutividade com a temperatura, onde os termos  $E_a$  e  $\sigma_0$  correspondem a energia de ativação e ao fator pré-exponencial, respectivamente, conforme apresentado na Equação (2.5). O termo pré-exponencial é dependente do coeficiente de difusão, concentração e carga de portadores e entropia da rede cristalina; já a energia de ativação depende da energia dispendida pela movimentação do portador de carga pela estrutura, sendo a soma de várias parcelas: a parcela de energia associada à criação do portador de carga, a parcela de energia associada à mobilidade do portador de carga, e uma parcela relacionada à associação de defeitos [1,4].

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.5)$$

A condução protônica em sólidos segue o mecanismo Grotthuss, que consiste em um movimento tipo *hopping* dos prótons (íons  $\text{H}^+$ ), através de saltos ao redor dos íons oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ); o próton orbita fracamente ligado ao redor do oxigênio, e então salta ao oxigênio adjacente, sendo dessa forma transportado ao longo da estrutura

[7]. A incorporação dos prótons na estrutura do zirconato de bário é exemplificada na Figura 2.1 [8].

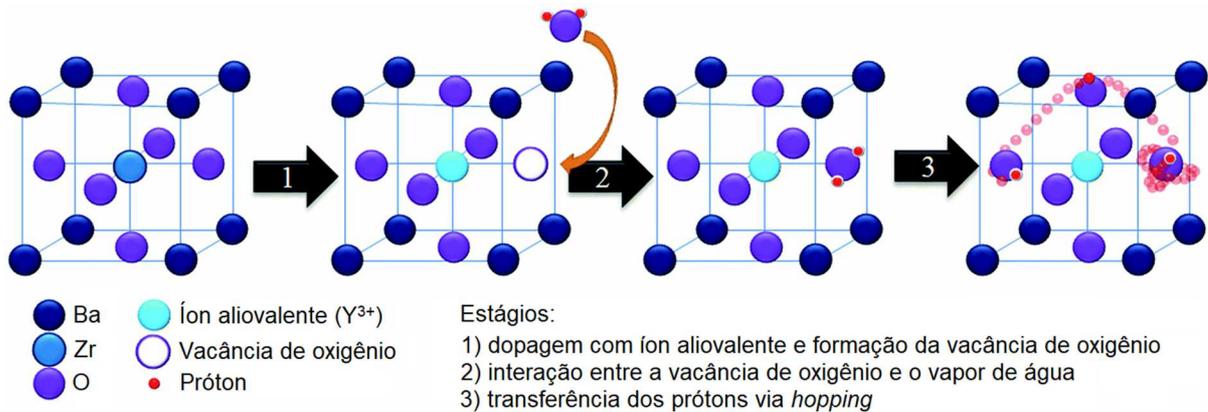


Figura 2.1. Movimentação e incorporação de prótons na estrutura do zirconato de bário dopado com ítrio. Adaptado de [8].

Entre os condutores protônicos mais estudados atualmente estão os baseados em materiais cerâmicos com estrutura perovskita, como é o caso do  $BaZrO_3$ , que tiveram seu estudo intensificado a partir do trabalho de Iwahara e colaboradores, que descobriram que o cerato de estrôncio ( $SrCeO_3$ ) apresentava alta condutividade protônica em atmosferas ricas em hidrogênio [9,10].

Entre as maneiras de se avaliar a condutividade elétrica, está a espectroscopia de impedância (EI), um dos métodos mais empregados para a caracterização elétrica de eletrólitos sólidos, já que é possível por meio dela separar os mecanismos de condução atuantes através de seus tempos de relaxação, mediante a aplicação de uma tensão alternada. Uma representação típica da impedância é através de um plano complexo, sendo a parte real relacionada com a contribuição resistiva e a parte imaginária relacionada com a contribuição capacitiva; esta representação é conhecida como diagrama de Nyquist. Além da Impedância,  $Z$ , também podem ser determinadas por EI outras grandezas, como módulo elétrico ( $M$ ), permissividade elétrica ( $\epsilon$ ), condutividade elétrica ( $\sigma$ ), entre outras [11]. A contribuição resistiva é denominada  $Z'$ , e a contribuição capacitiva,  $Z''$ . As expressões para estas contribuições, bem como para a impedância complexa,  $Z^*$ , estão mostradas, respectivamente, nas Equações (2.6), (2.7), e (2.8) (onde  $g$  representa grão, e  $cg$  representa contorno de grão)

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{cg}}{1 + (\omega R_{cg} C_{cg})^2} \quad (2.6)$$

$$Z'' = \frac{R_g (R_g C_g \omega)}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{cg} (R_{cg} C_{cg} \omega)}{1 + (\omega R_{cg} C_{cg})^2} \quad (2.7)$$

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.8)$$

A forma característica de um diagrama de Nyquist para uma eletrocerâmica é mostrada na Figura 2.2, que mostra (a) o comportamento ideal, determinado pelo circuito (b), que consiste na associação em paralelo de uma resistência e de uma capacitância, tanto para o grão como para o contorno de grão [12].

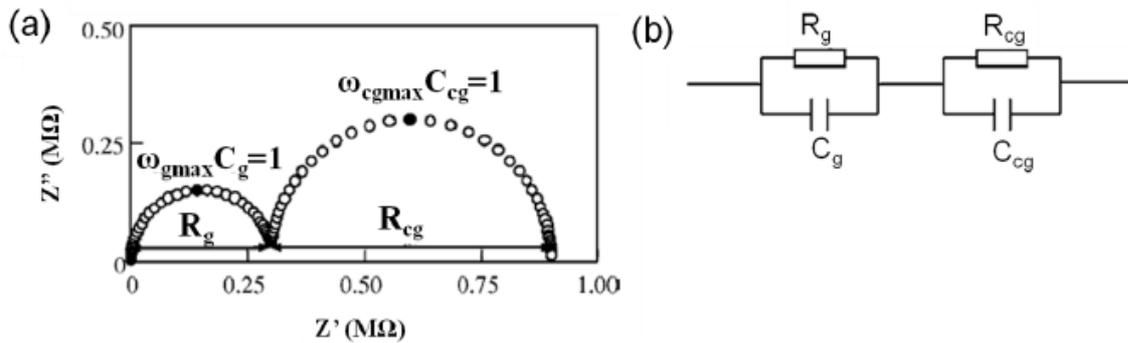


Figura 2.2. Esquema de um (a) espectro de impedância idealizado, e (b) circuito equivalente associado [12].

Na prática, este comportamento ideal não é observado, e os semicírculos mostram-se achatados, tendo seu centro deslocado em relação ao eixo real; além disso, pode ocorrer a sobreposição dos semicírculos, quando as frequências de medida não apresentam distinção suficiente para que seus efeitos sejam separados. Dessa forma, para modelamento de resultados de EI obtidos para amostras que apresentam comportamento não ideal, comumente substitui-se a capacitância por um elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*), cuja impedância é definida conforme Equação (2.9):

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (2.9)$$

onde  $Q$  é a pseudo-capacitância, e  $t$  a defasagem do semicírculo em relação ao comportamento ideal. Quando  $t = 1$ , o CPE equivale a uma capacitância ideal. A capacitância pode ser determinada a partir dos valores de  $Q$  e  $t$ , através da Equação (2.10)

$$C = R \left( \frac{1-t}{Q} \right) Q \left( \frac{1}{n} \right) \quad (2.10)$$

A resistência elétrica de uma eletrocerâmica pode ser determinada pela soma das resistências dos grãos e dos contornos de grão; a resistência dos grãos é menor que a dos contornos de grão, e o mesmo ocorre para a energia de ativação da condutividade. Dessa forma, como o contorno de grão desempenha um papel importante para determinação da condutividade total do material, é de interesse o aumento de sua condutividade [13]. Através do tamanho médio de grãos e das capacitâncias do grão e do contorno de grão, é possível determinar a condutividade microscópica do contorno de grão, de acordo com a equação (2.11) onde  $L$  é a espessura da amostra e  $A$  é a área superficial dos eletrodos [14].

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g}{R_{cg} \cdot C_{cg}} \cdot \frac{L}{A} \quad (2.11)$$

Para esta aproximação supõe-se que as permissividades do grão e do contorno de grão são iguais, o que é uma aproximação razoável, pois como a espessura do contorno de grão é muito variável ao longo do contorno de grão, o erro introduzido por esta suposição não é a principal fonte de desvios na medida.

Como o contorno de grão é uma região suscetível à segregação de impurezas, presença de segunda fase, presença de fases vítreas, mesmo em materiais com elevada pureza pode ser observado um comportamento bloqueante nos contornos de grão.

### 2.1.2 Estrutura Perovskita

A estrutura perovskita ( $ABO_3$ ) é aquela apresentada pelos materiais cerâmicos que cristalizam na mesma forma da apresentada pelo titanato de cálcio,  $CaTiO_3$ , mineral que leva o nome perovskita. O cátion A, maior, ocupa os vértices,

apresentando coordenação 12, o oxigênio ocupa os centros das faces e o cátion B, menor, ocupa o interstício octaédrico no centro da célula, apresentando coordenação 6 [5,15]. A estrutura básica da perovskita é apresentada na Figura 2.3 [1].

A relação entre os cátions para esta estrutura é definida pelo fator de tolerância de Goldschmidt, definido conforme Equação (2.12).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2.12)$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos do cátion A, do cátion B e do oxigênio, respectivamente. Quando o fator está compreendido na faixa  $0,95 < t < 1,05$  a estrutura tende a se apresentar como a estrutura cúbica ideal [15,16]. A relação entre os tamanhos dos cátions A e B e as possíveis distorções na rede cristalina são mostradas na Figura 2.4.

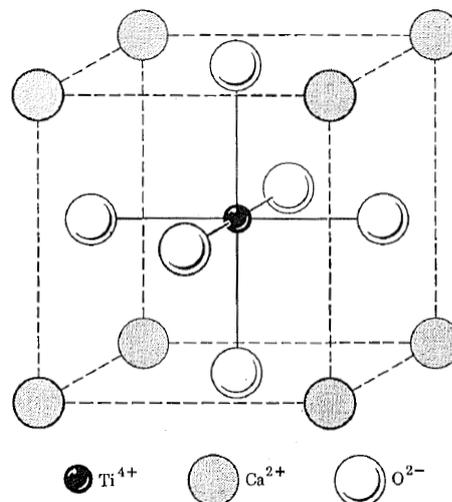


Figura 2.3. Estrutura cristalina da perovskita,  $\text{CaTiO}_3$  [1].

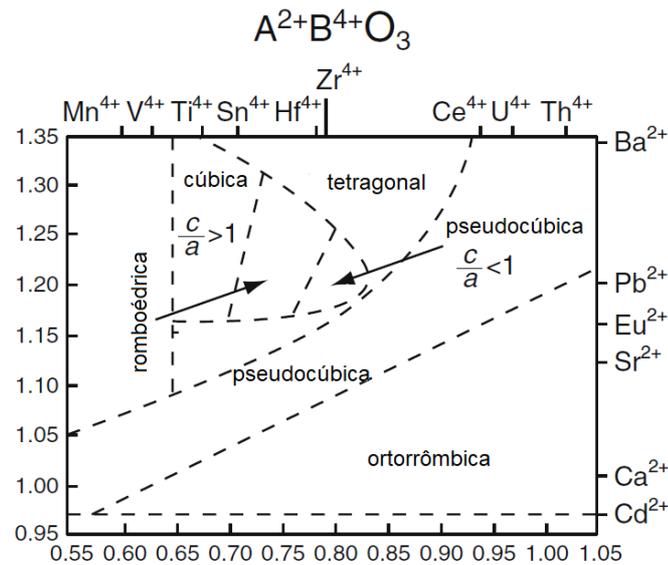


Figura 2.4. Relação entre os cátions A e B em perovskitas do tipo  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , e as diferentes simetrias que podem ocorrer na estrutura cristalina. Adaptado de [5].

Além do fator de tolerância, outro aspecto muito importante relacionada às estruturas perovskita é a estequiometria, que pode alterar drasticamente as propriedades do material, como a condutividade, a sinterabilidade, e principalmente a resistência química e estabilidade em atmosferas ricas em  $CO_2$  [17]. E também pode ocorrer em estruturas perovskita como o  $BaZrO_3$  a coexistência de mais de uma fase perovskita, com desvio de estequiometria [18,19].

Os materiais com estrutura perovskita podem apresentar diferentes comportamentos com relação à condutividade elétrica, como condução tipo p ou tipo n, condutividade iônica de oxigênio, e a condutividade protônica, sendo um dos principais fatores que influenciam este comportamento a atmosfera a que o material está submetido, além da temperatura [20]. Os principais materiais com estrutura perovskita relatados na literatura para utilização como condutores protônicos são os ceratos e zirconato de bário ou estrôncio ( $BaCeO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $SrCeO_3$  e  $SrZrO_3$ , respectivamente), sendo que os ceratos apresentam maior condutividade elétrica, enquanto os zirconatos apresentam maior estabilidade química [7,21].

### 2.1.3 Sinterização de Corpos Cerâmicos

Como os materiais cerâmicos apresentam estruturas complexas e altos pontos de fusão, isto torna inviável que sejam processados através de fusão e solidificação

como ocorre com materiais metálicos. Desta forma, no processamento de materiais cerâmicos consiste num processo de consolidação de um corpo denso a partir de um pó compactado. Este processo, a sinterização, pode ser definida como a consolidação de um particulado em um corpo denso através de difusão atômica [1,4]. Esta definição é mais apropriada quando se trata do processo de sinterização no estado sólido; porém, quando se trata do processo de sinterização em presença de fase líquida, onde ocorre fusão de algum dos componentes durante o aquecimento (como no caso de reações eutéticas ou peritéticas), outras variáveis podem vir a fazer parte do processo. Entre os vários parâmetros a serem controlados durante o processo de sinterização, visando a obtenção da melhor condição de densidade e propriedades desejadas, estão o tempo, a composição química, a temperatura de sinterização, distribuição de tamanhos de partículas, a atmosfera em que se realiza o processo, e as taxas de aquecimento e resfriamento, e também a área superficial do pó compactado, cuja redução é a principal força motriz do processo; além disso, o processo é favorecido pela eliminação de interfaces sólido-vapor, pela eliminação de poros e formação de interfaces sólido-sólido, que são os contornos de grão. O principal caminho para a ocorrência da sinterização é a difusão atômica pela estrutura do material [1,4,22–24].

Como já mencionado, a sinterização pode acontecer em duas formas: quando existe a presença de uma fase que se funde durante o processo e auxilia a difusão (sinterização em presença de fase líquida), e a segunda quando todas as reações ocorrem no estado sólido (sinterização no estado sólido). Também existem os processos de sinterização reativa, e por fluxo viscoso. Os dois processos principais, via fase líquida e no estado sólido, estão ilustrados na Figura 2.5.

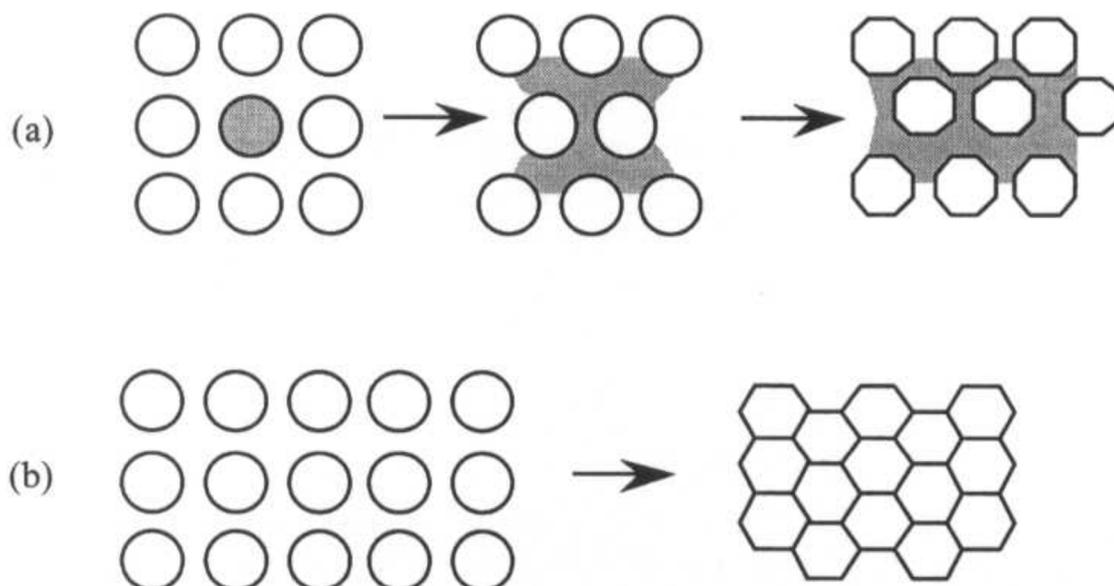


Figura 2.5. Representação esquemática dos dois processos de sinterização: (a) com presença de fase líquida, e (b) no estado sólido [4].

A sinterização no estado sólido depende da temperatura, densidade a verde, homogeneidade na conformação, atmosfera, presença de impurezas e distribuição de tamanhos de partícula. O controle destes fatores será de grande importância na obtenção da microestrutura desejada. No caso da sinterização com presença de fase líquida, há a necessidade de formação desta fase durante o processo, e as partículas devem possuir molhabilidade suficiente por esta fase para que o processo seja favorecido; a fase líquida forma um filme sobre as partículas, gerando forças de capilaridade que aproximam as partículas, facilitando a difusão e promovendo a densificação. Além disso, o compacto pode apresentar certa mobilidade em função da fase líquida que o permeia, possibilitando rearranjo e otimizando a densificação. Apesar disso, com a presença de fase líquida formam-se fases secundárias que podem ser deletérias para algumas propriedades da cerâmica, sendo de grande importância o balanço entre a escolha do processo de sinterização e as propriedades desejadas [1,4,22,23,25].

#### 2.1.4 Microestrutura e Ataques Superficiais dos Materiais Cerâmicos

A microestrutura de um material cerâmico está intimamente ligada com o método de processamento empregado, bem como o cuidado despendido durante esta etapa. E após os processos de conformação e sinterização, a microestrutura será responsável por controlar as propriedades que serão apresentadas pela cerâmica

[26]. Entre as principais variáveis que determinam as propriedades que o material vai apresentar, estão densidade, porosidade, tamanho e forma das partículas, tamanho e forma dos grão, contornos de grão, presença ou não de fase líquida, defeitos cristalinos, e tensões internas [26]. A partir do conhecimento do material em uso e da microestrutura desejada após a preparação, a observação da microestrutura pode fornecer parâmetros muito importantes para ajustar os métodos de processamento em busca do comportamento desejado no material cerâmico [27].

Várias técnicas são empregadas para realizar o ataque e revelação da microestrutura da superfície dos materiais cerâmicos, com o intuito de visualizar características que não são visíveis na superfície polida. Os ataques das superfícies dos materiais cerâmicos são classificados em ataques químicos, térmicos e outros (eletrolítico, iônico, plasma, etc.) [28], além de processos combinados, como o termoquímico [29]. O processo de ataque térmico, que foi utilizado neste trabalho, está discutido em maiores detalhes a seguir.

#### 2.1.4.1 Ataque Térmico de Materiais Cerâmicos

Quando uma superfície polida de um material é submetida a aquecimento, sabe-se que ela sofrerá um processo conhecido como entalhe térmico (*thermal grooving*), que decorre da redução de energia superficial na região de contornos de grão. A planicidade da superfície polida é termodinamicamente instável em elevadas temperaturas, bem como a intersecção do contorno de grão com a superfície; mediante aquecimento, para reduzir a energia superficial a superfície se curva, através da mobilidade atômica [28]. Ou seja, a partir desta curvatura para redução da energia superficial vão surgir os chamados entalhes térmicos. Esta abordagem termodinâmica é a mais empregada nos modelamentos desenvolvidos para o ataque térmico, e reside no conceito da redução de energia livre do sistema através de mecanismos de transporte de massa [30]. Este processo foi documentado inicialmente por Mullins [31], que desenvolveu a teoria que rege este fenômeno, e também investigado por Robertson [32], ambos considerando que este processo ocorre através de evaporação-condensação e por difusão superficial. E Srinivasan e Trivedi [33] desenvolveram a teoria considerando a ação tanto destes dos processos, quanto da difusão volumétrica na região do contorno de grão. Binh e colaboradores [34]

mostraram que a evaporação ou corrosão do material durante o processo influencia diretamente no desenvolvimento dos entalhes térmicos durante o ataque térmico.

A região do contorno de grão em uma superfície polida está representada esquematicamente na Figura 2.6, considerando o aspecto antes e depois do ataque térmico.

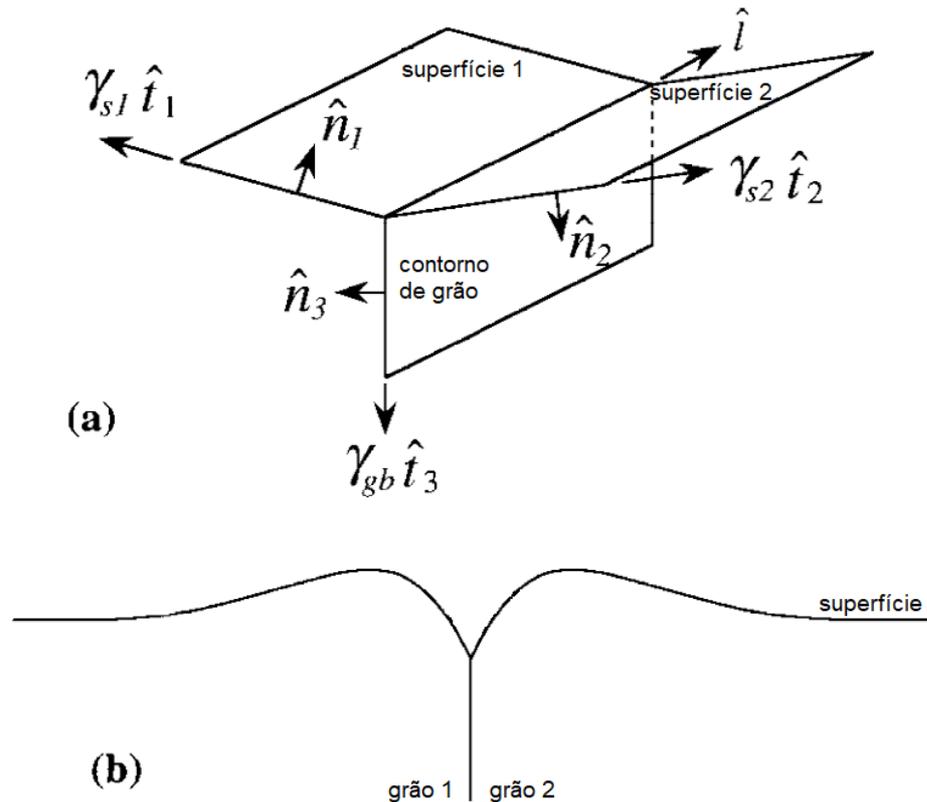


Figura 2.6. Esquema da região de contorno de grão de uma superfície polida (a) antes, e (b) depois do ataque térmico (as energias superficiais das superfícies e do contorno de grão antes do ataque estão indicadas). Adaptado de [35].

O objetivo em se empregar o ataque térmico nos materiais cerâmicos é revelar a microestrutura, já que como mencionado o aumento da temperatura propicia a redução de energia superficial através da mobilidade atômica.

O processo de ataque térmico deve ser rápido, pois pode induzir a incorporação dos grãos menores pelos grãos maiores, alterando a microestrutura através de crescimento de grão.

### 2.1.5 Discordâncias e "Etch-pits" em Materiais Cerâmicos

O conceito de discordâncias em materiais cerâmicos é pouco estudado em comparação aos materiais metálicos, e isto deve-se principalmente ao fato de que as estruturas dos materiais cerâmicos são muito mais complexas, com maior quantidade de átomos envolvidos, e isto torna difícil o processo de gerar deformações plásticas nestes materiais [36,37]. A deformação plástica e a presença de discordâncias em materiais cerâmicos ocorrem geralmente em planos atômicos mais empacotados, seguindo direções cristalográficas mais empacotadas, pois dessa maneira o vetor de Burgers será coincidente com o menor vetor da célula unitária [38].

A presença de discordâncias em materiais cerâmicos tem sido reportada como uma maneira de funcionalizar estes materiais, e um exemplo disto é o fato de que na zircônia estabilizada com ítria as linhas de discordâncias geram aumento da condutividade iônica do material [39]. As discordâncias também são responsáveis pelo surgimento de "etch-pits" nos materiais, que são caracterizados pela corrosão localizada de uma superfície nos pontos em que esta superfície é interceptada por linhas de discordância. Existem duas teorias para explicar o surgimento dos "etch-pits"; uma delas é através de uma abordagem topoquímica, onde o "etch-pit" surge devido a uma dissolução preferencial causada pela maior facilidade com que um reagente é adsorvido na região onde a discordância intercepta a superfície, já que esta é uma região sujeita à tensões [40,41]. A outra teoria é baseada na termodinâmica, e baseia-se no fato de que como a vizinhança da discordância apresenta alta energia, e a energia livre tende a reduzir através da dissolução preferencial dessas regiões na vizinhança da intersecção da linha de discordância com a superfície [40]. Como a formação de "etch-pits" é um processo de corrosão, ele pode ocorrer através de solventes, elevada temperatura, atmosferas corrosivas, etc. Os "etch-pits" estão ilustrados na Figura 2.7, para uma amostra cerâmica de óxido de cobalto [42].

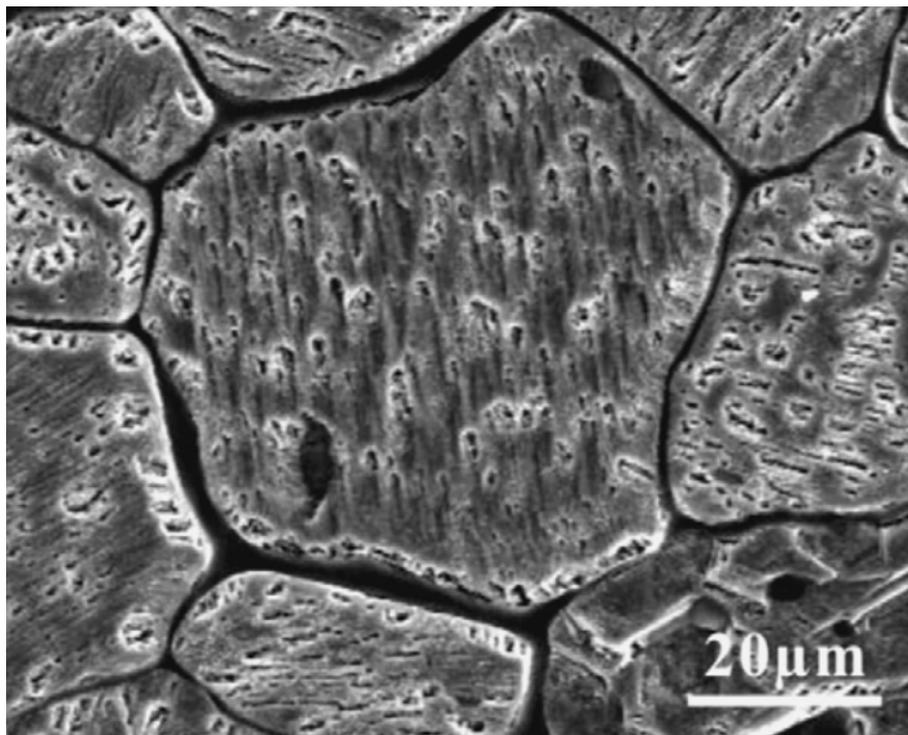


Figura 2.7. "Etch-pits" em uma amostra cerâmica de óxido de cobalto, com composição  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . Adaptado de [42].

## 2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Com a assinatura de acordos mundiais, como o Protocolo de Kyoto e o Acordo de Paris, muita atenção tem sido dada para a geração de energia levando em conta alguns fatores, como o uso de fontes renováveis, sequestro de carbono, e desenvolvimento de energia através de processos de baixa emissão de  $\text{CO}_2$  e alta eficiência [43]. Entre os processos de geração de energia mais promissores que cumprem estes requisitos estão a energia solar e as células a combustível [44].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos, capazes de converter combustíveis em energia elétrica através de reações eletroquímicas. O processo ocorre de maneira ininterrupta, enquanto houver disponibilidade de combustível para suprir as reações químicas; esta é a grande diferença entre uma célula a combustível e uma bateria comum, pois a célula a combustível apenas catalisa as reações eletroquímicas e não é consumida durante o processo, ao passo que a bateria é consumida durante o seu processo de produção de energia elétrica. Para muitos autores, a eficiência das células a combustível não é limitada pelo ciclo de Carnot, o que contraria a termodinâmica [45,46]. Porém, a partir do trabalho de Lutz *et al.* pode-se verificar que esta comparação é equivocada, já que eles obtiveram expressões

para a célula a combustível considerando como fonte de calor no ciclo de Carnot uma reação eletroquímica semelhante à que ocorre na célula a combustível, e verificaram que ela é sim limitada pela eficiência máxima prevista na termodinâmica [47]. Linares et al obtiveram, também a partir de modelamento matemático, expressões que evidenciaram a dependência da eficiência das células a combustível com a temperatura, e sua correlação com o ciclo de Carnot, o que corrobora a tese de que a eficiência destes dispositivos apresenta limitação conforme a termodinâmica [48].

A eficiência real da célula é sempre inferior à ideal, devido às perdas que ocorrem na operação, principalmente perdas para ativação do sistema (devido às reações eletroquímicas), perdas ôhmicas (devido à condutividade iônica e à condutividade eletrônica) e perdas por concentração (devido ao transporte de massa pela célula) [46]. Apesar disso, as células a combustível atraem muito interesse porque apresentam alta eficiência com baixa emissão de poluentes, e permitem a reforma de combustíveis em seu interior, possibilitando o uso de hidrocarbonetos para produção de hidrogênio [49,50]. No caso da reforma do combustível ocorrer diretamente no interior do dispositivo durante a sua operação, é possível atingir eficiência de até 70% [51].

Existem vários tipos de células a combustível, baseados em diferentes materiais e que operam em diferentes faixas de temperatura, conforme mostrado na Tabela 2.1 [46,52]. Os maiores valores de eficiência atingidos em células a combustível são no caso das células a combustível de óxido sólido (CaCOS), porém sua utilização é limitada principalmente pela alta temperatura de operação, de cerca de 1000°C, onde os componentes estão sujeitos a grandes solicitações térmicas e mecânicas, e suscetíveis a contaminações, tendo sua vida útil prejudicada; além disso, há um custo associado à entrada em funcionamento do sistema (*startup*) [53].

O estado da arte em CaCOS consiste em uma configuração baseado num eletrólito condutor de oxigênio, de ZEI, com cátodo de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (chamado LSM) e um ânodo composto de ZEI/Ni; os eletrodos são posicionados um de cada lado do eletrólito, e não são consumidos durante a operação da célula; o cátodo mantém contato com ar (fonte de oxigênio) e o ânodo com um combustível [15,45], conforme mostrado na Figura 2.8(a). Neste caso, a condutividade deve-se à mobilidade de portadores de carga negativa, os íons  $\text{O}^{2-}$ . Para uma CaCOS com condutor protônico a configuração é a mesma, mas como a espécie transportada é o  $\text{H}^+$ , a formação de

água ocorre no cátodo, não havendo diluição do combustível, como ocorre utilizando o condutor de oxigênio. A célula protônica está mostrada na Figura 2.8(b).

Tabela 2.1. Tipos de células a combustível [46,52].

Tipo	Eletrólito	Eficiência (%)	Temperatura de Operação
AFC	Hidróxido de potássio	45 – 65	80°C
PAFC	Ácido fosfórico	40 – 50	200°C
PEMFC	Membrana polimérica	35 – 55	80°C
MCFC	Carbonatos de lítio e potássio fundidos	50 – 65	700°C
CaCOS	Zircônia estabilizada com ítria	50 – 65	1000°C

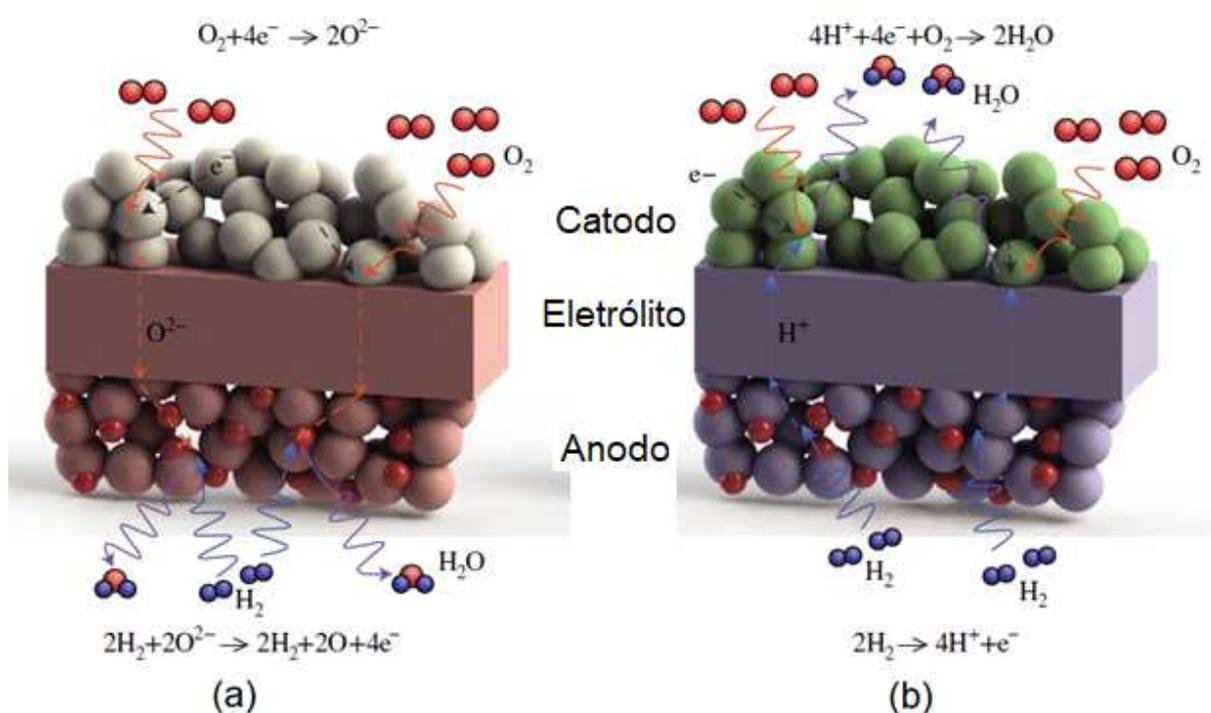


Figura 2.8. Esquema de funcionamento de CaCOS (a) condutora de oxigênio, e (b) protônica. Adaptado de [54].

O fator limitante para operação das células a combustível de óxido sólido é a condutividade dos eletrólitos, que geralmente é adequada apenas em altas temperaturas; busca-se aprimorar a condutividade elétrica e a redução da perda

ôhmica dos eletrólitos, e isto pode ser alcançado pela redução das dimensões do eletrólito, principalmente na espessura para abaixo de  $1\mu\text{m}$ ; outra possibilidade é a utilização de eletrólitos com maior condutividade elétrica, que possibilitariam a operação em temperaturas mais baixas com desempenho adequado [49–51]. Outros autores ainda exploram a possibilidade de fabricação utilizando novos designs, para obtenção de melhor desempenho [55].

A ZEI, material mais estudado como eletrólito para CaCOS, apresenta uma condutividade elétrica na faixa de  $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , em temperaturas da ordem de  $1000^\circ\text{C}$ , além de apresentar a inércia química no ambiente da célula e não ser condutor eletrônico, que são requisitos para os eletrólitos. Porém, a baixa condutividade da ZEI em temperaturas mais baixas, na faixa de  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , tem impulsionado a busca por outros materiais para eletrólitos, como óxido de cério, óxido de bismuto, materiais com estrutura perovskita, entre outros [49–51,56]. A Figura 2.9 mostra a condutividade de alguns eletrólitos condutores de oxigênio selecionados, e a Figura 2.10 mostra a condutividade de condutores protônicos selecionados.

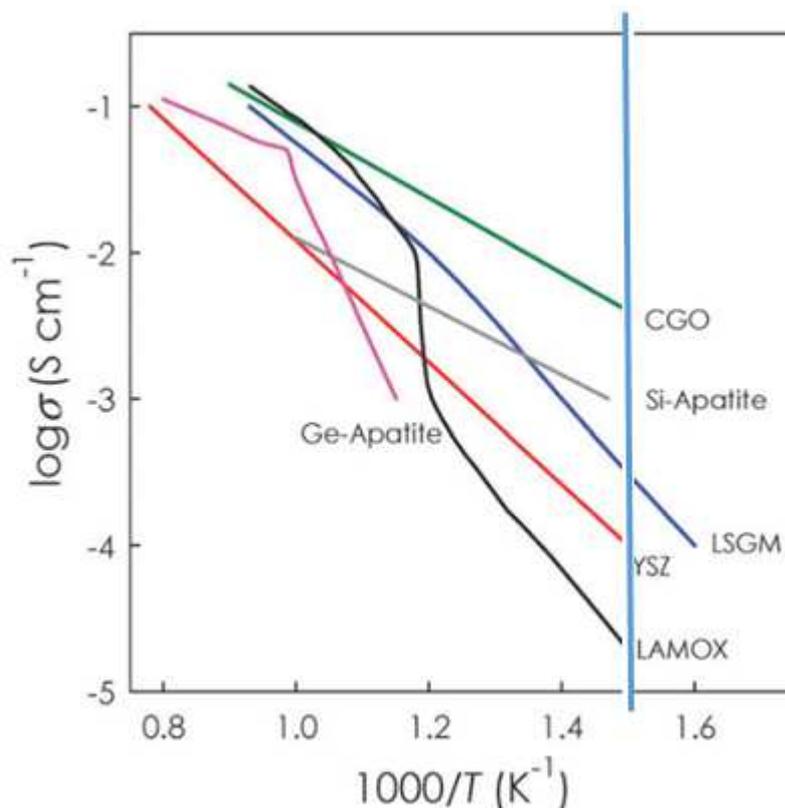


Figura 2.9. Condutividade elétrica de eletrólitos condutores de oxigênio selecionados [57].

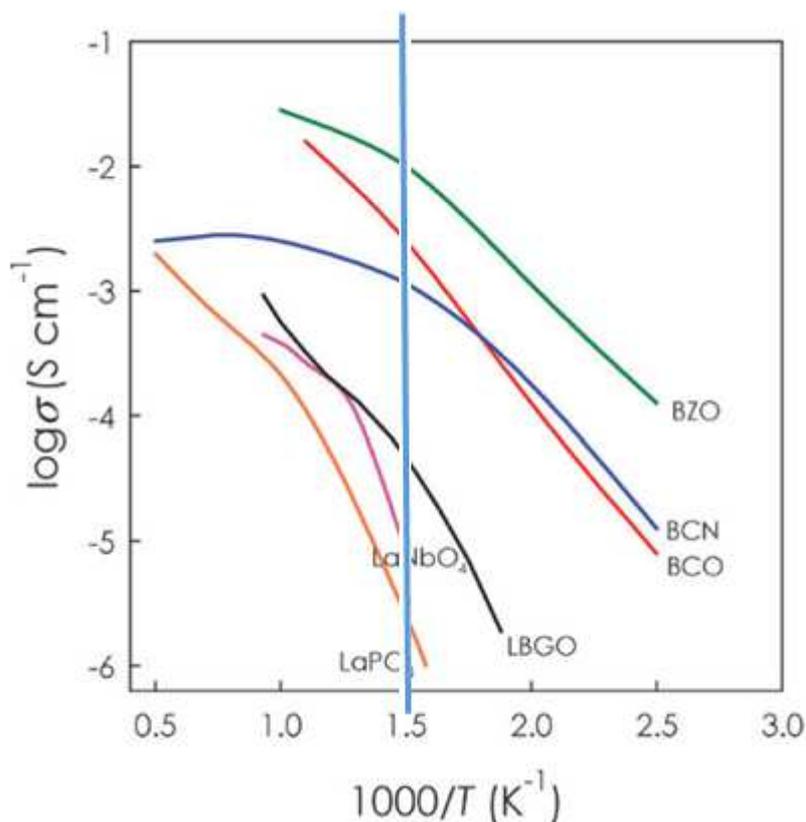


Figura 2.10. Condutividade elétrica de eletrólitos condutores protônicos selecionados [57].

Como alternativa aos eletrólitos de ZEI, existem os baseados em óxido de cério, que ao serem dopados com elementos trivalentes como o gadolínio, pela criação de vacâncias de oxigênio passam a ser condutores de íons oxigênio da mesma forma que a ZEI, porém em temperaturas mais baixas; a principal limitação do uso de céria como eletrólito é o fato de em baixas pressões de oxigênio ocorrer redução dos íons  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ , e isso provoca condutividade eletrônica, o que não é desejável no eletrólito, pois é deletéria ao desempenho [58].

Óxidos com estrutura de perovskita  $ABO_3$  condutores de íons oxigênio, como galato de lantânio ( $LaGaO_3$ ) dopado nos sítios A e B apresenta vacâncias de oxigênio, que funcionam como portadores de íons  $O^{2-}$  [59]. Porém há outra classe de condutores iônicos com estrutura perovskita, que são os condutores de íons  $H^+$ , ou condutores protônicos. Nestes materiais, elementos dopantes no sítio B criam vacâncias de oxigênio que em atmosferas ricas em  $H_2$  ou vapor d'água tornam-se condutores protônicos [7,9,60,61]. Entre os materiais condutores protônicos, os que são mais estudados e para os quais há maior interesse são o cerato de bário ( $BaCeO_3$ ) e o

zirconato de bário ( $\text{BaZrO}_3$ ), que apresentam os maiores valores de condutividade elétrica na faixa de temperatura intermediária [62–64]

Além dos condutores de oxigênio e protônicos, também são estudados como possíveis eletrólitos condutores baseados em silicatos, apatitas, pirocloros, ácidos sólidos e compósitos. Mas o principal desafio continua sendo a relação entre a condutividade elétrica do eletrólito e sua estabilidade nas condições de operação da célula [49].

Ainda como característica especial das CaCOS pode-se citar que apresentam potencial para utilização em sistemas de co-geração de energia elétrica e calor, o que tornaria sua utilização ainda mais vantajosa, tanto para fins domésticos quanto industriais, pois reduziria drasticamente as emissões de carbono relacionadas com sistemas de aquecimento [44,65,66].

## 2.3 ZIRCONATO DE BÁRIO

O zirconato de bário,  $\text{BaZrO}_3$ , é um material cerâmico com estrutura perovskita, cujo diagrama de fases está apresentado na Figura 2.11 [67]. Apresenta elevada refratariedade com alto ponto de fusão, acima de  $2600^\circ\text{C}$ . Isto é um dos fatores que dificulta seu processamento, já que temperaturas na faixa de  $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$  são necessárias para que os corpos sinterizados apresentem uma densificação razoável. Trabalhos mais antigos acerca deste material são referentes à sua formação em reatores de fissão nuclear, e estão relacionados com suas propriedades termodinâmicas [68,69].

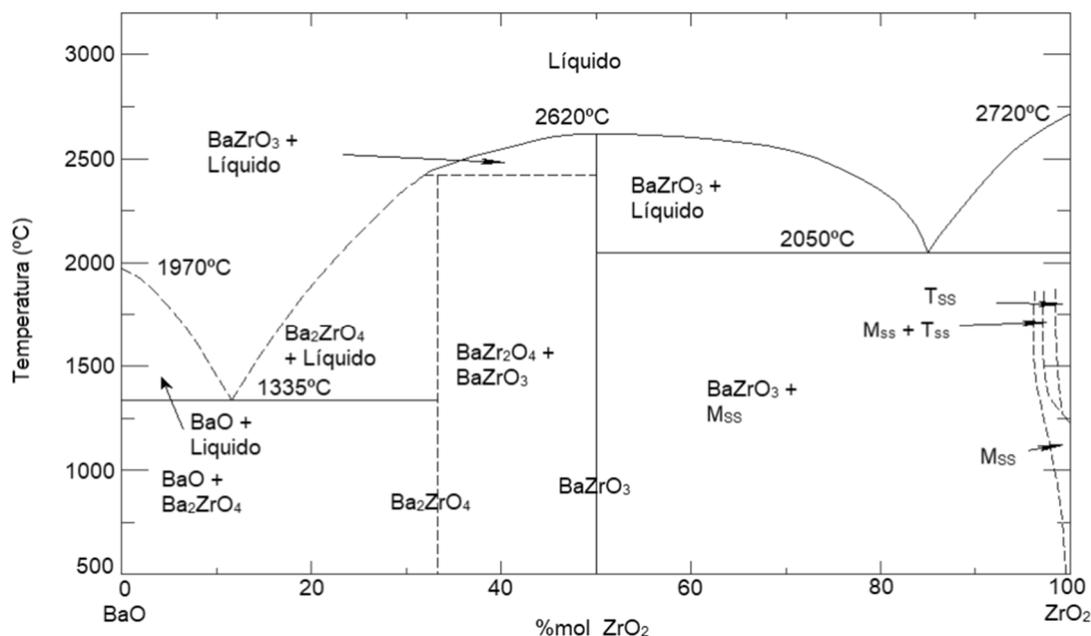


Figura 2.11. Digrama de fases do sistema BaO-ZrO<sub>2</sub>. Adaptado de [67].

Devido à semelhança de composição, o BaZrO<sub>3</sub> passou a ser empregado como cadinho de fusão para composições supercondutoras baseadas em YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, devido à sua inércia química e refratariedade; mesmo com utilização de aditivos de sinterização, não houve contaminação dos supercondutores, o que mostra a estabilidade do BaZrO<sub>3</sub> [70–72]. Também existem estudos sobre a incorporação de pós de BaZrO<sub>3</sub> em polímeros para formação de compósitos condutores protônicos [73], investigações acerca de suas propriedades fotocatalíticas sob radiação UV, para conversão de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos [74]. Outros estudos discorrem sobre a sinterização em baixa temperatura de BaZrO<sub>3</sub> utilizando carbonatos, o que proporciona altos valores de condutividade; entretanto, o processamento é dificultado pela presença destes carbonatos [75]. Porém a maior parte da pesquisa relacionada ao zirconato de bário está na sua utilização como eletrólito sólido em células a combustível, e isto será abordado em detalhes na próxima sessão.

## 2.4 CONDUTORES PROTÔNICOS BASEADOS EM ZIRCONATO DE BÁRIO

A partir dos trabalhos de Iwahara e colaboradores [9,10] sobre a condutividade protônica do cerato de estrôncio, várias outras composições com estrutura perovskita passaram a ser estudadas, entre elas o zirconato de bário, BaZrO<sub>3</sub>, que nos estudos do mesmo grupo de pesquisa confirmou-se possuir condutividade protônica. Segundo

Kreuer e colaboradores [76], a condutividade protônica do BaZrO<sub>3</sub> dopado com 20%at. de ítrio, em temperaturas abaixo de 700°C supera a condutividade iônica da maioria dos condutores conhecidos, confirmando a adequação deste material como eletrólito para CaCO<sub>3</sub>

Vários autores estudaram a obtenção do BaZrO<sub>3</sub> através de métodos alternativos, como processos sol-gel [77], onde ocorreu formação de partículas de BaZrO<sub>3</sub> abaixo de 90°C; processos de co-precipitação onde foram obtidos pós nanométricos de BaZrO<sub>3</sub>, que mostraram alta reatividade sendo possível sinterizar os corpos de prova em temperaturas na faixa de 1300°C [78]; processos químicos baseados em peróxidos [79,80], que proporcionaram melhor densificação que na rota tradicional por reação no estado sólido. Ainda vários outros trabalhos investigaram a obtenção do BaZrO<sub>3</sub> por rotas químicas; Butch e colaboradores [81] sintetizaram BaZrO<sub>3</sub> dopado com escândio utilizando um método de cristalização baseado em alcoóxidos dos cátions metálicos Ba, Zr e Sc, formando uma microestrutura com grãos nanométricos; Park e colaboradores [82] demonstraram que a utilização de rotas químicas como sol-gel, combustão e métodos hidrotérmicos é vantajosa para obter maior homogeneidade, mas obtém-se materiais com grãos muito finos e elevada área total de contornos de grão, o que é deletério para a condutividade elétrica. Outros métodos de síntese também foram estudados, como a deposição por laser pulsado [83], que permitiu que Bae e colaboradores demonstrassem que a condutividade do grão é maior que a dos contornos de grão; e também por *spark-plasma*, que permitiu a redução drástica do tempo necessário para formação da fase perovskita [84]. Porém, a literatura ainda se mostra muito controversa em relação aos métodos de síntese do BaZrO<sub>3</sub>.

Com relação aos dopantes, por acomodarem-se no sítio B (posição do Zr<sup>4+</sup>) aumentam a concentração de vacâncias de oxigênio, e a incorporação de prótons. Vários elementos são usados como dopantes, como Y, Sc, In, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb, Sn. Fabbri e colaboradores [85] sintetizaram o BaZrO<sub>3</sub> dopado com Y por processo sol-gel variando o teor de Y entre 20-60% atômico, e descobriram que o aumento do teor de ítrio aumentou a incorporação de prótons, mas reduziu a condutividade elétrica pois restringiu a mobilidade dos portadores com a maior distorção da rede. Han e colaboradores [86] analisaram uma grande variedade de dopantes (Y, Sc, In, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) no BaZrO<sub>3</sub>, e descobriram que Tm e Ho aumentaram a condutividade em relação ao Y, e também

que em casos de deficiência de Ba, Y e Sc podem ocupar ambos os sítios A e B, e que à exceção do Sc, quando ocorre maior incorporação de prótons, verifica-se aumento de condutividade. Em casos de co-dopagem  $\text{BaZr}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$  (M = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) verificou-se estrutura cúbica para todos, com aumento do parâmetro de rede conforme o raio iônico dos dopantes, sendo que todos os co-dopantes contribuíram para a sinterabilidade; os dopantes com menores raios iônicos contribuíram mais para a resistência ao  $\text{CO}_2$ , mas os maiores raios geraram maior condutividade elétrica [87]. A adição de Pr ao  $\text{BaZrO}_3$  foi eficiente em reduzir a espessura dos contornos de grão, e também reduziu a área de contornos de grão, beneficiando a condutividade [88–90]. A co-dopagem com Y e Dy promoveu a densificação e crescimento de grão, proporcionando maior condutividade elétrica [91]. Alguns dopantes empregados no  $\text{BaZrO}_3$  estão mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Principais dopantes empregados no zirconato de bário.

Composição	Rota de Processamento	Condição de Sinterização	Referência
$\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0,9-x}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Sinterização reativa	1600°C/20h	[92]
$\text{BaZr}_{0,75}\text{Sc}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$	Precipitação	1250°C/10h	[81]
$\text{BaZr}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Reação no estado sólido	1600°C/24h	[86]
$\text{BaZr}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Reação no estado sólido	1600°C/24h	[86]
$\text{BaZr}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Reação no estado sólido	1600°C/24h	[86]
$\text{BaZr}_{0,9-x}\text{Pr}_{0,1}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$	Combustão	1600°C/8h	[88]
$\text{BaZr}_{0,8-x}\text{Dy}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Pechini	1400-1600°C/5-25h	[91]

Com relação aos aditivos de sinterização, geralmente mostram efeitos negativos na condutividade elétrica, seja por acúmulo nos contornos de grão, como defendem alguns autores, seja por substituição parcial do Zr nos sítios B, com defendem outros. Em ambos os casos, causam redução da mobilidade dos prótons e consequente redução da condutividade. O aditivo de sinterização mais estudado é o Zn, que mostrou promover densificação e crescimento de grão em temperaturas na

faixa de 1300°C; acredita-se que o zinco forme uma fase líquida durante a sinterização e após o resfriamento fique acumulado nos contornos de grão; porém, a condutividade do *bulk* é reduzida pela presença do zinco, o que sugere que ele ocupe posições do Zr na rede cristalina, o que forma armadilhas mais fortes aos prótons [82,93–95]. O Ni também está presente como aditivo em muitos trabalhos. Tong e colaboradores [96], e Yoo e colaboradores [97], mostraram que o Ni é eficiente como aditivo de sinterização, proporcionando densidade acima de 95% da densidade teórica, porém com a formação de fase secundária ( $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$ ) e que não tem efeitos negativos nas propriedades elétricas. Em contrapartida, Kim e colaboradores [98] mostraram que o Ni gera boa densificação, mas tem efeitos negativos na mobilidade dos íons e afeta o processo de hidratação do material; comportamento demonstrado também por Bozza e colaboradores [99], onde a adição de Ni reduziu a condutividade elétrica. Vários outros elementos também foram testados como aditivo de sinterização, mas todos mostraram-se ao mesmo tempo eficientes para densificação mas deletérios na condutividade elétrica: Cu [100], Ga e In [101], Co [102]. Os três aditivos de sinterização mais estudados para o BZY são o ZnO, CuO e NiO, e literatura converge no que diz respeito à seu efeito deletério na condutividade elétrica, inclusive mostrando que o Ni presente no anodo das células pode reduzir a condutividade do eletrólito de BZY [103].

Alguns aditivos de sinterização e propriedades dos condutores protônicos produzidos com eles estão mostrados na Tabela 2.3.

A densidade relativa obtida para composições selecionadas baseadas em zirconato de bário está mostrada na Tabela 2.4, que mostra que diferentes processos de síntese, aditivos de sinterização empregados, e temperatura de sinterização, causam grande dispersão no que concerne às propriedades destes condutores.

Tabela 2.3. Diferentes rotas de processamento e aditivos de sinterização empregados na síntese do zirconato de bário encontrados na literatura.

Composição	Rota de Processamento	Aditivo de Sinterização	Referência
$BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	Combustão	ZnO	[93]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Flame spray	NiO	[99]
$BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	Moagem de alta energia	NiO	[94]
$BaCe_{0,9-x}Pr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$	Freeze-drying	$Zn(NO_3)_2$	[95]
$BaZr_{0,84}Y_{0,15}Cu_{0,01}O_{3-\delta}$	Combustão	CuO	[100]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Citrato-nitrato	$Co_3O_4$	[102]

Tabela 2.4. Composições selecionadas da literatura para o zirconato de bário, com respectivos aditivo de sinterização, temperatura de sinterização e densidade relativa obtida.

Composição	Aditivo	Temperatura de Sinterização (°C)	Densidade Relativa (%)	Referência
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	1600	90-90	[104]
$BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	ZnO	1300-1700	93	[93]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	1600	93-99	[60]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	NiO	1400-1500	90-99	[99]
$BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	-	1600	88-94	[80]
$BaZr_xCe_{0,8-x}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	1350	>99	[84]
$BaZr_{0,9-x}Pr_{0,1}Y_xO_{3-\delta}$	-	1600	98,70	[88]
$BaZr_{0,9-x}Pr_xGd_{0,1}O_{3-\delta}$	-	1500	89-92	[89]
$BaZr_{0,6}Pr_{0,3}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$	-	1550	96	[90]
$BaZr_{0,8-x}Dy_xY_{0,2}O_{3-\delta}$	-	1400-1600	>90	[91]
$BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	$CeO_2$ , NiO, ZnO	1200-1600	85-93	[94]
$BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$	$Zn(NO_3)_2$	1200-1300	>95	[95]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$Co_3O_4$	1150	90	[102]

Esta dispersão se torna evidente também na condutividade elétrica protônica destes materiais, que sofre grande variação principalmente pelo fato de que os diferentes processos de síntese proporcionam diferentes microestruturas dos corpos

sinterizados, e isto afeta grandemente sua condutividade. A condutividade elétrica protônica de algumas composições baseadas em zirconato de bário selecionadas da literatura está ilustrada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Condutividade elétrica protônica de condutores baseados em zirconato de bário, selecionados da literatura.

Composição	Aditivo	Condutividade protônica (S/cm)	Referência
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	0,01 (450°C)	[104]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	0,5 (650°C)	[105]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	0,0079 (600°C)	[60]
$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	NiO	0,0038 (450°C)	[99]
$BaZr_{0,75}Sc_{0,25}O_{3-\delta}$	-	0,00127 (500°C)	[81]
$BaZr_{0,9-x}Pr_{0,1}Y_xO_{3-\delta}$	-	0,01 (600°C)	[88]
$BaZr_{0,9-x}Pr_xGd_{0,1}O_{3-\delta}$	-	0,0001 (500°C)	[89]
$BaZr_{0,6}Pr_{0,3}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$	-	0,0001 (500°C)	[90]
$BaZr_{0,8-x}Dy_xY_{0,2}O_{3-\delta}$	-	0,0102 (600°C)	[91]
$BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	NiO	0,0027 (500°C)	[94]
$BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$	$Zn(NO_3)_2$	0,131 (700°C)	[95]

Devido à grande quantidade de processos de síntese empregados, e pelo fato de boa parte da pesquisa nestes materiais ser realizada por grupos de eletroquímica, a microestrutura apresentada pelos condutores sofre grandes variações; não se dá a devida atenção ao processamento cerâmico, apenas ao comportamento destes materiais em condições de uso. Assim, existem poucas informações sobre a influência dos aditivos na microestrutura e sua real contribuição para a condutividade elétrica. Algumas microestruturas selecionadas da literatura estão apresentadas na Figura 2.12.

Conforme esperado, existem grandes variações, e algumas características como a fase segregada na Figura 2.12(c) não são tratadas com a devida atenção. Aí evidencia-se a grande importância do processamento cerâmico na formação de fase destes condutores, e qual a sua influência na microestrutura.

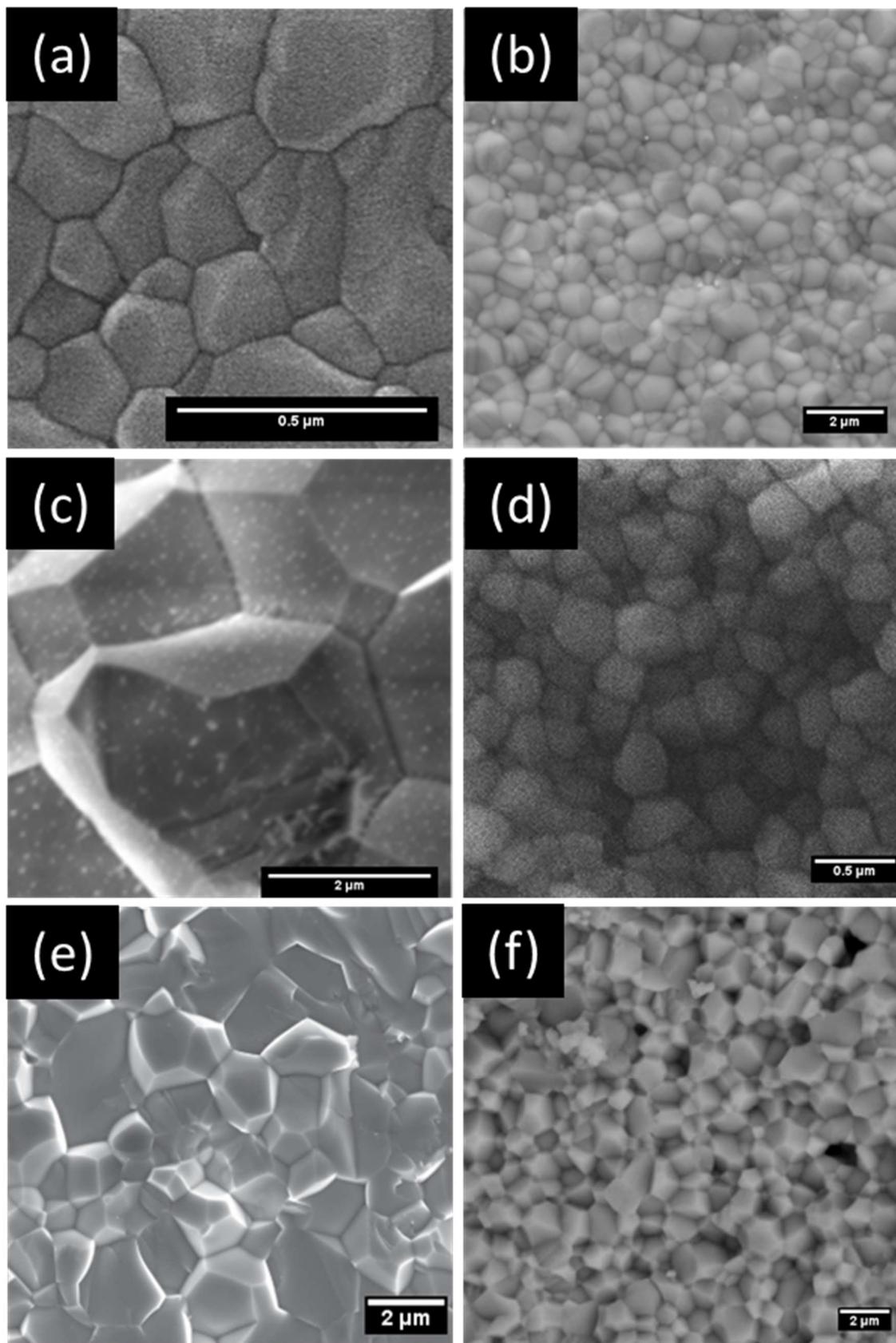


Figura 2.12. Micrografias encontradas na literatura para eletrólitos baseados em zirconato de bário copado com ítrio: (a) sem aditivo 1670°C [82], (b) Zn 1300°C [93], (c) Ni 1500°C [99], (d) Co 1450°C [102], (e) sem aditivo 1600°C [104], e (f) Zn 1500°C [106] (Imagens adaptadas).

Outro fator que também causa muita influência nos condutores protônicos de BaZrO<sub>3</sub> é a estequiometria do Ba. Jaiswal e colaboradores [107] mostraram que a estequiometria do Ba é importante para a estabilidade do material, e que uma pequena deficiência de Ba (até 0,2 em átomo) garante maior estabilidade do material, mas com diminuição da condutividade; em contrapartida, Jin e colaboradores [108] mostraram que o excesso de Ba aumenta a condutividade e reduz consideravelmente a estabilidade em presença de CO<sub>2</sub>. Além disso, a não estequiometria do Ba pode causar o surgimento de fases secundárias, como ítria e zircônia [109].

E sobre a estabilidade dos condutores protônicos baseados em zirconato de bário, Hakim e colaboradores [97,110] descobriram que a presença de BaO residual reage com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e forma carbonato (BaCO<sub>3</sub>) e hidróxido (Ba(OH)<sub>2</sub>), reduzindo a estabilidade do material na presença destas atmosferas, e aumentando a perda ôhmica quando em condições de operação. E Yan e colaboradores demonstraram que a reação de degradação dos eletrólitos em presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O é uma reação do gás carbônico com o eletrólito e que é catalisada pela água; a água cria armadilhas para os íons Ba<sup>2+</sup> e então catalisa a formação de carbonato de bário; segundo os autores este processo é totalmente reversível após um tratamento térmico a elevada temperatura (1200°C) [111].

## 2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As CaCOS apresentam grandes vantagens e são tidas como a forma de energia do futuro; porém ainda restam muitos desafios a serem contornados para tornar estes dispositivos economicamente viáveis, e isto depende em grande parte do desenvolvimento de eletrólitos e demais componentes visando redução de custos e aumento de eficiência.

Com relação à aplicação de condutores protônicos como eletrólitos sólidos de CaCOS, o maior desafio está em aliar as propriedades elétricas desejadas com a estabilidade necessária nas condições de operação da célula. Embora existam muitas publicações nesta área, especialmente relacionados aos condutores protônicos baseados em zirconato de bário, são encontradas muitas discrepâncias na literatura, que é carente de estudos sistemáticos relacionados à influência do processamento cerâmico no desenvolvimento da microestrutura destes materiais. Muitos destes trabalhos são desenvolvidos por grupos de eletroquímica focados em testes de

desempenho dos dispositivos, sem interesse em entender efetivamente o processamento cerâmico.

Desta forma, a correlação entre as propriedades finais dos eletrólitos com o processamento cerâmico, mecanismo de sinterização e microestrutura obtida, é primordial para auxiliar no desenvolvimento destes materiais. E os desafios a serem transpostos são a obtenção de condutividade elétrica da ordem de  $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $600^{\circ}\text{C}$  (equivalente à da zircônia a  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ), temperatura reduzida de sinterização, e estabilidade em presença de  $\text{CO}_2$  e vapor d'água.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

Foram sintetizados através de mistura de óxidos pós cerâmicos de zirconato de bário dopado com ítrio, utilizando a composição  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , ou seja, substituição de 20%at. de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  (que corresponde a 10%mol); esta composição foi denominada BZY20. Estes pós cerâmicos foram preparados a partir de reação no estado sólido, utilizando como meio de homogeneização álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). As composições foram preparadas utilizando frascos de polietileno de alta densidade, e como meio de moagem foram utilizadas esferas de zircônia com diâmetro de 3mm. Foram realizadas 3 etapas de mistura/moagem, em moinho vibratório, alternadas com secagens e calcinações, sendo que nas duas primeiras etapas foi adicionado 1% em massa de surfactante Triton X-100, e na terceira etapa foi adicionado 2% em massa de ligante polivinil butiral (PVB). As massas dos reagentes para a preparação dos pós foram determinadas utilizando a balança de precisão Mettler-Toledo AX204.

A forma de preparação dos pós seguiu a seguinte rota: o Triton X-100 foi dissolvido no álcool isopropílico, e então foram adicionados os reagentes individualmente, um a um a cada 15 minutos no moinho vibratório, em ordem crescente de massa; procedeu-se então à primeira calcinação. Novamente, Triton X-100 foi dissolvido no álcool isopropílico, e o pó calcinado adicionado para a segunda moagem e posterior calcinação. Na terceira moagem, foi então dissolvido o PVB no álcool isopropílico, e adicionado o pó para a última etapa de moagem. A secagem dos pós para calcinação foi através de jato de ar quente, e granulação em peneira com malha de nylon 50 *MESH*.

Nas composições em que foram empregados aditivos de sinterização, estes foram adicionados já na primeira etapa de moagem.

Os aditivos de sinterização empregados foram:

- Óxido de zinco: escolhido porque é considerado na literatura como um dos mais eficientes para o sistema BZY;
- Óxido de alumínio: foi selecionado porque em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa verificou-se que o alumínio causou grandes alterações microestruturais em amostras do sistema BCY quando se utilizou

suspensões de alumina para polimento de amostras e submetidas ao ataque térmico.

- YBC (composição da fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ): Esta composição foi selecionada porque apresenta formação de fases líquidas em baixas temperaturas, em torno de  $1000^\circ\text{C}$ , e apresenta os elementos Y e Ba (comuns à estrutura do BZY20), além de Cu, que é um aditivo eficiente para o sistema BZY;

Estes aditivos, conforme mencionado, foram adicionados durante a primeira etapa de mistura/moagem em moinho vibratório. Independentemente do aditivo empregado, as calcinações foram conduzidas todas utilizando o mesmo programa de aquecimento, com um patamar inicial de 30 minutos a  $500^\circ\text{C}$ , e o patamar de calcinação a  $1100^\circ\text{C}$  por 90 minutos, com taxa de aquecimento de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  até  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}/\text{h}$  até  $1100^\circ\text{C}$ , e taxa de resfriamento de  $600^\circ\text{C}/\text{h}$ . O programa de calcinação está ilustrado na Figura 3.1.

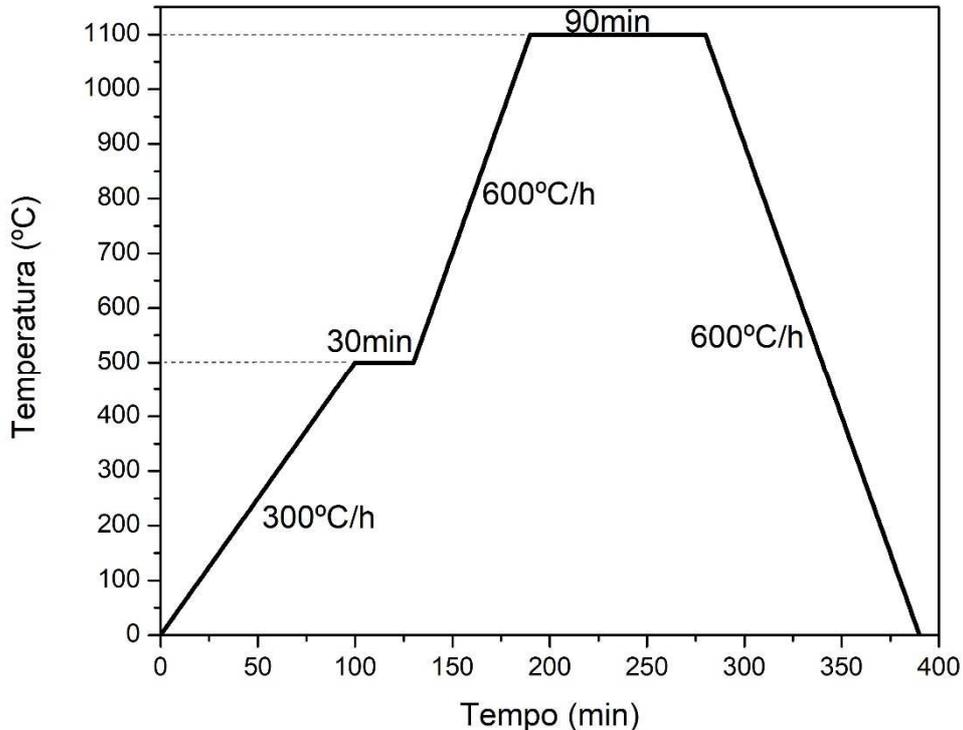


Figura 3.1. Esquema do programa de calcinação empregado na síntese dos pós cerâmicos.

As matérias primas utilizadas estão listadas na Tabela 3.1, e as composições preparadas, bem como a nomenclatura que foi utilizada neste trabalho, estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria prima	Fornecedor
Carbonato de bário, BaCO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich – P.A. ACS ≥99%
Óxido de zircônio, ZrO <sub>2</sub>	Tosoh TZ-0
Óxido de ítrio, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar REacton – 99,99%
Óxido de zinco, ZnO	Sigma-Aldrich – 99,99%
Óxido de alumínio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AKP50 Sumitomo Chemical
Óxido de cobre, CuO	Mallinckrodt – P.A. ACS
Esferas de Zircônia	Tosoh YTZ, 3mm
Polivinil Butiral, PVB	Solutia Butvar B98
Triton X-100	Merck
Álcool Isopropílico, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	LabSynth 99,5%; Qhemis 99,8%

Tabela 3.2. Composições e denominações dos pós cerâmicos preparados.

Composição	Denominação
BZY20	BZY20
BZY20 + 1,3%mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BZYA
BZY20 + 1,7%mol ZnO	BZYZn
BZY20 + 1,3%mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,7% mol ZnO	BZYAZn
BZY20 + 0,5%mol ZnO	BZY5Zn
BZY20 + 0,25%mol YBC123	BZY2,5YBC
BZY20 + 0,5%mol YBC123	BZY5YBC

Os pós cerâmicos foram caracterizados por difração de raios X, para verificação da formação de fase em cada caso estudado, utilizando os equipamentos Siemens D5005 e Brüker Advance D8 Eco, e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio Philips XL-30 FEG. Os ensaios de difração de raios X e MEV foram realizados no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural, da UFSCar.

### 3.2 SÍNTESE DO CUPRATO DE BÁRIO E ÍTRIO - YBC

O aditivo YBC foi sintetizado através de reação no estado sólido, utilizando procedimento semelhante ao empregado para as composições BZY20. O cálculo dos teores dos reagentes foi realizado tomando como base a composição da fase YBC123 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ). Foram misturadas, por 24 horas em moinho vibratório, as porções estequiométricas de óxido de ítrio, carbonato de bário e óxido de cobre, utilizando esferas de zircônia de 3mm como meio de moagem, além de álcool isopropílico e surfactante Triton X-100 (1% em massa). Após a moagem, a suspensão foi seca com jato de ar quente e granulada em malha 50 *MESH*. O pó foi calcinado uma vez a 850°C, por 90 minutos, com um patamar inicial de 30 minutos a 500°C. O pó resultante foi caracterizado por difração de raios X, utilizando o equipamento Brüker Advance D8 Eco, no LCE da UFSCar.

### 3.3 CONFORMAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os pós foram conformados uniaxialmente em molde metálico com diâmetro de 10mm, utilizando uma prensa hidráulica, com pressão de compactação de 100MPa (cerca de 800Kgf); para cada amostra foram utilizados cerca de 0,3g de pó. Após isso, estes corpos de prova foram embalados utilizando uma seladora à vácuo, e prensados em prensa isostática com pressão de 200MPa.

As amostras foram sinterizadas utilizando o processo de sinterização convencional, consistindo em uma rampa de aquecimento, patamar de sinterização e rampa de resfriamento. Para eliminação do ligante PVB, empregado em todas as composições, foi utilizado também um patamar para eliminação de compostos orgânicos. Os processos de sinterização seguiram o esquema mostrado na Figura 3.2, utilizando dois patamares, sendo o primeiro a 500°C, e o segundo na temperatura de sinterização; a taxa de aquecimento até o primeiro patamar foi de 300°C/h, e a partir dele para o segundo patamar de 600°C/h; a taxa de resfriamento foi de 600°C/h. O patamar de eliminação de orgânicos foi de 30 minutos e o de sinterização de 10h, em todos os casos. Em todas as sinterizações, as amostras foram recobertas com pó da composição  $\text{BaZr}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , para evitar a exposição à atmosfera durante o processo.

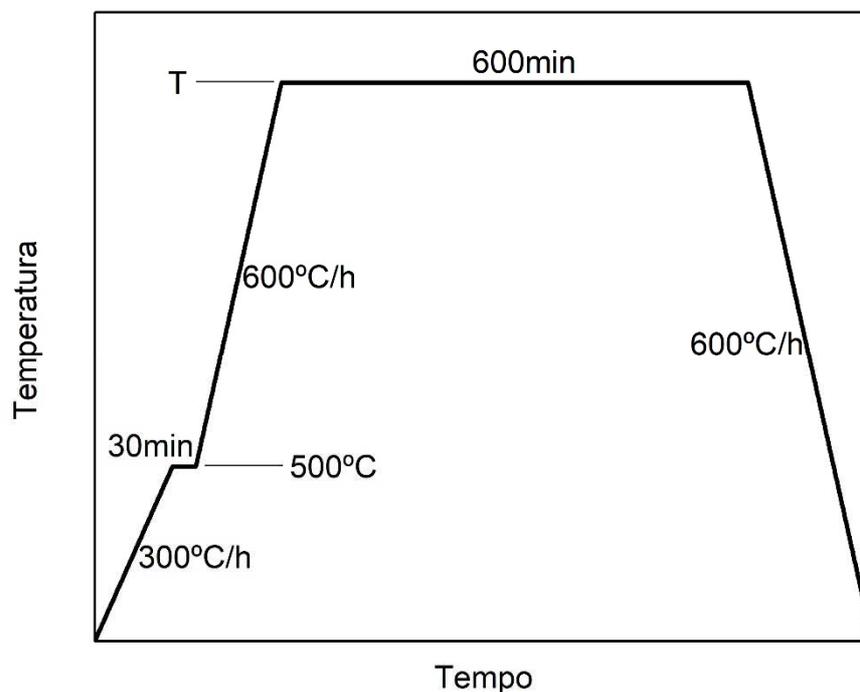


Figura 3.2. Esquema do programa de sinterização utilizados para todas as composições.

As temperaturas de sinterização empregadas neste trabalho variaram entre 1200°C e 1600°C, variando de 100 em 100°C.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

#### 3.4.1 Densidade

A densidade dos corpos de prova foi determinada antes e após a sinterização dos mesmos.

Primeiramente a densidade a verde, para avaliar o desvio relacionado ao processamento das amostras. Esta densidade foi medida através da geometria do corpo de prova, utilizando a massa, obtida em balança de precisão Mettler-Toledo AX204, e as dimensões, medidas com um micrômetro Mitutoyo 0,01mm.

Após a sinterização, a densidade foi medida utilizando o princípio de Arquimedes, relacionando as massas do corpo de prova seco ( $m_s$ ), úmido ( $m_u$ ), e imerso ( $m_i$ ), de acordo com a equação (3.1), onde  $\rho_L$  é a densidade do líquido de referência, no caso álcool isopropílico. A densidade do álcool isopropílico varia com a temperatura, na faixa de 18°C a 25°C, conforme a Tabela 3.3 [112].

$$D = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_L \quad (3.1)$$

Estas medidas de massas foram obtidas também na balança de precisão, com 4 dígitos decimais, utilizando a balança Mettler-Toledo AX204.

Tabela 3.3. Densidade do álcool isopropílico na faixa de temperatura de 18 a 25°C [112].

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)
18	0,787
18,5	0,786
19	0,786
19,5	0,785
20	0,785
20,5	0,785
21	0,784
21,5	0,784
22	0,783
22,5	0,783
23	0,782
23,5	0,782
24	0,782
24,5	0,781
25	0,781

### 3.4.2 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, utilizando os equipamentos Siemens D5005 e Bruker Avance D8 Eco.

Para os pós calcinados, foi realizada a difração de raios X nos próprios pós. Para as pastilhas sinterizadas que degradaram, estas foram moídas em almofariz de ágata e a difração de raios X foi realizada nos pós. Para as pastilhas íntegras, o ensaio foi realizado na superfície das pastilhas, que foi previamente lixada utilizando lixas de

carbeto de silício, sendo as granulometrias utilizadas #240, #320, #400 e #600. O ensaio de difração de raios X foi realizado utilizando como parâmetro a radiação  $K\alpha$  do Cu, com comprimento de onda  $1,5406\text{\AA}$ , na faixa de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , com varredura contínua de  $2^\circ$  por minuto. Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando os softwares PANalytical X'pert HighScore Plus e Crystallographica SearchMatch, para verificar as fases presentes.

### 3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a observação da microestrutura das amostras em MEV, as pastilhas foram fraturadas no sentido do diâmetro. Foram preparadas amostras em 2 formas diferentes:

- Superfície de fratura: a amostra fraturada foi lavada com álcool isopropílico em equipamento de ultrassom;
- Superfície polida: a amostra fraturada foi embutida em resina de poliéster, lixada com a sequência de lixas #240, #320, #400, #600, #1200, e então polida com pastas de diamante de  $15\mu\text{m}$ ,  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  e  $0,25\mu\text{m}$ ; após o polimento foram lavadas em ultrassom com álcool isopropílico e submetidas a ataque térmico;

O ataque térmico das amostras foi realizado a  $100^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de sinterização, por 5 minutos, utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto. Para a composição sem aditivos, BZY20, o ataque térmico também foi realizado em outras condições, sendo além do procedimento acima, o ataque térmico a  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de sinterização, também por 5 minutos, com as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento. A condição de ataque térmico está especificada para cada amostra na seção de resultados.

Após a preparação das amostras, elas foram afixadas em um porta-amostras metálico, utilizando fita de carbono dupla-face condutora de eletricidade, e foi pintado um caminho de aterramento com suspensão de prata Cerdec PC 200B. O porta-amostras foi recoberto com uma fina camada condutora, depositada através do processo de deposição por plasma (“*sputtering*”).

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural, da UFSCar, utilizando os equipamentos

Philips XL-30 FEG e FEI Magellan 400L. A deposição da camada metálica por plasma (“*sputtering*”) foi realizada também no LCE, utilizando o equipamento Balzers SCD 004 – Sputter Coater BAL-TEC.

#### 3.4.3.1 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Foram realizados ensaios de microanálise em área selecionada, e também de mapeamento de composição química das amostras polidas. Estes ensaios foram realizados no equipamento Bruker XFlash 6160, acoplado ao microscópio Philips XL-30 FEG. As amostras submetidas a estes ensaios foram as mesmas que foram analisadas por MEV.

#### 3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada pelo método DRIFTS (do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), no equipamento Bruker TGA-IR Vertex 70, com adição de brometo de potássio (KBr, que é invisível ao infravermelho). Este ensaio foi realizado com uma amostra degradada em atmosfera ambiente, sendo moída em almofariz e submetido ao ensaio. A análise dos resultados foi realizada por comparação entre os picos obtidos no espectro e dados da literatura.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTABILIDADE ESTRUTURAL EM ATMOSFERA RICA EM VAPOR DE ÁGUA

A condutividade elétrica das amostras foi obtida através do ensaio de espectroscopia de impedância (EI), sendo analisadas três condições de atmosfera:

- ao ar, denominada atmosfera ambiente, onde o porta-amostras não teve nenhum tipo de isolamento da atmosfera ambiente;
- atmosfera de ar sintético, onde foi utilizado um forno com uma câmara isolada, por onde foi passado um fluxo de ar sintético seco, e o porta-amostras não teve nenhum contato com a atmosfera ambiente;
- atmosfera rica em vapor de água após tratamento térmico a 600 °C, utilizando um forno com uma câmara isolada, por onde foi passado fluxo de argônio úmido.

Os espectros de impedância foram obtidos em várias temperaturas entre 100°C e 600°C. As análises de EI foram realizadas utilizando um Impedancímetro HP 4192A *Impedance Analyzer* 5Hz-13MHz. Através de análise e “fitting” dos dados utilizando o software SAI ZView e o circuito elétrico adequado, bem como dos fatores geométricos das amostras, foi possível determinar os valores de condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão, e foram traçados gráficos de Arrhenius para determinação das energias de ativação para a condutividade.

As amostras usadas na espectroscopia de impedância foram lixadas com a sequência de lixas #240, #320, #400 e #600, e então foram pintados eletrodos circulares com diâmetro de 0,56cm nas duas faces das amostras. O eletrodo utilizado foi a pasta de platina para eletrodos Heraeus CL11-5349. Após deposição do eletrodo as amostras foram submetidas a 900°C durante 30 minutos para promover a aderência eletrodo-amostra. Este eletrodo foi escolhido após testes de tintas de prata os quais foram descartados devida a grande polarização na interface amostra-eletrodo, mascarando o contorno de grão.

O sistema de medidas consistiu em um forno tubular, onde foi inserido o porta-amostras. Para as medidas em atmosfera ambiente, nenhuma configuração especial foi necessária. Para a atmosfera de ar sintético seco, foi empregado um porta-amostras isolado, com vedação, e foi feito um tratamento térmico da amostra por 12h na temperatura de 600°C, para que a amostra sofresse desidratação, e a medida fosse conduzida na condição efetivamente seca. Para a atmosfera de argônio úmido, o experimento foi realizado conforme o esquema mostrado na Figura 3.3.

Através de um Kitassato contendo água a ~80°C acoplado ao forno de aquecimento do porta-amostras, foi inserido no forno um fluxo de argônio (Ar) úmido, permitindo o tratamento de incorporação de hidroxilas ao BZY20. A pressão de vapor da água nessa temperatura de 80°C é de cerca de 0,47bar [113].

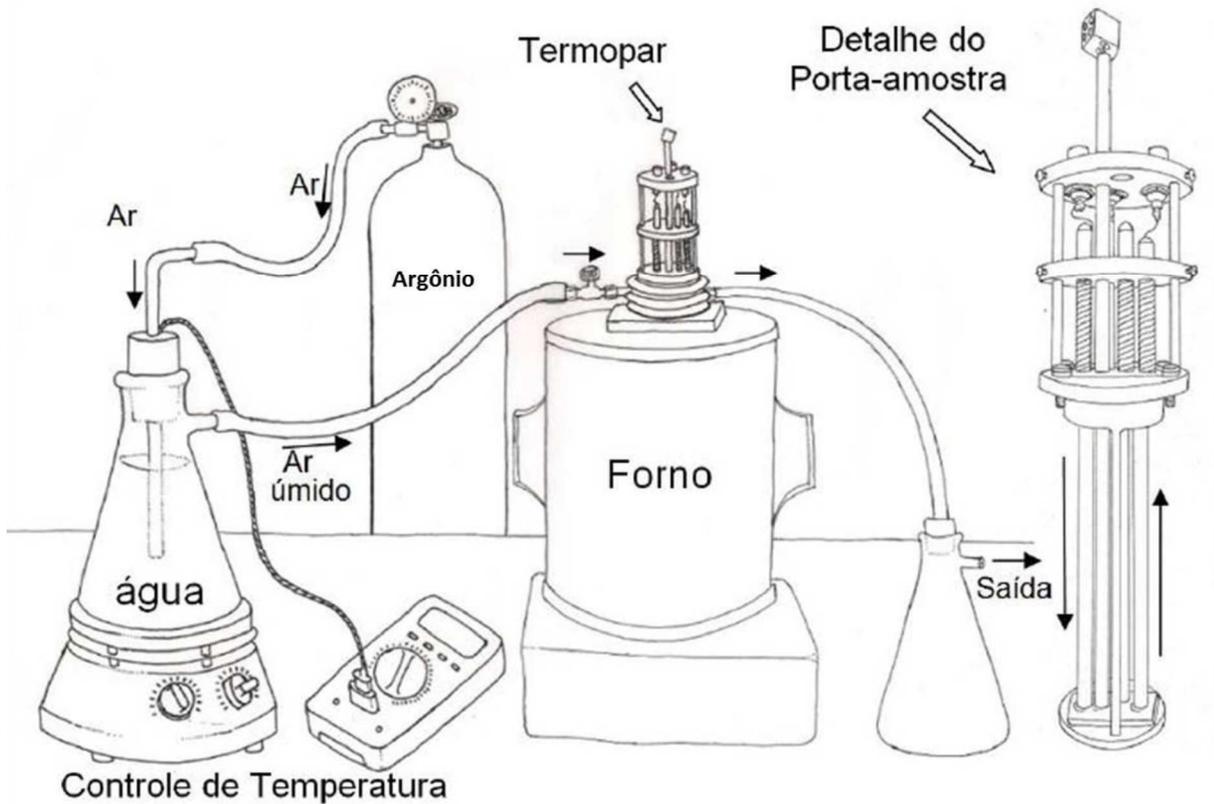


Figura 3.3. Esquema do sistema de medida utilizado para obtenção da condutividade protônica das amostras de BZY20.

A resistividade das amostras foi determinada através da equação (3.2). Com estes valores foi determinada a condutividade elétrica em cada temperatura para traçar os gráficos de Arrhenius.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (3.2)$$

Para cálculo da condutividade microscópica dos contornos de grão, foi utilizada a equação (2.11).

Os ajustes para determinação das energias de ativação para condutividade das amostras foram realizados com o software Origin, utilizando a função de ajuste linear.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM, TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FASE PEROVSKITA E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para acompanhar a formação de fases cristalinas durante as etapas de calcinação e sinterização, foi utilizado como padrão para a fase perovskita desejada, BZY20, o difratograma obtido na base de dados do ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* (Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas), de referência 187802, correspondente à composição nominal BZY20, com estrutura cristalina cúbica [19]. A densidade teórica da fase BZY20 considerada na análise dos resultados é de  $5,95\text{g/cm}^3$ , obtida do padrão cristalográfico.

#### 4.1.1 Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20

Os pós calcinados a  $1100^\circ\text{C}$  moídos tanto por 10h quanto por 24h foram observados em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar sua morfologia e a influência do tempo de moagem. A morfologia destes pós está mostrada na Figura 4.1 e Figura 4.2 para os pós BZY20 moídos por 10h e 24h, respectivamente. Essas imagens são dos pós prontos para serem conformados; observa-se que as partículas são semelhantes em forma e tamanho, independentemente do tempo de moagem empregado.

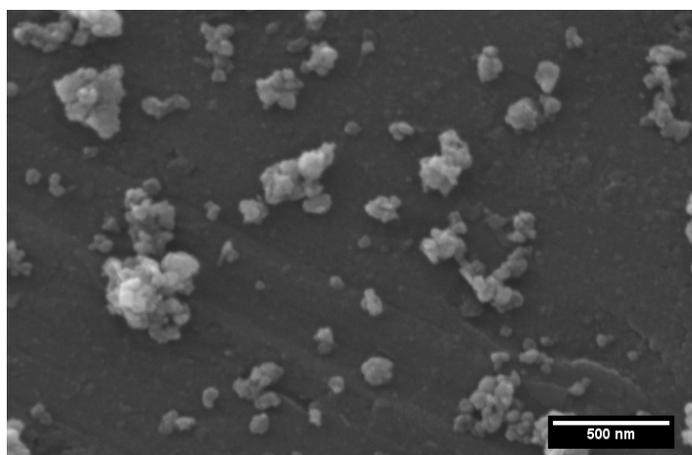


Figura 4.1. Morfologia do pó calcinado a  $1100^\circ\text{C}$  moído em etapas de 10h.

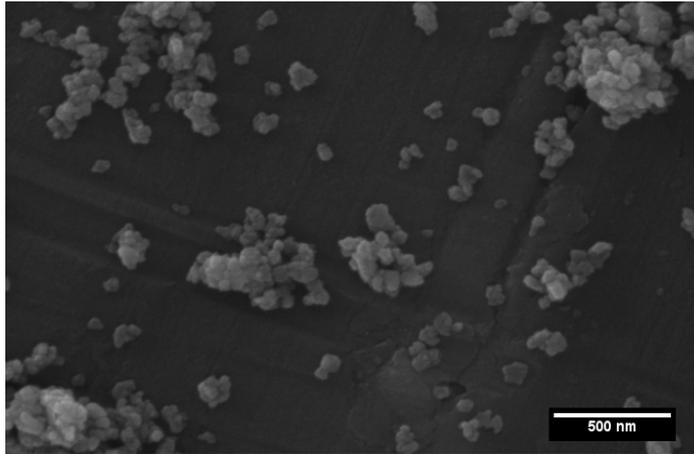


Figura 4.2. Morfologia do pó calcinado a 1100°C moído em etapas de 24h.

Através das imagens de MEV obtidas para estes pós, foi realizada a medida do tamanho médio de partículas destes pós, empregando o software gráfico ImageJ; os histogramas obtidos para a distribuição granulométrica destes pós estão mostrados na Figura 4.3 (moagens 10h) e Figura 4.4 (moagens 24h).

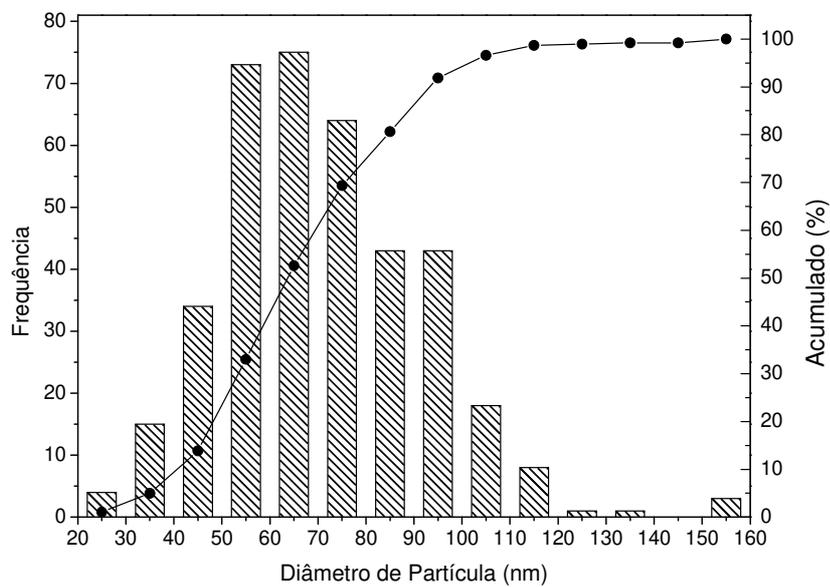


Figura 4.3. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra calcinada a 1100°C e moída em etapas de 10h.

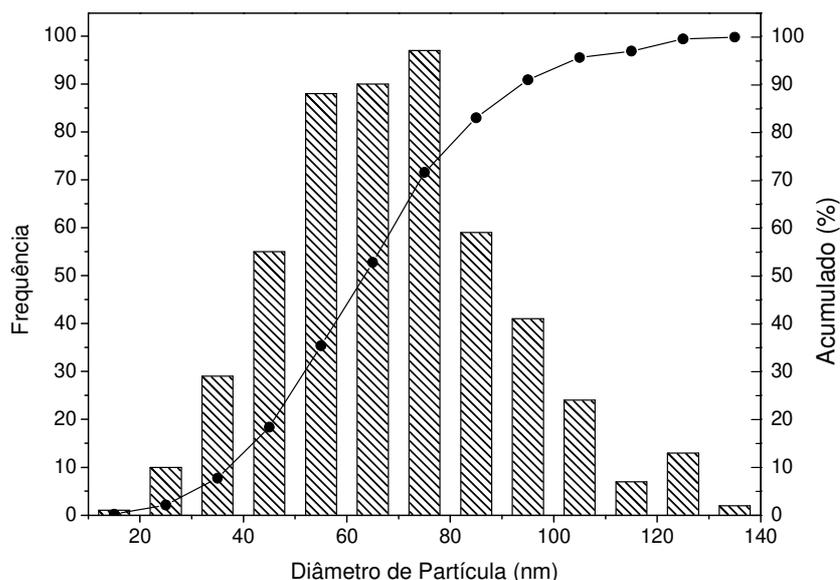


Figura 4.4. Distribuição de tamanhos de partícula para a amostra calcinada a 1100°C e moída em etapas de 24h.

Destes histogramas pode ser observado que em ambos os casos foram obtidos pós nanométricos, com o diâmetro a 90% abaixo de 100nm, e o diâmetro a 10% de aproximadamente 45nm. Para as duas condições de moagem o tamanho médio das partículas foi de 70nm.

Para acompanhar a formação de fases cristalinas durante a calcinação, foi realizada a difração de raios X dos pós calcinados. Os resultados obtidos para o pó BZY20 10h estão na Figura 4.5. Observa-se que a fase formada majoritariamente foi a fase BZ (zirconato de bário,  $\text{BaZrO}_3$ , ICSD 290002), e houve início da formação da fase BZY20, como se pode ver no alargamento à esquerda dos picos. Isto fica evidenciado nos excertos do difratograma principal. Também foi verificada a presença de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ , ICSD 15196) e óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ , ICSD 57157) remanescentes, que não reagiram durante a síntese. A formação de BZ ao invés de BZY20 durante a calcinação, segundo Cervera e colaboradores [114], deve-se ao fato de que a fase BZ é preferencialmente formada por questões termodinâmicas, e isso causa a formação de um núcleo de BZ, com uma região rica em bário e ítrio ao redor destes núcleos. A presença de óxido de ítrio (que não entrou em solução sólida na estrutura perovskita) não foi detectada com clareza, e isto pode estar relacionado ao fato de que o pico principal desta fase é muito próximo do pico principal do BZ, e como

este é alargado à esquerda, o pico da ítria pode estar sobreposto ao alargamento à esquerda deste pico.

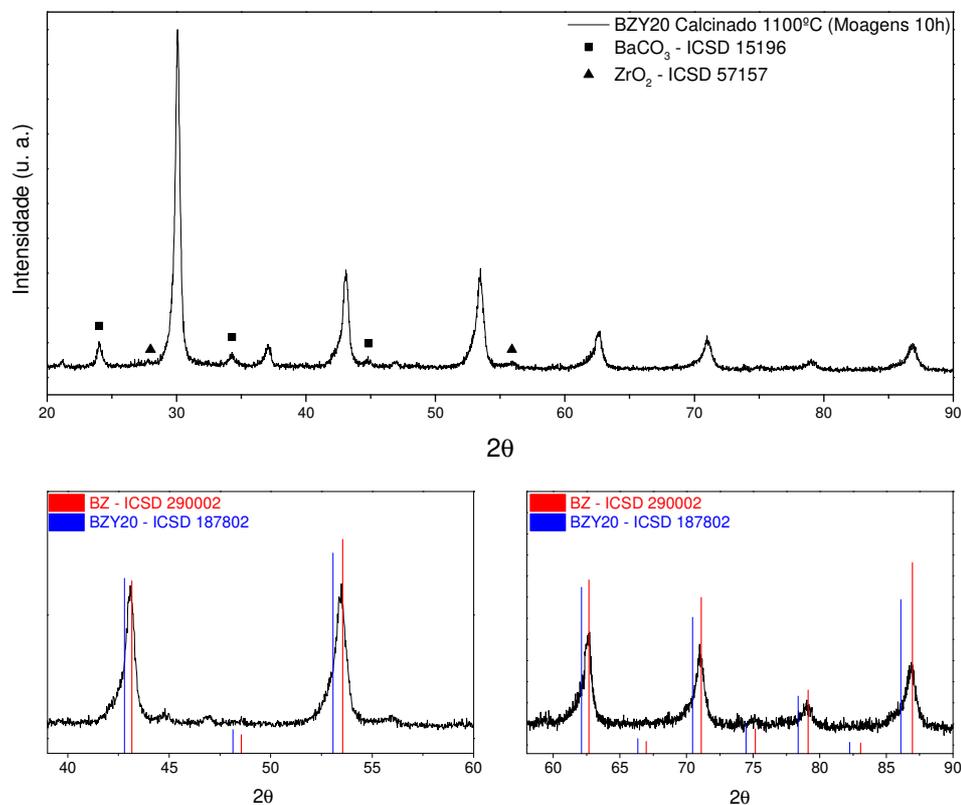


Figura 4.5. Difratoograma de raios X do pó BZY20, com moagens de 10 h, calcinado a 1100°C.

Ao passar o tempo de moagem para 24h, o mesmo comportamento foi observado. O difratograma de raios X desta amostra está na Figura 4.6. A fase formada preferencialmente é a fase BZ, com os picos alargados para a esquerda indicando o início da formação da fase BZY20. Além disso, com as moagens de 24h, carbonato de bário ainda foi detectado como reagente remanescente, mas não mais o óxido de zircônio.

Nos dois tempos de moagem, os picos de difração da fase perovskita em ambos os difratogramas são razoavelmente largos indicando incompleta cristalização.

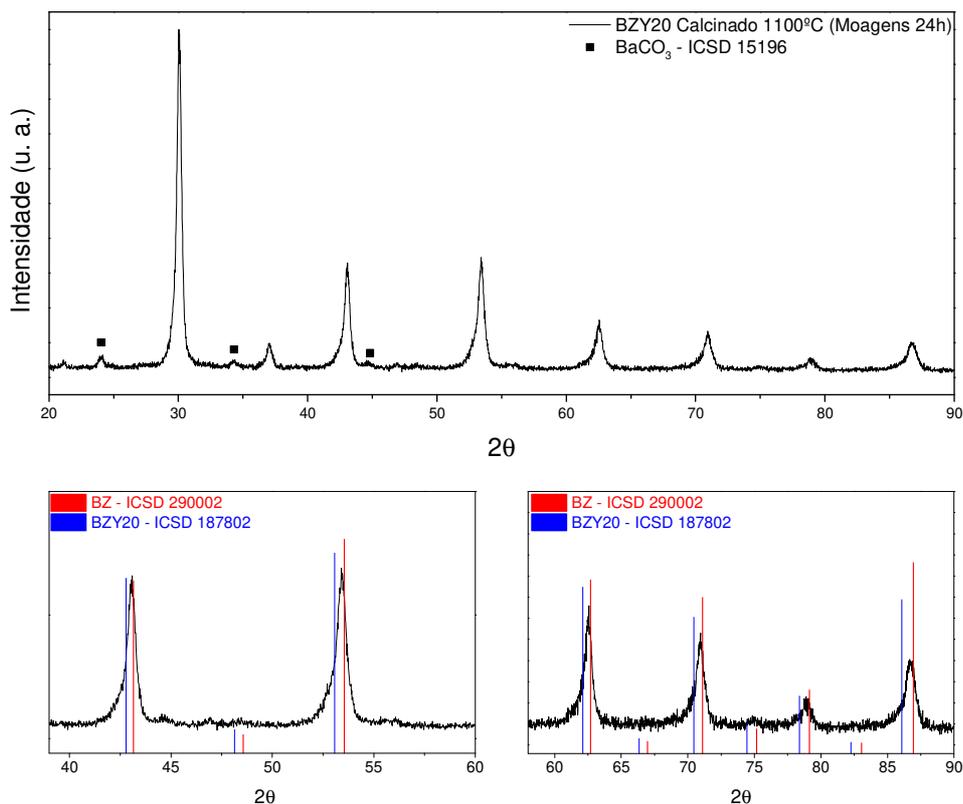


Figura 4.6. Difratoograma de raios X do pó BZY20, com moagens de 24h, calcinado a 1100°C.

O comportamento dos corpos de prova durante a sinterização foi fortemente influenciado pelo tempo de moagem utilizado durante a preparação dos pós apesar de os tamanhos de partículas dos pós com diferentes tempos de moagem serem iguais.

Os corpos de prova preparados com o pó BZY20 10h, após sinterização a 1500°C, ficaram totalmente estilhaçados e aqueles sinterizados a 1600°C saíram íntegros do forno, porém após exposição à atmosfera ambiente durante cerca de 1 semana se degradaram, isto é, com o manuseio se romperam em pequenos pedaços, apesar de ter atingido 98% de densificação. Após a degradação a coloração se tornou mais clara tendendo à branco.

Em relação ao estilhaçamento dentro do forno dos corpos de prova sinterizados a 1500°C pode-se supor, visto que não foi detectado no difratograma de raios X mostrado na Figura 4.7, que a presença de grãos de  $\text{ZrO}_2$  remanescentes sofreram transformação de fase tetragonal-monoclínica durante o resfriamento causando a fratura do corpo cerâmico. Os difratogramas de raios X mostrados na Figura 4.7, das

amostras recém sinterizadas a 1500°C e 1600°C mostram que em ambas as temperaturas a fase BZY20 foi formada a partir do pó BZY20 10h.

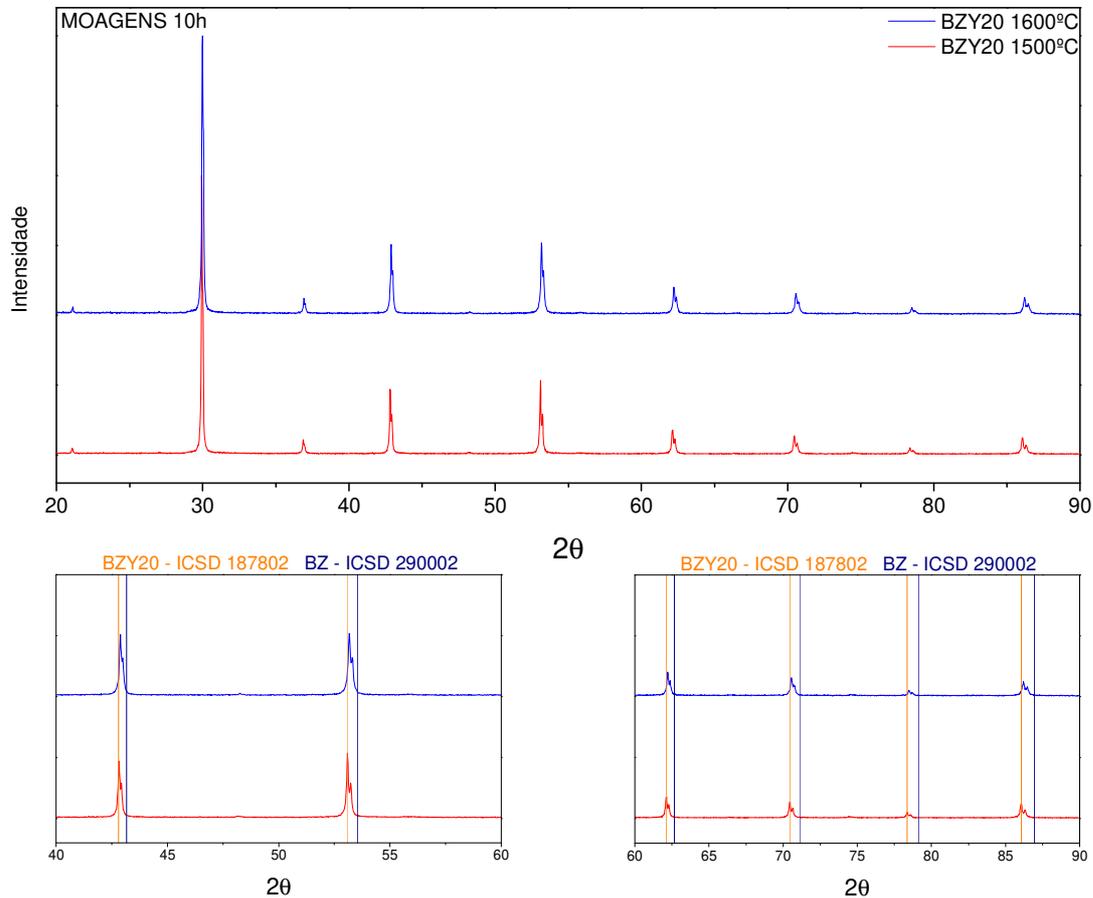


Figura 4.7. Difratograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 10h) recém sinterizadas a 1500°C e 1600°C.

A amostra sinterizada a 1600°C, que se degradou em uma semana, após 2 meses da sinterização foi triturada em almofariz e submetida à difração de raios X. A amostra sinterizada a 1500°C, que saiu estilhaçada do forno, também foi submetida a esta análise. Os difratogramas obtidos nestas condições estão mostrados na Figura 4.8, onde é observada a presença de carbonato de bário. Portanto, as amostras sinterizadas tanto a 1500°C como a 1600°C quando em contato com a atmosfera ambiente sofrem degradação química, que está discutida a seguir.

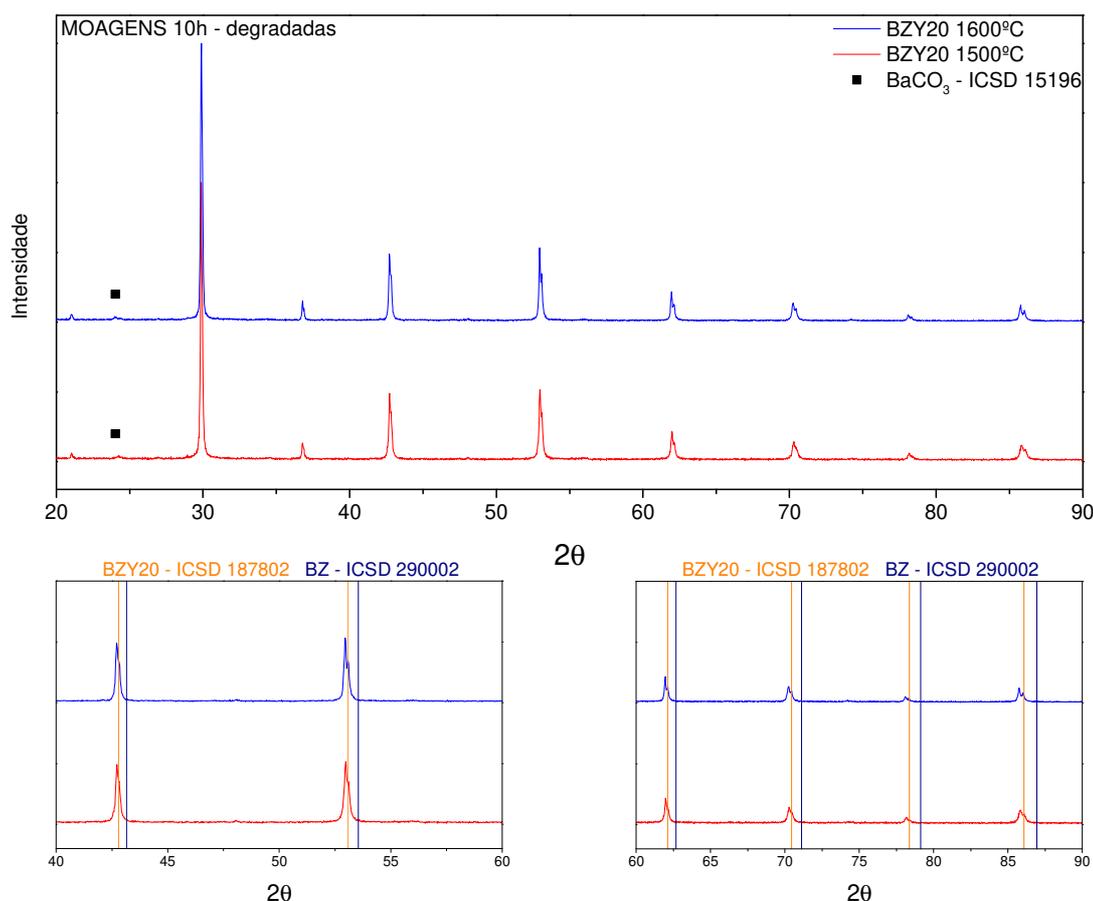


Figura 4.8. Difratograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 10h) sinterizadas a 1500°C e 1600°C, após o processo de degradação em condição ambiente.

A dificuldade na formação da fase perovskita BZY20 pode gerar heterogeneidades na microestrutura; a literatura associa a desintegração das amostras de BZY com a presença de compostos de Ba residual, que em contato com a atmosfera formam carbonato de bário e hidróxido de bário. Conforme observado por Imashuku e colaboradores [115], há formação de dois tipos de grãos nas amostras de BZY15, sendo um deles mais rico em bário; dessa forma, com a exposição à umidade, hidróxido de bário foi formado. Isso permite comparar com o que foi observado por Hakim e colaboradores [97], que verificaram a formação de carbonato de bário a partir do hidróxido de bário em composições BCZY, onde segundo os autores a presença de umidade promove a formação de hidróxido de bário, que por sua vez reage com o gás carbônico atmosférico formando carbonato de bário. Charoonsuk e Vittayakorn [116] também verificaram a formação de carbonato de bário durante a síntese de BaZrO<sub>3</sub>, e descreverem isto como resultado da permanência de óxido de bário não reagido durante a síntese. A formação de carbonato de bário no BaZrO<sub>3</sub> também foi

estudada por Polfus e colaboradores [117], que demonstraram matematicamente que existem orientações cristalográficas mais favoráveis para a incorporação do  $\text{CO}_2$  e conseqüentemente ocorre a formação de um filme de carbonato de bário sobre a superfície do eletrólito.

Para verificar a presença destes compostos (hidróxido de bário e carbonato de bário) nas amostras sinterizadas e degradadas, foi selecionada uma amostra sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  preparada a partir do pó BZY20 10h, que foi moída, e então submetida aos ensaios de espectroscopia no infravermelho pelo método DRIFTS. O resultado da espectroscopia no infravermelho está mostrado na Figura 4.9.

Observa-se as vibrações características da ligação O-H nas faixas de  $3800\text{-}3200\text{cm}^{-1}$  e  $1700\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ , e também as vibrações do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , nas faixas  $1450\text{-}1410\text{cm}^{-1}$  e de  $880\text{-}800\text{cm}^{-1}$ , indicadas na figura [118]. Este resultado evidencia a presença dos grupos  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , que indicam a presença de hidróxido de bário e de carbonato de bário na amostra sinterizada após degradação.

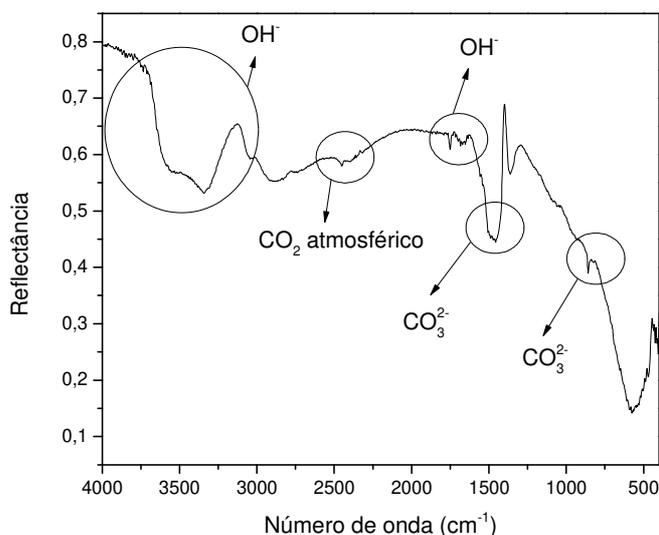


Figura 4.9. Espectroscopia no infravermelho (método DRIFTS) da amostra BZY20 10h sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$ , degradada.

Com o aumento do tempo de moagem, o problema de degradação foi resolvido, e as amostras mostraram estabilidade química. Os difratogramas de raios X das amostras BZY20 24h sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$  estão mostrados na Figura 4.10.

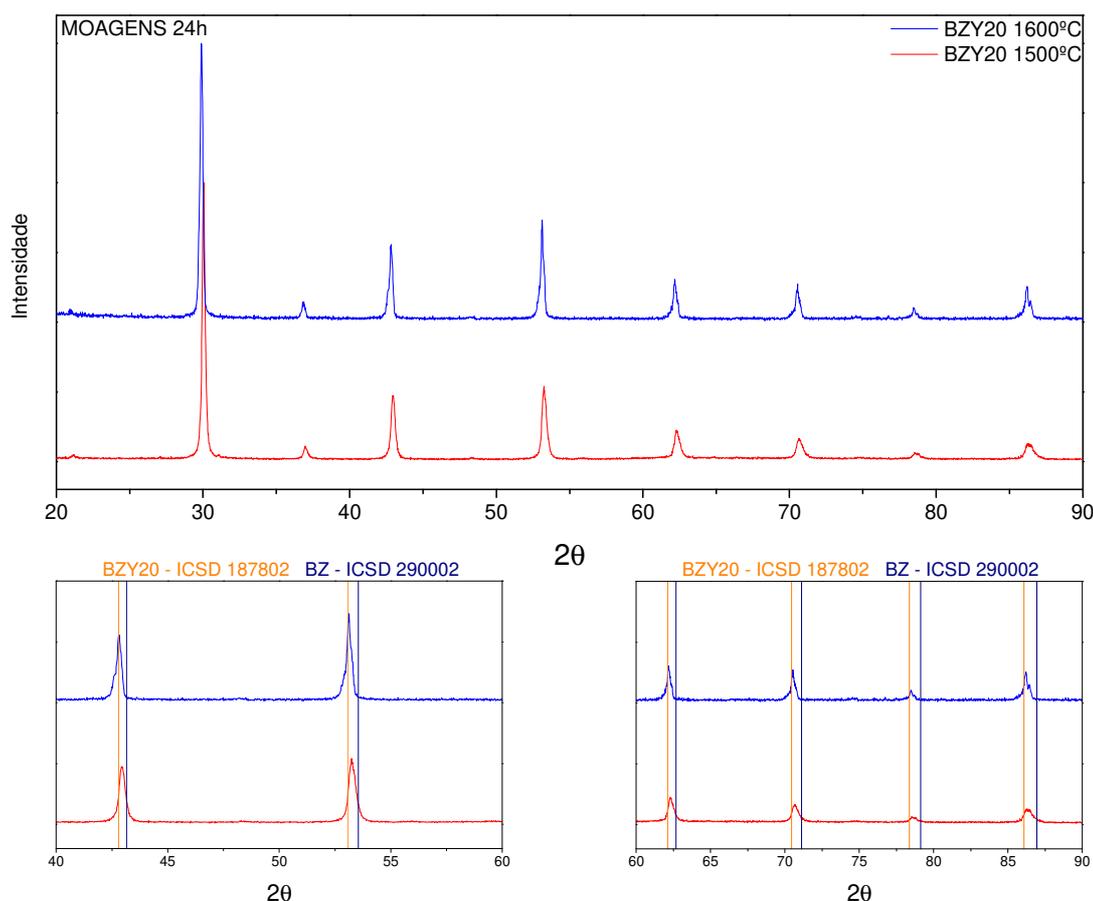


Figura 4.10. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 (moagens 24h) sinterizadas a 1500°C e 1600°C.

Nesse caso, a fase BZY20 foi formada completamente apenas a 1600°C, enquanto na temperatura de sinterização de 1500°C observa-se que os picos de difração estão entre os dois padrões de difração, BZ e BZY20. Também não foram detectadas fases secundárias. O “*split*” dos picos de alto ângulo é devido à difração da radiação  $K_{\alpha 2}$ , que é um dos comprimentos de onda que forma o feixe de radiação [119].

Com os pós moídos durante 24h em cada etapa, os corpos de prova apresentaram densidade superior a 98% da densidade teórica (5,95 g/cm<sup>3</sup>) mesmo quando sinterizados a 1500°C, como mostra a Figura 4.11. As amostras sinterizadas a 1500°C sofreram com o problema da degradação. Foi possível medir a densidade e realizar a difração de raios X, porém em poucos dias elas degradaram mediante exposição ao ambiente. As amostras sinterizadas a 1600°C estão íntegras até o momento (24 meses após sinterização), isto é, mostraram-se quimicamente estáveis.

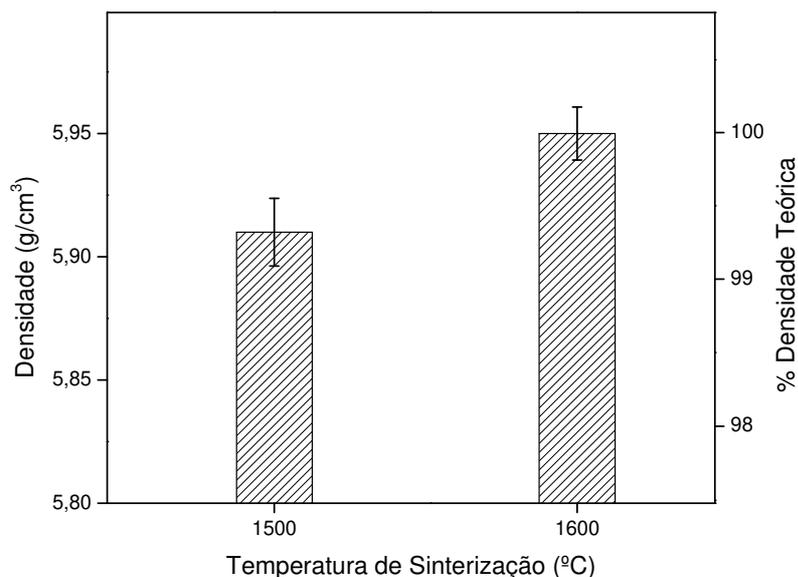


Figura 4.11. Densidade das amostras BZY20 24h sinterizadas a 1500°C e 1600°C.

Os valores de densidade e estabilidade química da composição BZY20 24h obtidos nesta tese contrariam muitos resultados da literatura que mostram ser impossível obter amostras com alta densidade para o BZY20 livre de aditivos, e preparado por rotas convencionais. Os resultados encontrados na literatura mostram densidades de 76% da teórica para sinterização a 1600°C [16,120], 36% para sinterização a 1600°C [121], 92% para sinterização a 1700°C [76], 65,7% sinterizando a 1500°C [122], 80% com sinterização a 1600°C [123], e 71,3% para o BZY20 sinterizado a 1500°C [124]. Os valores obtidos nesta tese evidenciam o importante papel do processamento cerâmico para obtenção de eletrólito cerâmico BZY20 com densificação superior a 95% sinterizado a 1600°C, que é uma temperatura factível do ponto de vista tecnológico.

Portanto, a obtenção da perovskita BZY20 por reação no estado sólido exige mistura muito homogênea, que foi conseguida com 24 horas de moagem. Contudo, não basta especificar o tempo de moagem. A relação meio de moagem:material e tipo de moinho são rigorosamente importantes. Os resultados apresentados nesta tese são para a relação 20:1 em peso bola:material, em moinho vibratório.

#### 4.1.2 Composições com Aditivos de Sinterização

A dificuldade encontrada por pesquisadores para obter amostras densas de BZY20 sinterizadas a 1600°C levou a intensa busca por aditivos inorgânicos. Nesta

tese foi investigado também o efeito de alguns aditivos tanto na obtenção da fase de interesse como também na densificação e desenvolvimento microestrutural.

Os pós com aditivos de sinterização também foram submetidos à difração de raios X para verificar a formação de fase. As características encontradas foram as mesmas que para os pós sem aditivo, com a fase perovskita como fase principal, e ainda uma porção remanescente de carbonato de bário, óxido de zircônio e óxido de ítrio, contudo para alguns aditivos foi detectada fase secundária envolvendo o aditivo e íons formadores da fase de interesse, principalmente o Ba. Os aditivos de sinterização foram empregados em pequenas quantidades, entre 0,25-1,7%mol, e não foram detectados nos difratogramas. Os difratogramas de raios X dos pós aditivados estão mostrados a seguir. A justificativa para o uso desses aditivos está no capítulo Materiais e Métodos.

#### 4.1.2.1 Composição Aditivada com Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio foi adicionado na proporção de 1,3%mol (0,5% em massa), e foi empregada a moagem em etapas de 10h. O difratograma deste pó calcinado está apresentado na Figura 4.12. Observa-se que em relação ao pó sem aditivos, esta composição também apresentou a fase BZ como fase majoritária, com picos mais simétricos. Também foram detectados reagentes remanescentes, sendo o carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ , ICSD 15196), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ , ICSD 57157), e óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ICSD 86813).

Ao passar para a sinterização dos corpos de prova de composição nominal BZYA, foi observado que as amostras sinterizadas abaixo de 1600°C sofreram com a fratura catastrófica durante o resfriamento, saindo estilhaçadas do forno, da mesma maneira que para a composição BZY20 10h. A Figura 4.13 mostra os difratogramas de raios X para as amostras BZYA sinterizadas a 1400°C, 1500°C e 1600°C, sendo que as duas primeiras foram analisadas a partir dos pedaços estilhaçados moídos, e a última a partir de uma pastilha íntegra moída. No difratograma das amostras sinterizadas a 1400°C e 1500°C foi detectada uma fase secundária não identificada.

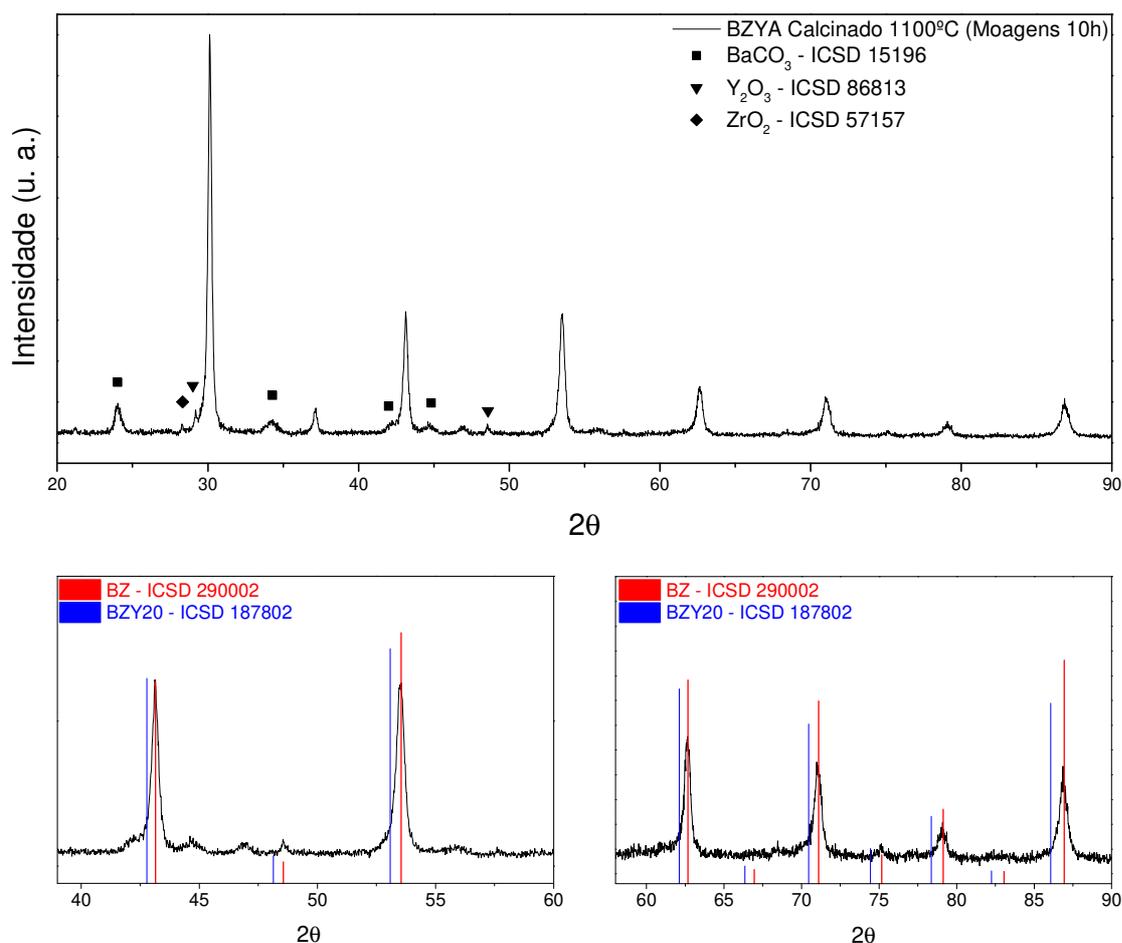


Figura 4.12. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYA com moagens de 10h, calcinado a 1100°C.

Os difratogramas da Figura 4.13 mostram também a evolução da formação da fase BZY20. O pó é majoritariamente formado pela fase BZ, Figura 4.12, e durante o aumento de temperatura de sinterização foi transformando-se gradativamente em BZY20. Na amostra sinterizada a 1400°C, observa-se que as duas fases coexistem com todos os picos de difração duplos, coincidindo com as duas fichas, do BZ e BZY20. Ao passar para 1500°C, a porção de BZY20 já é maior, porém ainda existe a fase BZ. E finalmente a 1600°C observa-se a formação da fase BZY20 de forma majoritária, e sendo os picos mais simétricos e estreitos, contudo levemente deslocados em relação ao padrão. Este deslocamento pode ser atribuído à presença de alumínio em solução sólida na perovskita, como já mostrado na literatura [125]. Os corpos sinterizados a 1600°C mantiveram-se íntegros após a sinterização e continuam íntegros após 24 meses da sinterização.

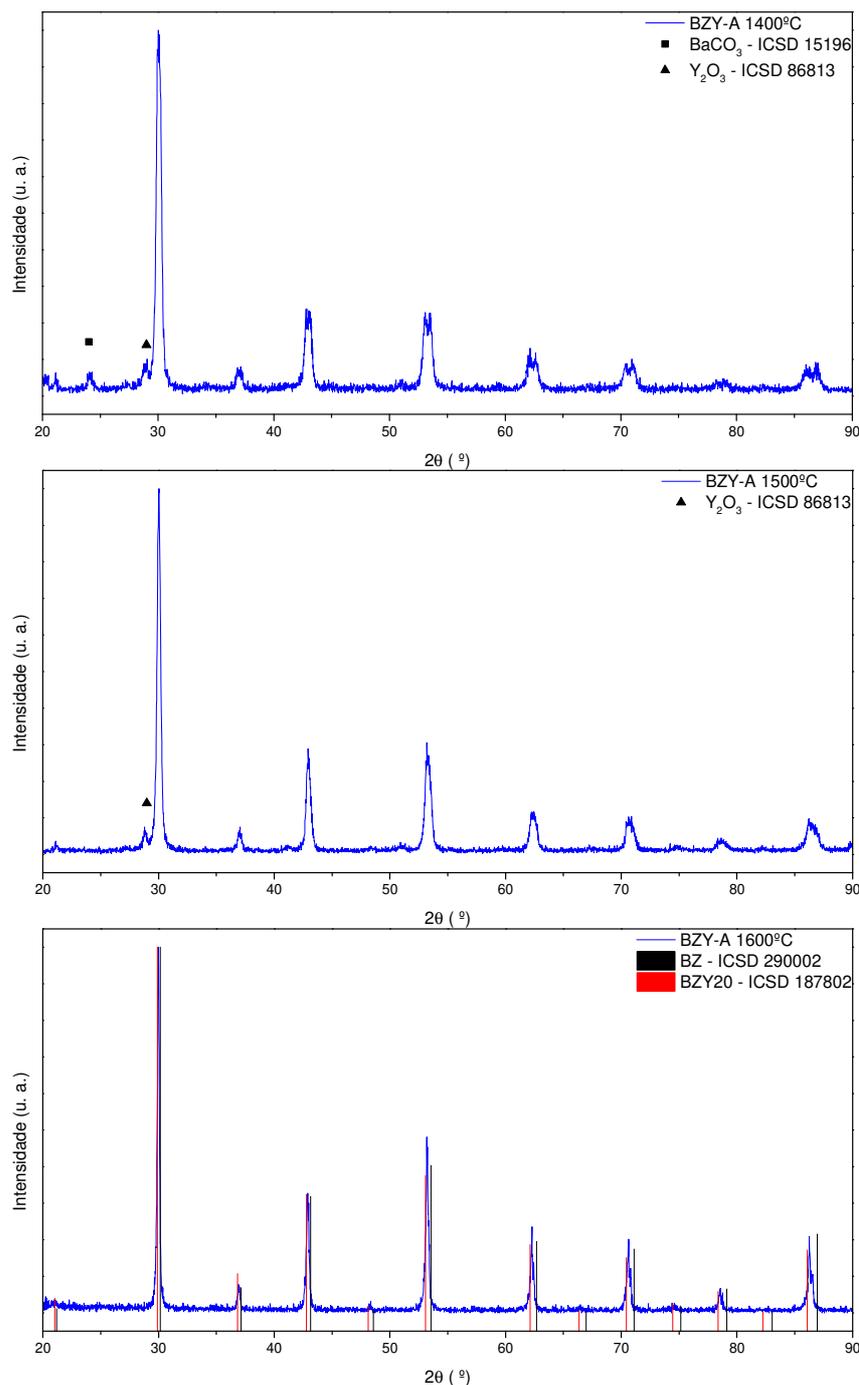


Figura 4.13. Difratogramas de raios X das amostras BZYA sinterizadas a 1400°C, 1500°C e 1600°C.

Apesar de proporcionar uma amostra monofásica, dentro do limite de detecção da difração de raios X, e se mostrar quimicamente estável após sinterização a 1600°C, a presença de óxido de alumínio não foi eficiente para promover densificação, visto que a densidade neste caso foi a menor obtida dentre todas as amostras, de 5,45g/cm<sup>3</sup> (91,6%DT), contra 5,84g/cm<sup>3</sup> (98,2%DT) para a amostra BZY20 10h, e 5,95g/cm<sup>3</sup> (100%DT) para a amostra BZY20 24h todas sinterizadas a 1600°C. Este resultado

concorda com Duval e colaboradores [125] que obtiveram densidade relativa de 85% para amostras de BZY10 com adição de 4%mol de alumina sinterizadas a 1720°C, e também não detectaram outras fases além da perovskita BZY10 através de difração de raios X; além disso, verificaram que o parâmetro de rede diminuiu com a adição de alumina, o que pode indicar a entrada do alumínio como solução sólida na estrutura, já que os raios iônicos do  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Al^{3+}$  são 0,72Å, 0,90Å, e 0,54Å, respectivamente.

Segundo Tong e colaboradores [96], a presença de alumina como aditivo de sinterização promoveu a formação de uma única fase perovskita, porém concluíram que a adição de Al não permite obter corpos de prova íntegros e com densidade relativa alta.

Neste trabalho, as amostras com alumina foram as que apresentaram a menor densidade relativa, porém mostraram boa estabilidade estrutural, não sofrendo degradação como as amostras sem aditivos preparadas nas mesmas condições de moagem (etapas de 10h). Por esta razão foi investigada a adição de óxido de alumínio e óxido de zinco concomitantemente. O óxido de zinco é conhecido como um aditivo de sinterização eficiente.

#### 4.1.2.2 Composição Aditivada com Óxido de Alumínio + Óxido de Zinco

A composição BZYAZn teve a adição concomitante de 1,3%mol de alumina e 1,7%mol de óxido de zinco. A difração de raios X dos pós calcinados a 1100°C preparados com a moagem por 10h detectou a fase BZ e reagentes remanescentes,  $BaCO_3$ ,  $Y_2O_3$  e  $ZrO_2$ , enquanto que com a moagem por 24h não foi detectada a presença da ítria. Foram detectadas as fases BZ, e carbonato de bário e zircônia como reagentes remanescentes. Estes difratogramas estão mostrados na Figura 4.14 e Figura 4.15, respectivamente.

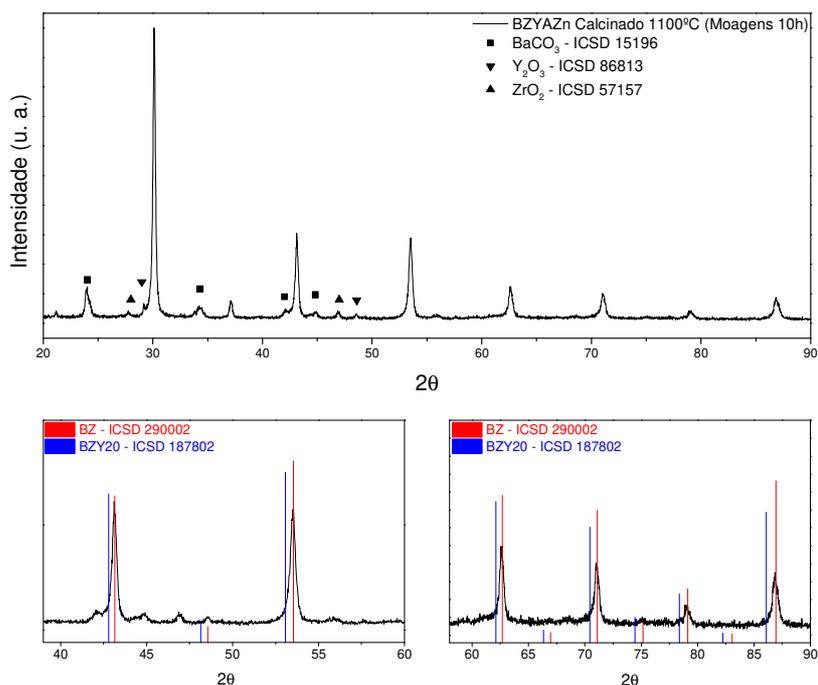


Figura 4.14. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYAZn com moagem de 10h, calcinado a 1100°C.

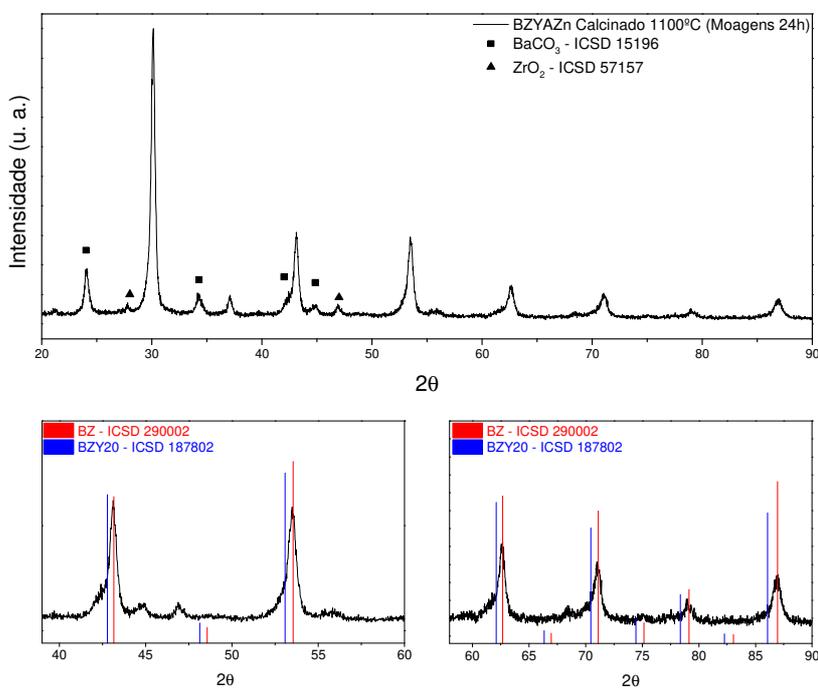


Figura 4.15. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYAZn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.

Com aumento da temperatura de sinterização, foi sendo gradativamente formada a fase BZY20, sendo que a 1600°C a formação foi completa. Os

difratogramas das amostras sinterizadas da composição BZYAZn estão mostrados na Figura 4.16 para os pós moídos por 10h, e Figura 4.17 para os pós moídos por 24h.

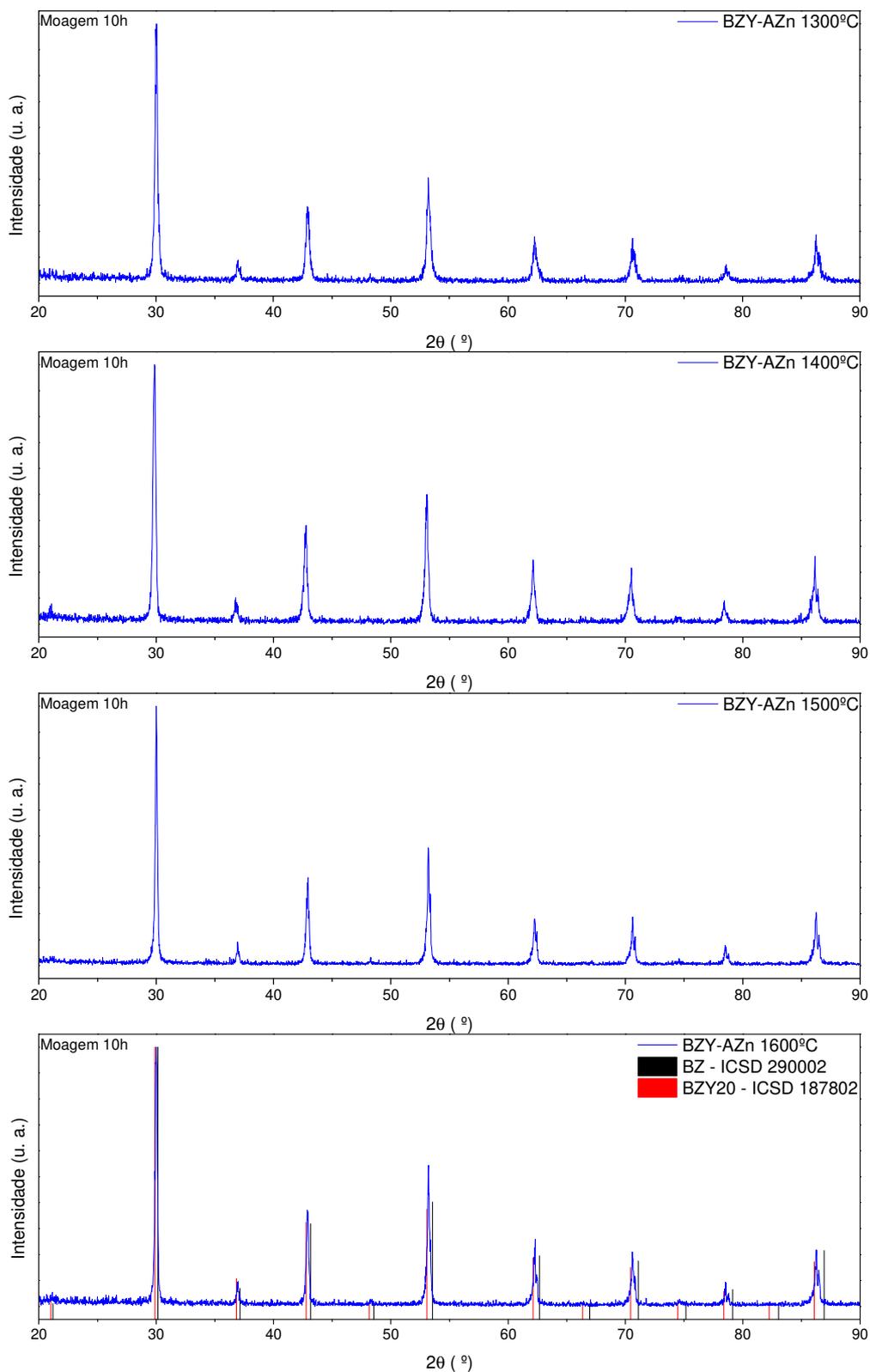


Figura 4.16. Difratograma de raios X das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas entre 1300°C e 1600°C.

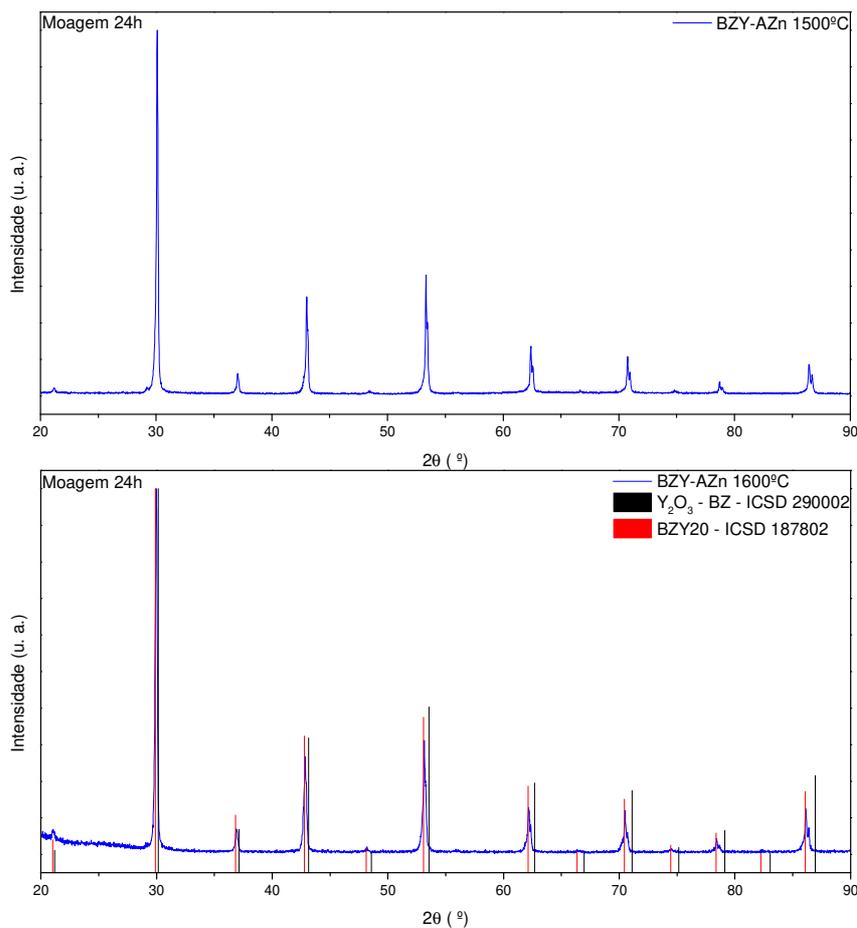


Figura 4.17. Difratograma de raios X das amostras BZYAZn 24h, sinterizadas a 1500°C e 1600°C.

A Figura 4.18 mostra a densidade dos corpos sinterizados em função da temperatura de sinterização. Os corpos preparados a partir do pó obtido com moagem de 10h apresentou densificação maior que 97% após sinterização a 1300°C, mostrando o forte efeito do Zn como agente densificador. E a densidade manteve-se aproximadamente constante entre 1300°C e 1600°C. Porém, a fase BZY20 apenas foi completamente formada a 1600°C, como evidenciado na difração de raios X.

Com o tempo de moagem de 24h, a densidade obtida aumentou de 1500°C para 1600°C, mostrando que o aumento no tempo de moagem, e conseqüentemente mistura mais homogênea dos reagentes, proporcionou o ganho de densidade aliado com a formação completa da fase desejada.

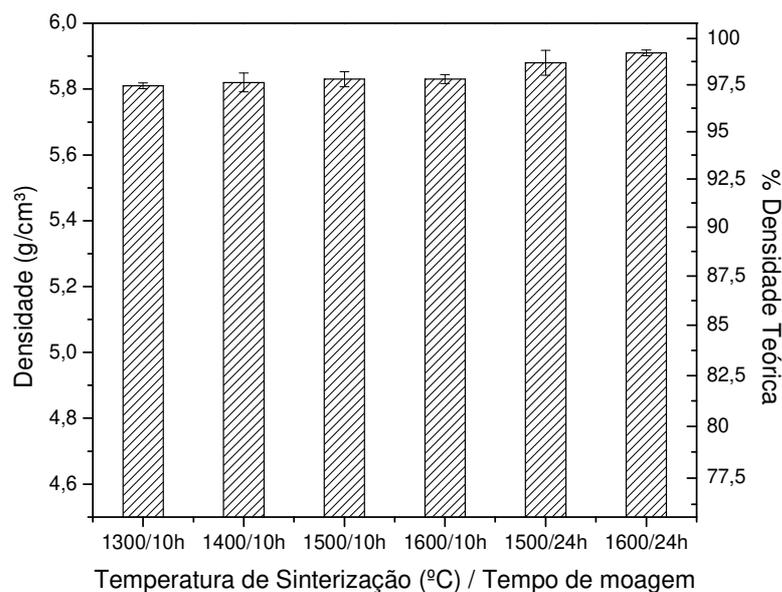


Figura 4.18. Densidade das amostras da composição BZYAZn.

Todas as amostras contendo óxidos de alumínio e zinco concomitantemente apresentaram-se quimicamente estáveis, mesmo com a moagem por 10h, não sendo afetadas pela exposição à atmosfera ambiente.

#### 4.1.2.3 Composição Aditivada com Óxido de Zinco

Na adição de 1,7%mol de óxido de zinco foram empregadas as moagens por 10h e 24h e para a adição de 0,5%mol a moagem foi realizada apenas por 24h. Os difratogramas estão mostrados na Figura 4.19, Figura 4.20 e Figura 4.21, respectivamente. A fase majoritária nos pós calcinados é a fase BZ, conforme já apresentado nas composições anteriores. Com a utilização de zinco em maior teor, nas amostras BZYZn, observou-se a formação da fase BZ, e ainda a presença remanescente de carbonato de bário, ítria e zircônia. Para a moagem destes pós por 24h, o alargamento dos picos à esquerda foi mais pronunciado, mostrando que o maior tempo de moagem proporcionou o início da formação da fase BZY20 durante a calcinação. Porém, ainda assim a fase majoritária e efetivamente mostrada no difratograma é a fase BZ.

Ao empregar o zinco em menor teor, nas amostras BZY5Zn, os picos são também mais largos, e não foram observadas zircônia e ítria remanescentes, apenas o carbonato de bário.

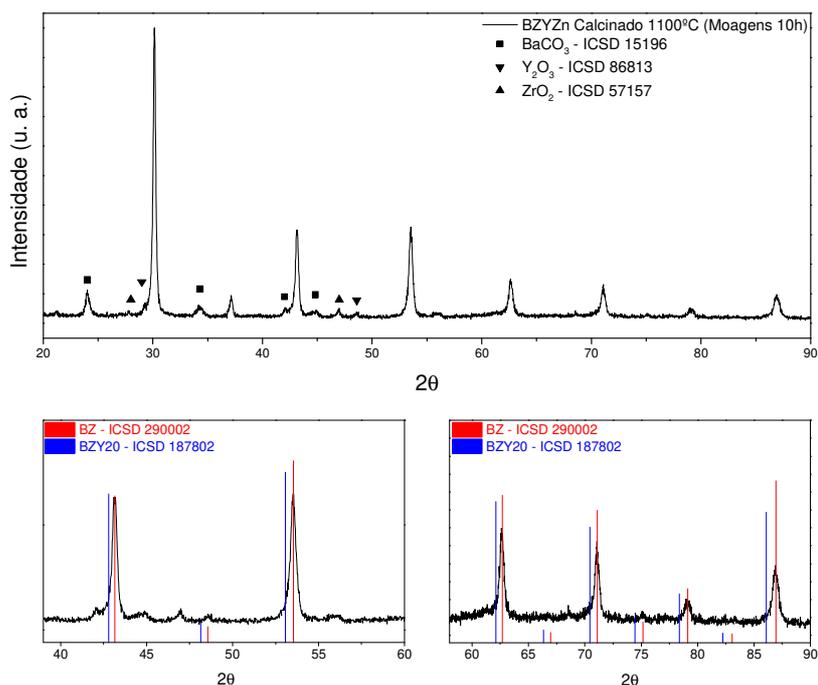


Figura 4.19. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYzn com moagem de 10h, calcinado a 1100°C.

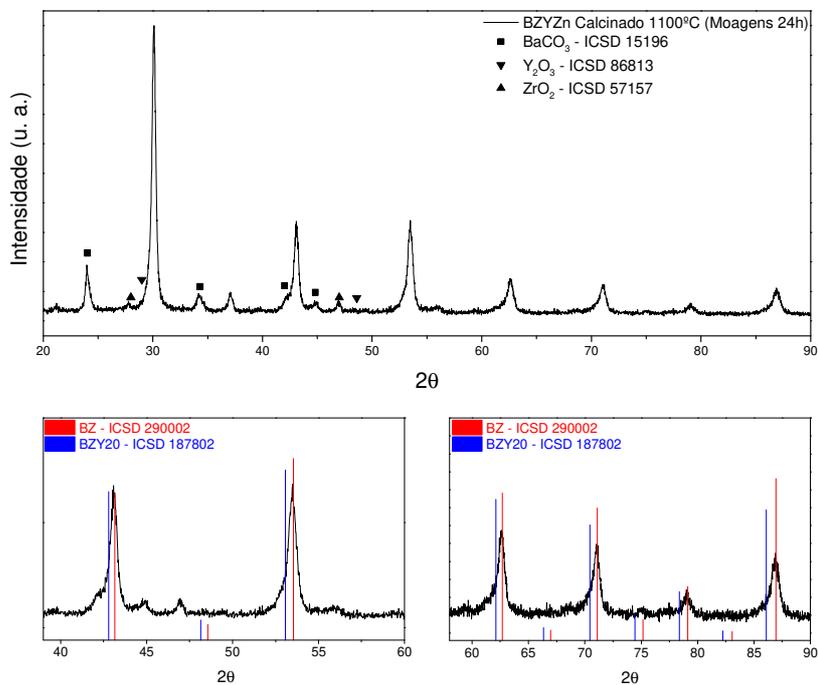


Figura 4.20. Difratoograma de raios X do pó da composição BZYzn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.

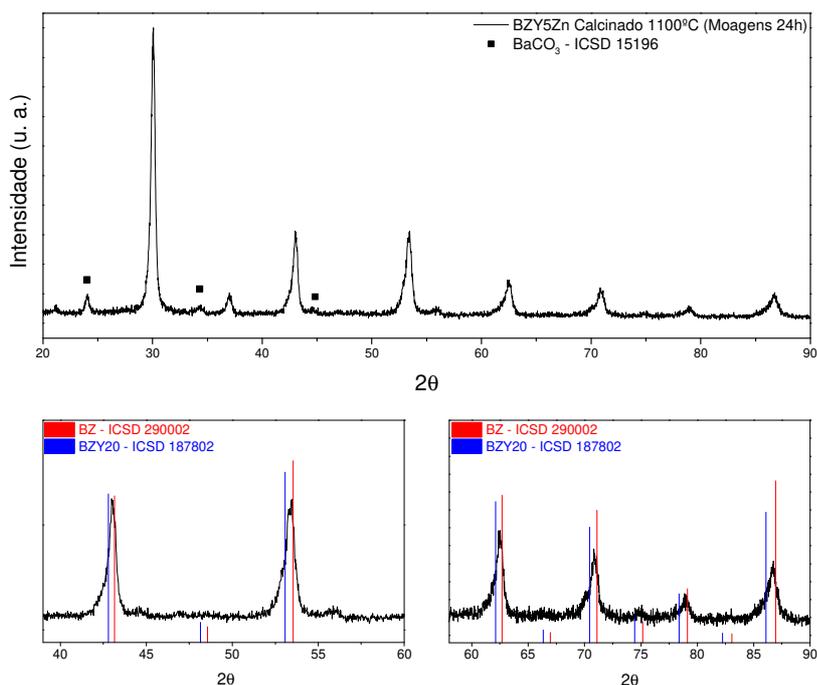


Figura 4.21. Difratograma de raios X do pó da composição BZY5Zn com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.

Os difratogramas de raios X das amostras contendo óxido de zinco sinterizadas estão mostrados na Figura 4.22 para a composição BZYZn, e na Figura 4.23 para a composição BZY5Zn. Durante a sinterização destas amostras, a fase BZY20 foi formada. Observa-se que a 1500°C, para a amostra BZYZn já existe apenas a fase BZY20, diferentemente do que foi observado com a utilização de alumina, onde apenas a 1600°C ocorreu a completa formação de BZY20.

Ao empregar o menor teor de zinco, a fase BZY20 foi formada em temperatura tão baixa quanto 1300°C, o que mostra que a presença de zinco em menor quantidade foi benéfica para o desenvolvimento das fases.

O excesso de ZnO, além de dificultar a formação da fase de interesse, fez com que as amostras sinterizadas desta composição apresentassem estabilidade química apenas após sinterização a 1600°C, e com a moagem por 24h. Em temperaturas menores de sinterização elas se degradaram em pouco tempo após serem retiradas do forno.

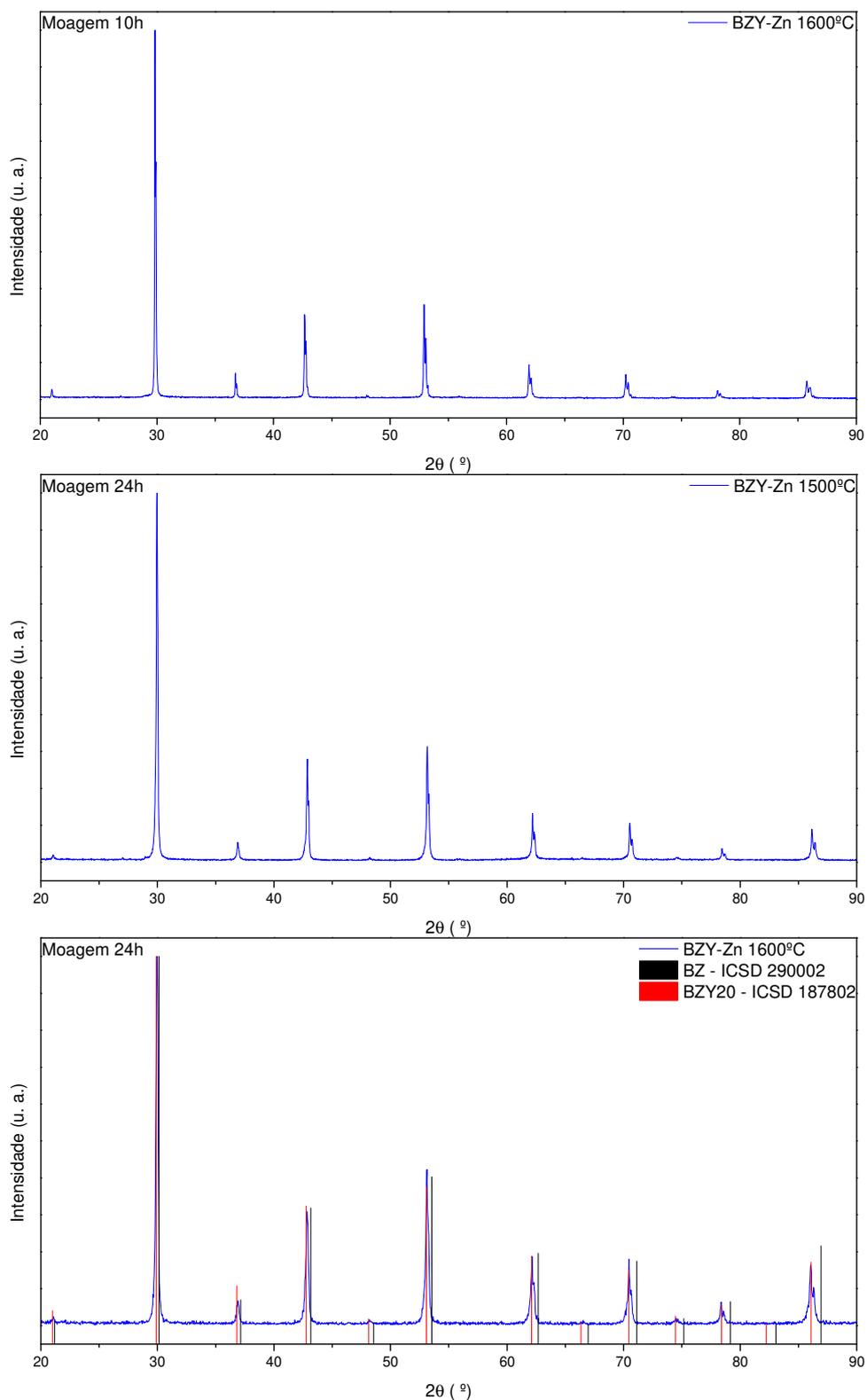


Figura 4.22. Difratoigramas de raios X das amostras BZYZn sinterizadas a 1500°C e 1600°C.

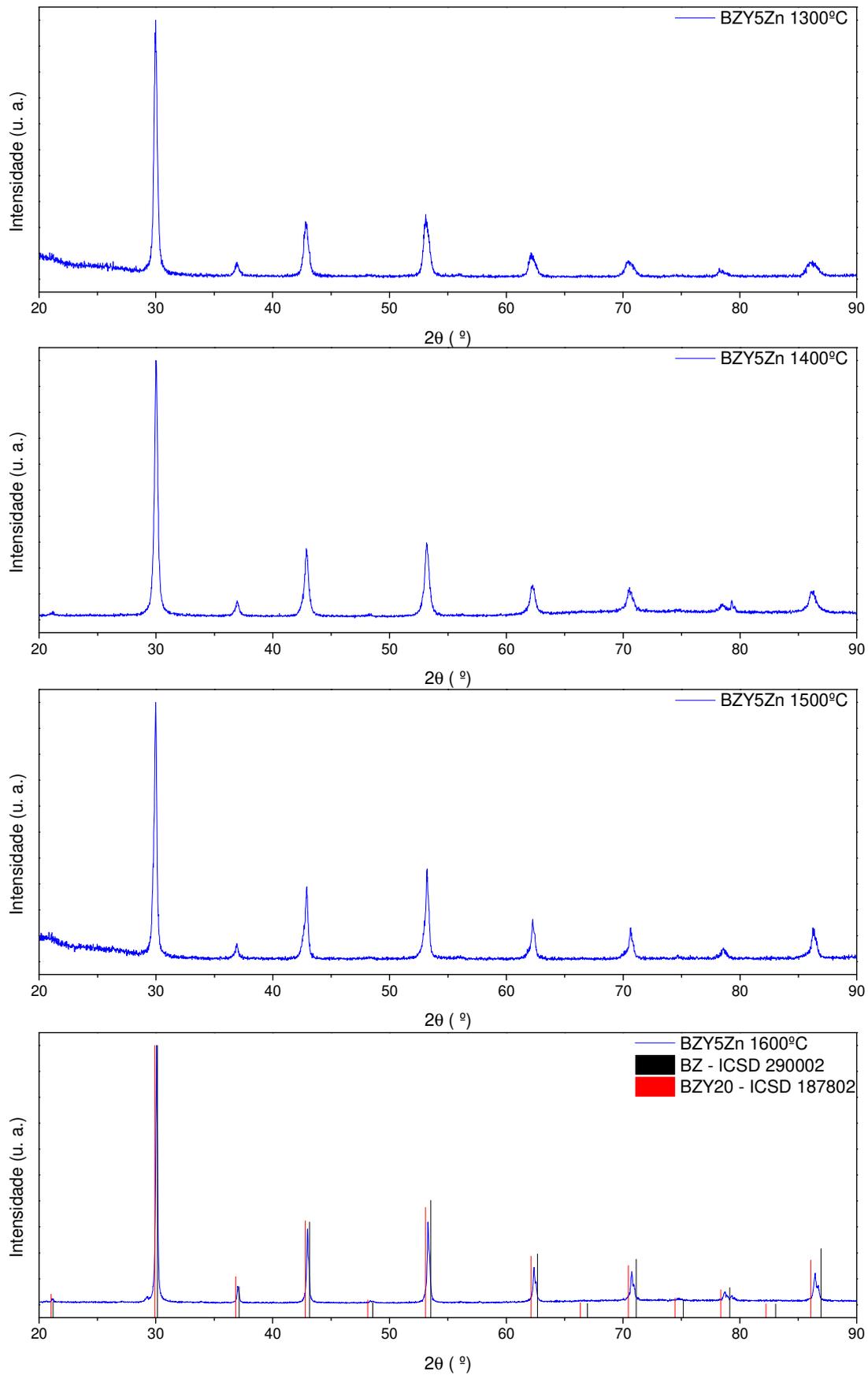


Figura 4.23. Difratoigramas de raios X das amostras BZY5Zn sinterizadas entre 1300°C e 1600°C.

A curva de densificação da composição BZY5Zn é mostrada na Figura 4.24. Importante esclarecer que o valor da densidade colocado no gráfico para da amostra sinterizada a 1200°C corresponde ao valor da densidade a verde. A amostra sinterizada nesta temperatura saiu do forno na forma de pó, isto é, após a eliminação do ligante não ocorreu nenhuma adesão entre as partículas. Na Figura 4.24 é observado que a densidade após sinterização a 1300°C foi superior a 97% da densidade teórica, o que mostra que a aditivação com ZnO em quantidade adequada favorece fortemente o processo de densificação. O acentuado aumento de densidade obtido variando a temperatura em apenas 100°C, entre 1200°C e 1300°C, só pode ser devido à densificação via fase líquida, que será discutida no item análise das microestruturas.

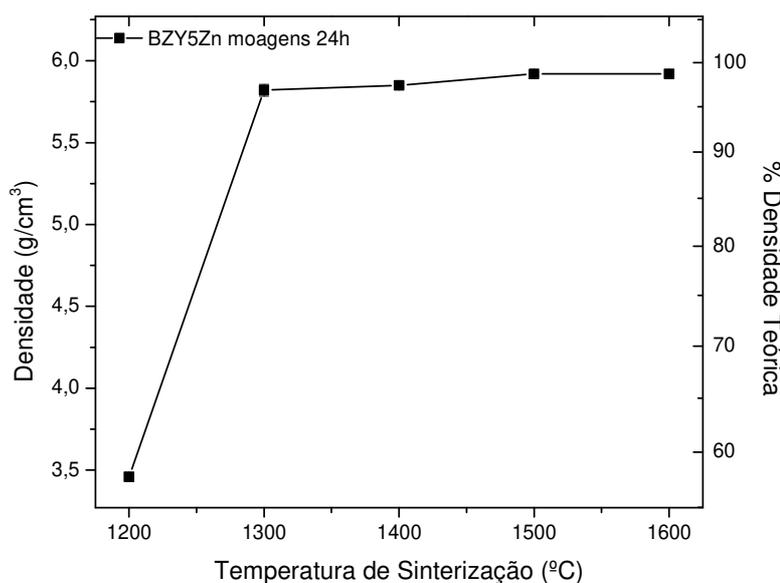


Figura 4.24. Densidade das amostras contendo óxido de zinco.

Estes resultados mostram a importância do processamento cerâmico neste sistema, pois com um teor baixo de aditivo foi possível obter amostras com alta densidade e estabilidade química, o que contradiz os resultados da literatura. Babilo e Haile [93] adicionaram 4%mol de ZnO ao pó BZY15 preparado pelo método de combustão e obtiveram densidade de 93% da densidade teórica para sinterização a 1300°C. Tao e Irvine [126] adicionaram ~3,4%mol de ZnO no BZY20 e obtiveram 96% de densificação após sinterizar a 1325°C. Muccillo e colaboradores [127] adicionaram ao BZY20 ~6,8%mol de ZnO, e obtiveram densidade de 98,9% de densificação mas

para sinterização a 1500°C. No presente trabalho, com a adição de apenas 0,5%mol de ZnO foi obtido 97,5% de densificação a 1300°C.

Contudo, a literatura é bastante conflitante sobre o mecanismo de atuação do ZnO como agente densificante. Babilo e Haile [93], que adicionaram 4%mol de ZnO e detectaram Zn nos contornos de grão atribuíram a elevada densificação após sinterização a 1300°C ao aumento da difusão no estado sólido no contorno de grão devido ao aumento da concentração de vacâncias na região intergranular. Mas, como a condutividade elétrica do grão da amostra aditivada foi menor do que a sem aditivo, os autores sugeriram também a presença de Zn na rede da perovskita. Tao e Irvine [126] propuseram como possível mecanismo de atuação do Zn como agente densificador a reação entre ZnO e BaO formando algum óxido de zinco e bário de baixo ponto de fusão. Os autores citam uma publicação de Spitsbergen [128], que aborda a obtenção de BaZnO<sub>2</sub> a 1000°C contudo não mencionam a temperatura de fusão. Neste mesmo trabalho [128] é mencionado que a obtenção de BaZnO<sub>2</sub> a 1000°C foi em atmosfera de N<sub>2</sub>, que não é a atmosfera utilizada durante a sinterização das composições BZY20. Peng e colaboradores [129] adicionaram ~3,4%mol de ZnO ao pó BZY20 preparado pelo método de combustão e realizaram a sinterização a 1450°C. Não mencionaram a densidade obtida mas por análise da microestrutura por MEV afirmaram que a amostra era densa. Observaram a presença de fase vítrea, não identificada, e a atribuíram à um eutético qualquer contendo ZnO.

No item 4.2.2.3 desta tese, correspondente à análise das microestruturas, será discutido e apresentado um modelo para a atuação do ZnO como agente densificante e também como estimulador do crescimento de grão.

#### 4.1.2.4 Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC

O uso de YBC como aditivo de sinterização do BZY20 não consta da literatura. Este aditivo foi sintetizado para utilização nas composições, através da reação no estado sólido, conforme descrito na metodologia. Após calcinação a 850°C foi determinado por difração de raios X a presença das fases YBC123 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, ICSD-39359) e YBC211 (Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, ICSD-32707), conforme mostra a Figura 4.25. O aditivo empregado foi, portanto, uma mistura destas duas fases, e denominado YBC.

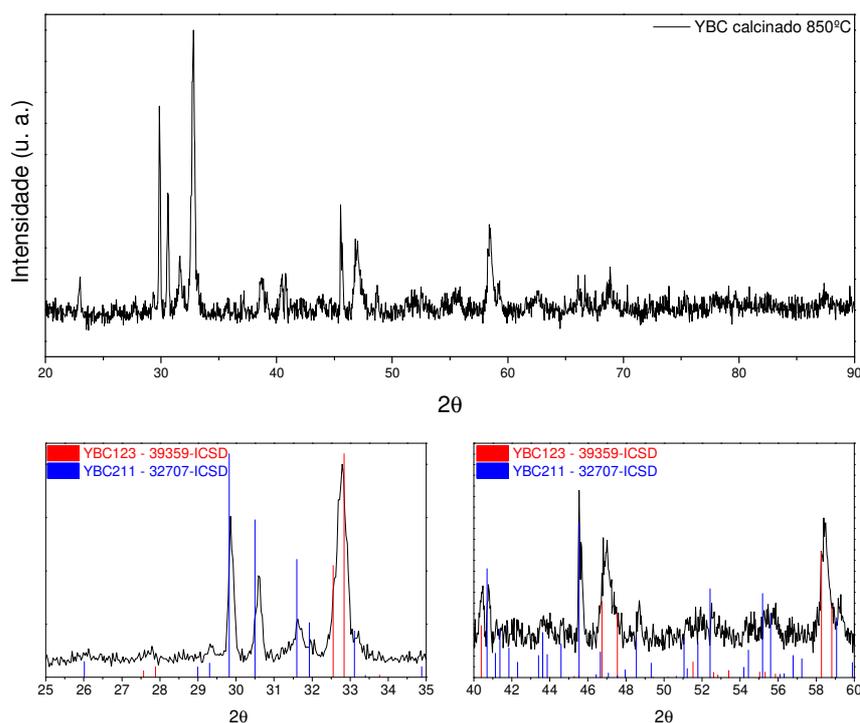


Figura 4.25. Difratoograma de raios X do aditivo YBC calcinado a 850°C, mostrando a separação em duas fases,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

Composições de BZY20 foram aditivadas utilizando os seguintes teores de YBC: 0,25%mol, e 0,5%mol. As moagens para estas composições foram realizadas apenas em etapas de 24h.

O sistema YBC apresenta fases com baixo ponto de fusão, na faixa de 1000°C. Na temperatura de calcinação da composição BZY20 aditivada com YBC, 1100°C, existem três pontos que favorecem a formação da perovskita BZY20:

- O aditivo atinge a fase líquida, facilitando as reações;
- O Y e o Ba são elementos formadores da perovskita;
- O Cu é conhecido como bom aditivo de sinterização das perovskitas dos sistemas BCY e BZY.

A eficiência do Cu como aditivo de sinterização para o BCY e BZY foi observada por Presto e colaboradores [130] para o BCY15 que obtiveram amostras de BCY15 com densidade superior a 96% a partir de sinterização a 1100°C; Gao e colaboradores [131] obtiveram densidade de 97% para o BZY10 aditivado com 4%mol CuO e sinterizado a 1400° por 4h e Biswas e colaboradores [132] utilizaram uma mistura de

BaO-CuO com baixo ponto de fusão para aditivar o BZY15 tendo sido obtido 97% de densidade em amostras sinterizadas a 1300°C por 2h.

De fato, para as composições contendo 0,25%mol e 0,5%mol de YBC, observa-se na Figura 4.26 e Figura 4.27, respectivamente, que a fase formada preferencialmente continua sendo a fase BZ, porém os difratogramas estão deslocados em direção à fase BZY20, diferentemente do que foi observado empregando os outros aditivos, onde apenas o pico alargado à esquerda foi observado. Observa-se também a presença de carbonato de bário residual, mas também a ausência de outros reagentes remanescentes. Isto mostra que este aditivo, pelo baixo ponto de fusão, favoreceu as reações de formação da fase de interesse em temperaturas mais baixas do que com os outros aditivos.

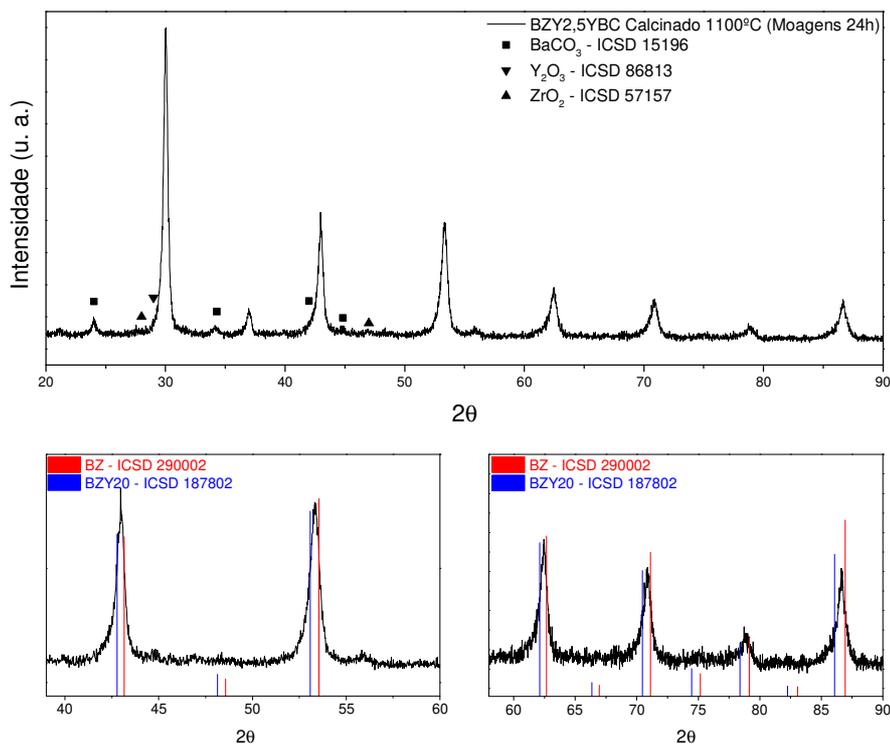


Figura 4.26. Difratograma de raios X do pó da composição BZY<sub>2,5</sub>YBC com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.

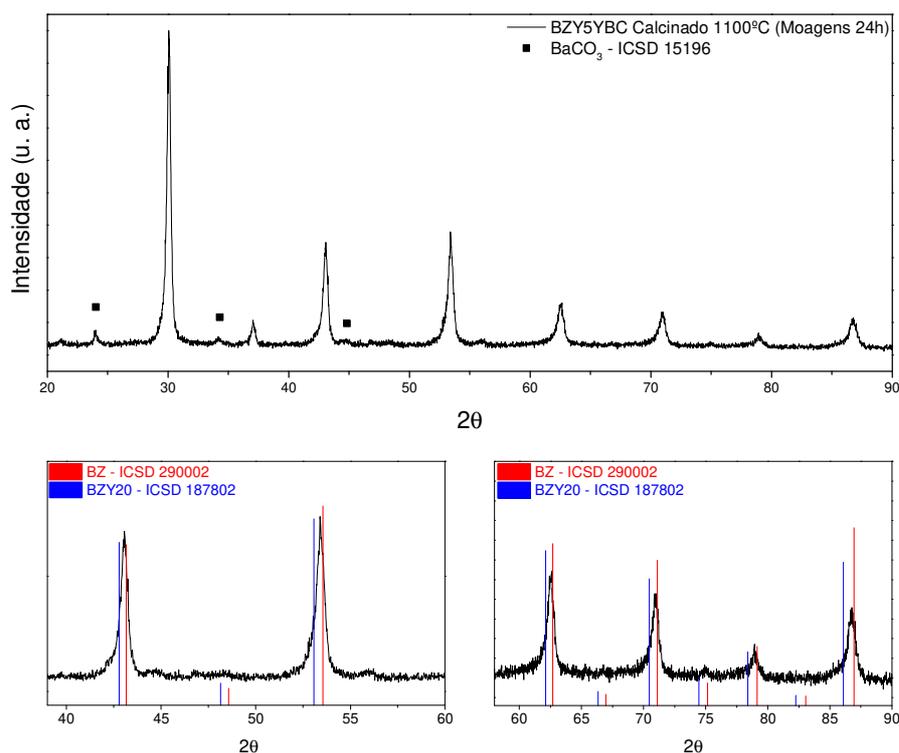


Figura 4.27. Difratograma de raios X do pó da composição BZY5YBC com moagem de 24h, calcinado a 1100°C.

Outro fato bastante relevante é que os difratogramas das Figura 4.26 e Figura 4.27 são idênticos ao da composição BZY20 (Figura 4.6), isto é, sem aditivo. Neste aspecto, o YBC pode ser considerado um aditivo melhor do que aqueles já apresentados pois o pó calcinado apresenta formação mais pronunciada da fase BZY20, apenas com  $\text{BaCO}_3$  como reagente remanescente, e com ausência dos outros reagentes como observado no caso das composições com os outros aditivos. Dessa forma, os teores de 0,25%mol e 0,5%mol de aditivo YBC mostraram-se muito eficientes para o desenvolvimento das fases no sistema BZY20, contribuindo para a obtenção de pós mais homogêneos do que os pós obtidos com a utilização dos outros aditivos.

A maior influência deste aditivo na formação da fase perovskita fica evidenciada ao analisar os difratogramas das amostras sinterizadas. Para as amostras BZY2,5YBC, cujos difratogramas estão mostrados na Figura 4.28, observa-se que na temperatura de sinterização de 1300°C ocorreu quase a completa formação da fase BZY20, mas ainda existe uma porção de fase BZ, e isso é evidenciado pela posição

dos picos de difração. Na temperatura de sinterização de 1400°C, os picos indicam a formação majoritária da fase BZY20.

A Figura 4.29 mostra os difratogramas de amostras sinterizadas entre 1200°C e 1600°C da composição com 0,5%mol de YBC, BZY5YBC. A região entre 40° e 60° está mostrada de maneira ampliada na Figura 4.30. A evolução da fase BZY20 é nitidamente observada. A amostra a 1200°C apresenta ainda significativa quantidade da fase BZ caracterizada pelo alargamento do pico à direita. As amostras sinterizadas a 1400°C e 1500°C não apresentam alargamento na região da fase BZ, porém o pico da fase BZY20 está deslocado à direita mostrando estrutura com menor parâmetro de rede, provavelmente por ainda não ter sido atingida a estequiometria. A amostra sinterizada a 1600°C mostra os picos de difração rigorosamente coincidentes com o padrão do BZY20. Os picos de difração mostrados no “zoom” para altos ângulos das amostras sinterizadas entre 1400°C e 1600°C mostram um “split”, à direita, devido à radiação  $K_{\alpha 2}$ .

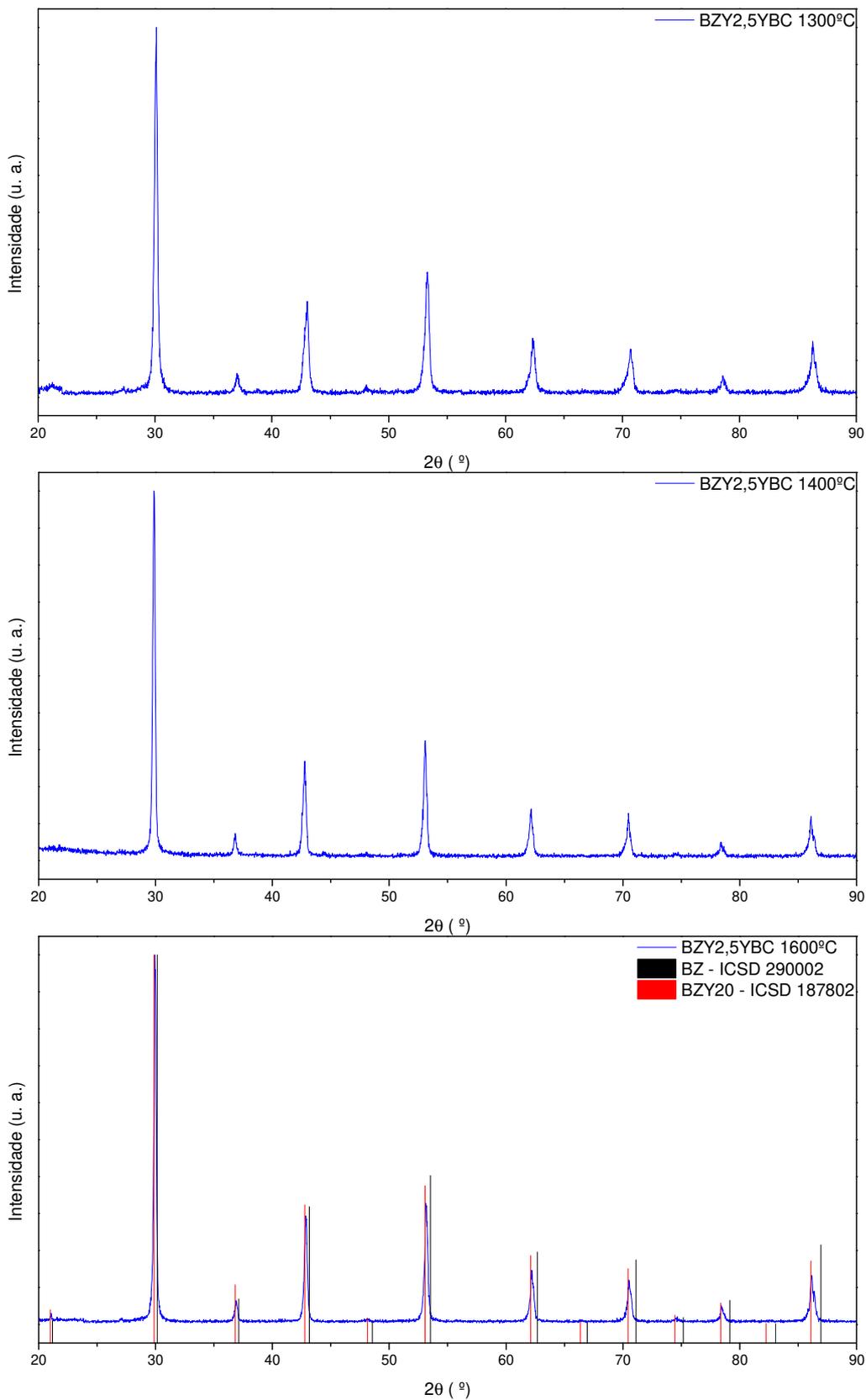


Figura 4.28. Difratoigramas de raios X das amostras BZY<sub>2,5</sub>YBC sinterizadas a 1300°C, 1400°C e 1600°C.

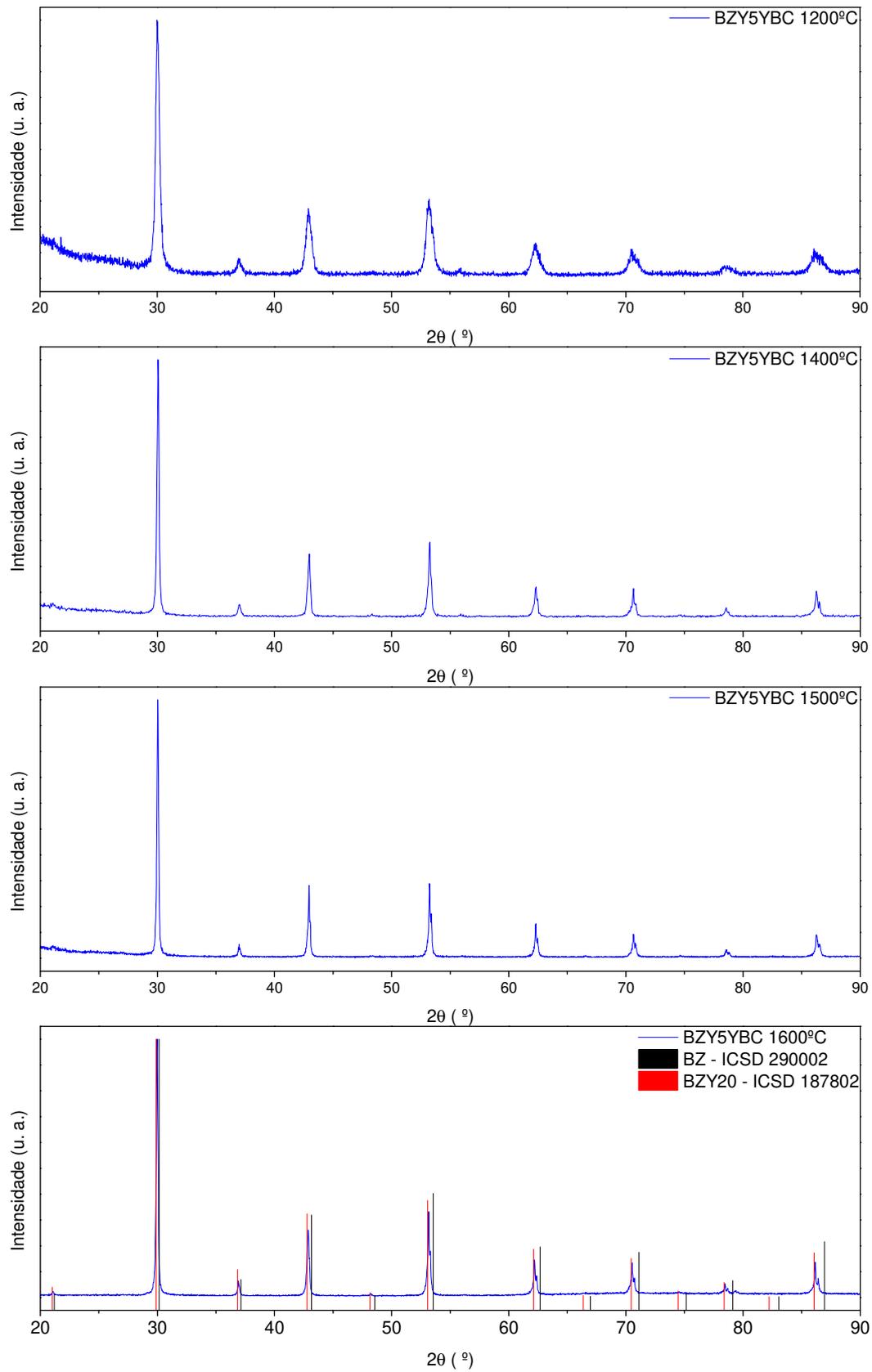


Figura 4.29. Difratogramas de raios X das amostras BZY5YBC sinterizadas entre 1200°C e 1600°C.

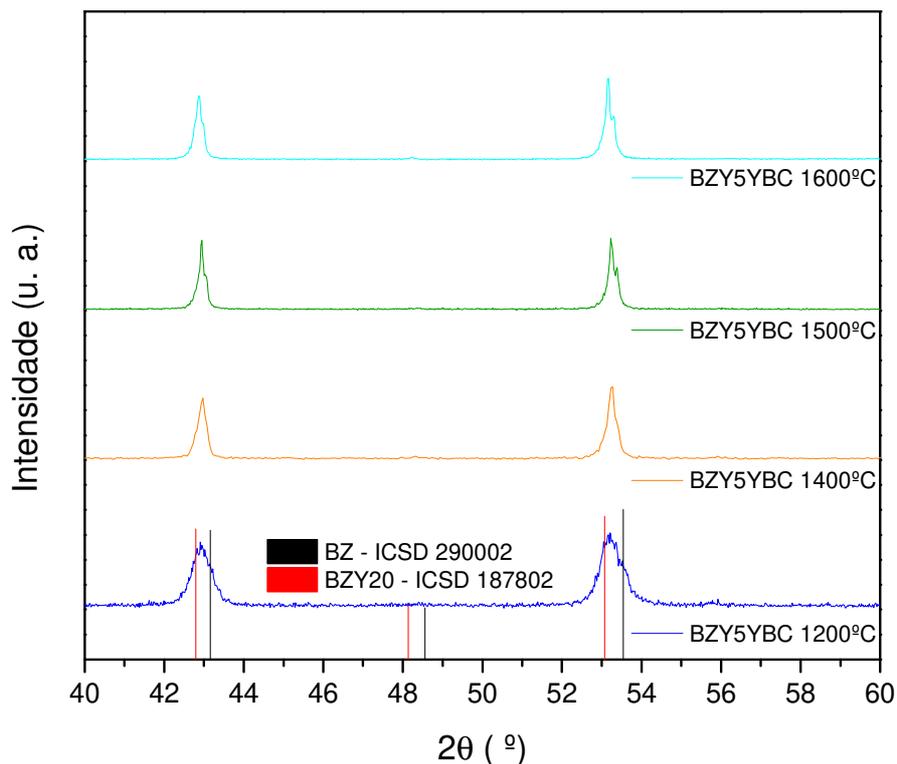


Figura 4.30. Difratogramas de raios X da composição BZY5YBC sinterizada entre 1200°C e 1600°C, na faixa de  $2\theta$  entre 40° e 60°.

A evolução da densificação durante a sinterização das amostras aditivadas com YBC está mostrada na Figura 4.31. Para a composição com 0,25%mol de YBC, BZY2,5YBC, a máxima densidade foi obtida para sinterização a 1400°C, enquanto que para a amostra com 0,5%mol, BZY5YBC, a máxima densificação ocorreu a 1300°C.

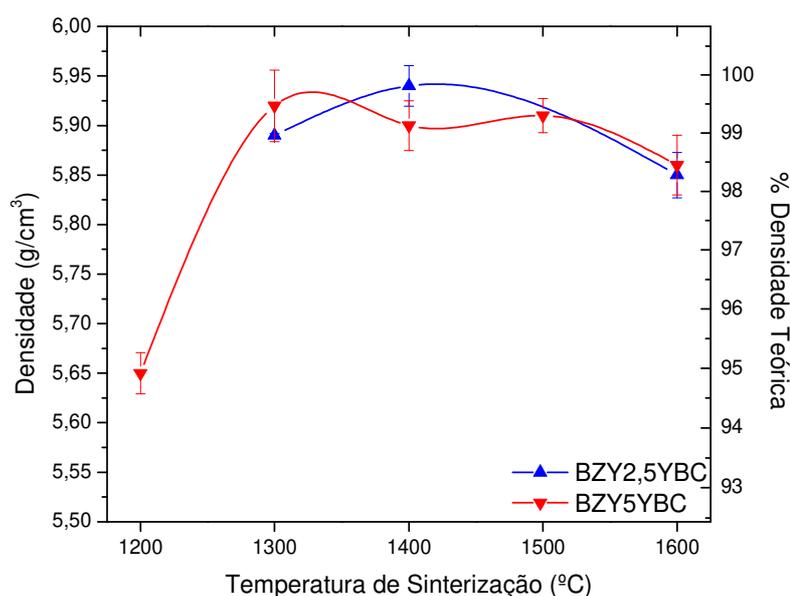


Figura 4.31. Densidade das amostras contendo o aditivo de sinterização YBC.

A elevada densificação das amostras aditivadas com YBC em temperaturas relativamente baixas em relação à composição sem aditivo (Figura 4.11) mostra a eficiência do YBC como aditivo de sinterização do BZY20.

Portanto, a aditivação com YBC favoreceu a formação da fase perovskita de interesse, BZY20, mesmo que em pequena intensidade, porém a densificação durante a sinterização foi fortemente favorecida comparando com a amostra sem aditivo. Contudo, para um aditivo de sinterização ser classificado como bom, não basta a análise das fases cristalinas por difração de raios X e a ocorrência de densificação maior que 95% em temperaturas relativamente baixas. O aditivo deve também influenciar positivamente no desenvolvimento da microestrutura, tanto em relação ao tamanho de grão e presença de fases secundárias não detectadas pela difração de raios X, como também na propriedade de interesse, que no caso específico desta tese é a condutividade elétrica.

Nos itens seguintes desta tese serão apresentados os resultados relativos ao desenvolvimento microestrutural e à condutividade elétrica.

## CONCLUSÃO PARCIAL SOBRE A OBTENÇÃO DOS PÓS DE BZY20 PURO E COM ADITIVOS E A SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A fase BZY20 não foi formada durante o processo de preparação dos pós com as condições de processamento empregadas. Em vez disso, observou-se nos pós calcinados a presença da fase BZ, e de reagentes remanescentes, como carbonato de bário, ítria e zircônia monoclinica. Porém, durante o processo de sinterização a fase BZY20 foi formada, sendo essa formação grandemente influenciada pela temperatura de sinterização e pela presença de aditivos.

Na composição pura sem aditivos, a fase BZY20 formou-se tanto a 1500°C, quanto a 1600°C, independentemente do tempo de moagem empregado; mas com as etapas de moagem de 10h as pastilhas sinterizadas a 1500°C estilhaçaram durante o resfriamento, e as sinterizadas a 1600°C sofreram instabilidade e degradação quando expostas ao ambiente; com as etapas de moagem por 24h, foram obtidas amostras com estabilidade para a temperatura de sinterização de 1600°C. A obtenção de ~100% da densidade teórica para a condição de moagens por 24h e sinterização a 1600°C mostrando que o processamento é um fator chave na obtenção de eletrólitos do sistema BZY.

A degradação das amostras preparadas com os pós de 10h foi verificada através de DRX, onde foi observado o pico que corresponde ao carbonato de bário; e com a análise de FTIR mostrou-se que as amostras degradadas contêm carbonatos e hidroxilas, comprovando que ocorreu degradação da estrutura pela exposição à atmosfera ambiente. A estabilidade foi atingida nas amostras preparadas com o pó de 24h.

A alumina como aditivo não foi eficiente para sinterizar amostras abaixo de 1600°C, porém foram obtidas amostras estáveis com moagem por 10h sinterizadas nessa temperatura; foi observada a menor densificação entre as condições analisadas. Dessa forma, foi estudada a adição concomitante de óxido de alumínio e de óxido de zinco, sendo o ZnO difundido na literatura como um aditivo eficiente para o BZY20.

A adição concomitante de alumina e óxido de zinco promoveu a formação incompleta da fase BZY20 na sinterização a 1300°C, sendo que acima de 1400°C esta foi a fase majoritária observada. Estas amostras apresentaram estabilidade e elevada densidade.

Ao empregar óxido de zinco, as amostras obtidas com moagens de 10h (BZYZn 10h) mostraram-se altamente instáveis, degradando em poucos dias ao serem expostas ao ambiente. Com a moagem por 24h e o menor teor de ZnO, de 0,5%mol, este problema foi contornado (composição BZY5Zn). De fato, esta composição apresentou desde o pó calcinado uma formação de fase intermediária entre BZ e BZY20, e com a sinterização a 1300°C foi observada a fase BZY20 como majoritária. Com relação à densidade, a adição de óxido de zinco no menor teor, aliada ao aumento da temperatura, promoveram a densificação, mas a 1300°C já se obteve densidade acima de 97% da densidade teórica. Quando sinterizada a 1200°C, não apresentou integridade estrutural, mostrando que o processo de sinterização não iniciou nesta temperatura, mas com o grande salto de densidade observado em 1300°C, é evidente a formação de fase líquida durante o processo de sinterização.

O YBC mostrou-se um bom aditivo de sinterização, principalmente quando empregado no teor de 0,25%mol, onde o pó calcinado já apresentou uma maior porção de fase BZY20. Pela presença de elementos comuns aos do sistema BZY, e do cobre que é sabidamente um bom aditivo de sinterização neste sistema, O YBC promoveu a formação de fase e a densificação em temperaturas comparativamente mais baixas que os outros aditivos estudados. Como a formação de fase líquida

proveniente do YBC já ocorreu na temperatura de calcinação dos pós, isto promoveu a formação da fase BZY20 e fez com que uma menor quantidade de reagentes permanecesse sem reagir, fazendo com que a fase BZY20 tenha sido formada em temperaturas mais baixas.

## 4.2 EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM, DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E DOS ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL

### 4.2.1 Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20

Conforme apresentado na seção anterior, as amostras sem aditivos produzidas a partir de etapas de moagem de 10h não apresentaram estabilidade e sofreram degradação em condições ambiente. Portanto somente a análise da microestrutura das amostras preparadas com moagem de 24h será apresentada.

A Figura 4.32 mostra a superfície de fratura de amostra sinterizada a 1600°C. Observa-se que a amostra é densa e com crescimento de grão heterogêneo e bastante limitado sendo que os grãos maiores atingiram  $\sim 3,0\mu\text{m}$ , e o tamanho médio é de  $1,41\mu\text{m}$ . Além disso existem grãos muito pequenos com coloração mais clara indicados por seta e, na imagem com maior aumento, é visualizado também uma fase com morfologia esférica sobre os grãos, indicados por círculos. Interessante observar que os grãos indicados por setas estão majoritariamente presentes nas regiões onde o crescimento de grão foi menor.

A Figura 4.33 mostra a análise de EDS dos elementos Ba, Zr e Y da superfície somente polida da amostra sinterizada a 1600°C e observa-se que não foi detectada variação de composição química. Esta superfície foi atacada termicamente a 1300°C e a Figura 4.34 mostra imagens obtidas por MEV. Os contornos de grão foram levemente atacados e uma fase secundária localizada preferencialmente em contorno de grão, grãos mais claros que a matriz, foi detectada. Contudo, a análise de EDS da superfície atacada também não mostrou variação dos elementos Ba, Zr e Y conforme mostra a Figura 4.35.

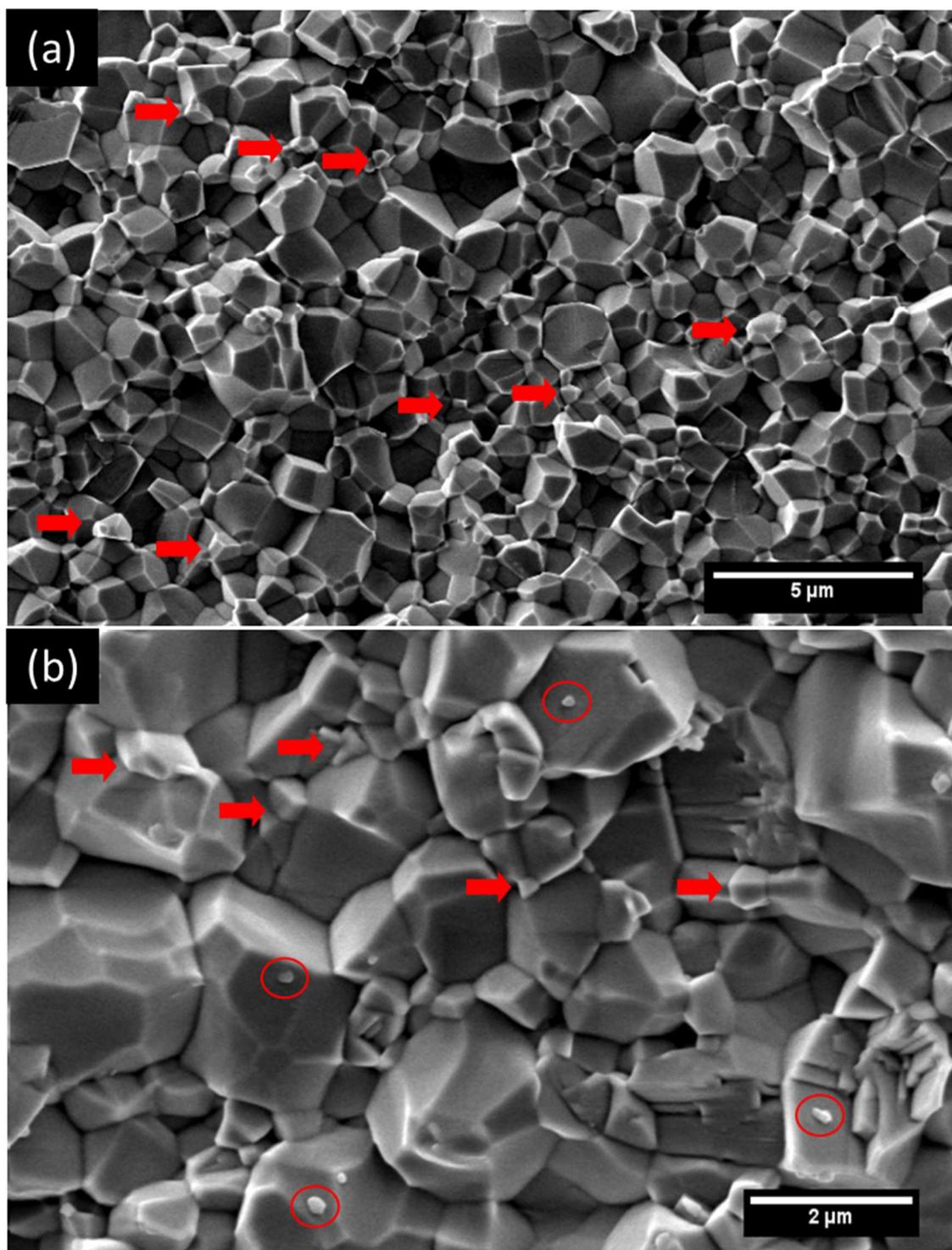


Figura 4.32. Superfície de fratura da amostra BZY20 24h sinterizada 1600°C.

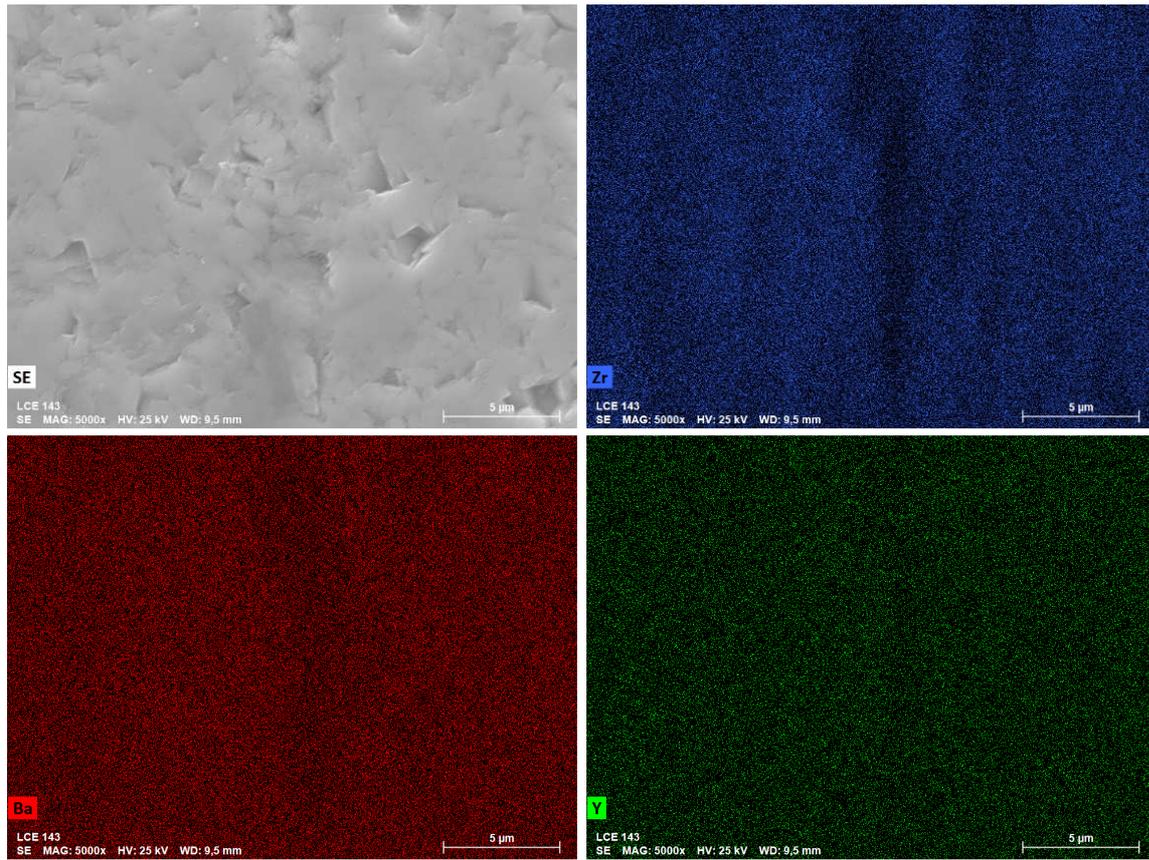


Figura 4.33. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, sem ataque térmico.

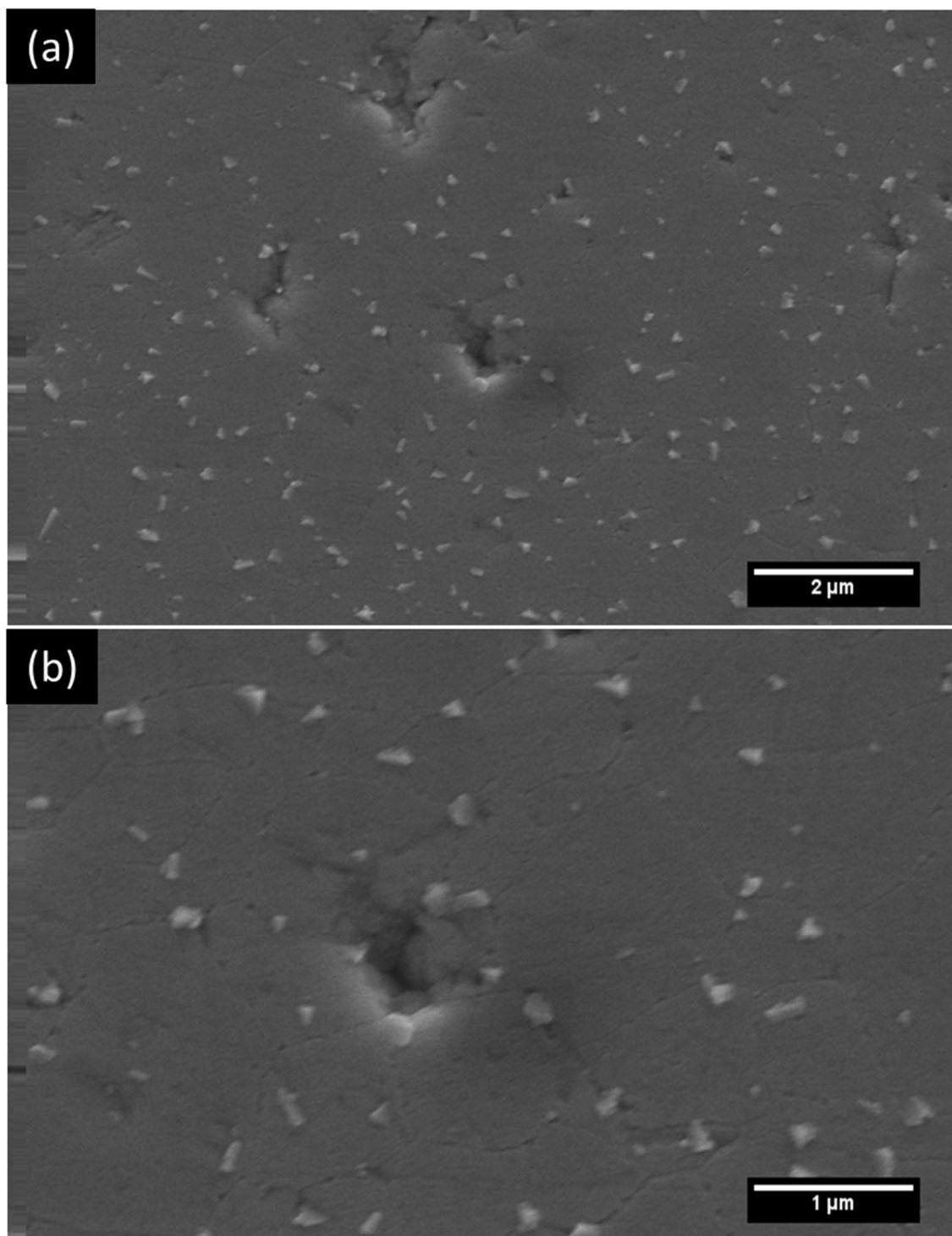


Figura 4.34. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1300°C.

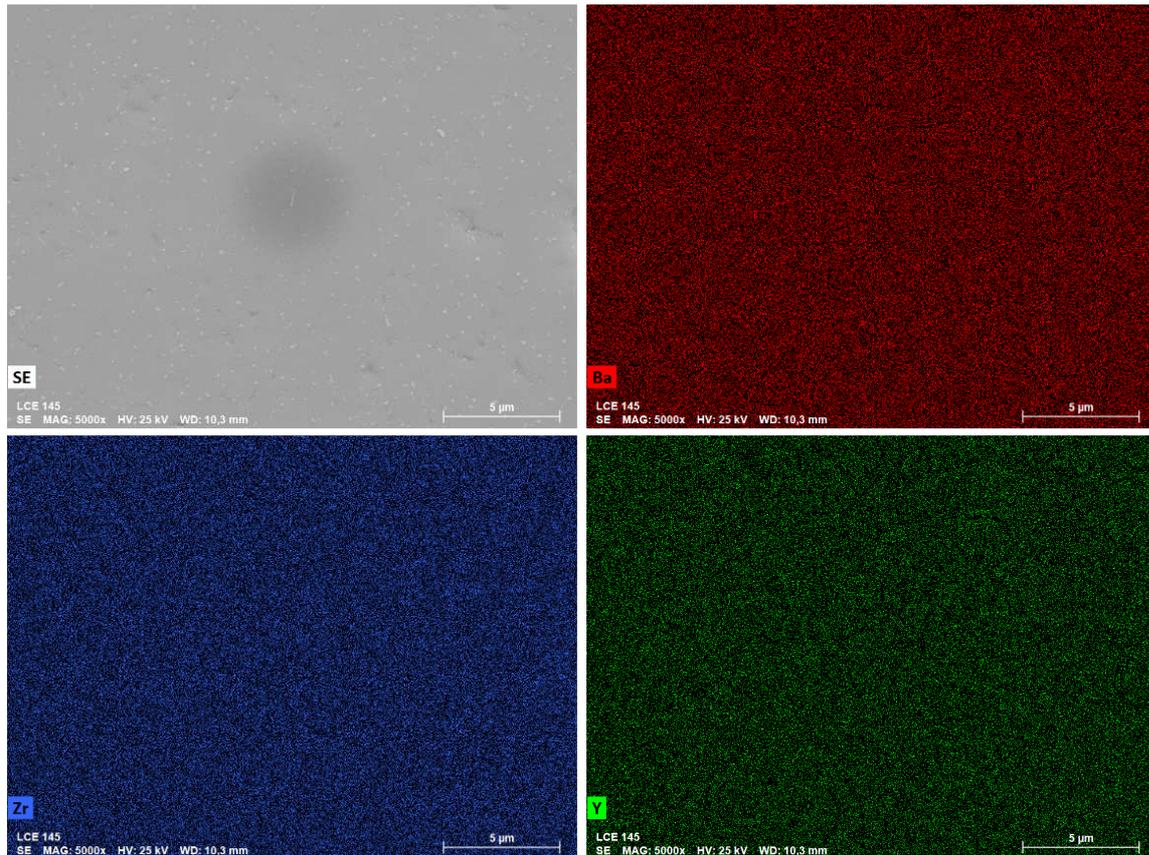


Figura 4.35. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1300°C.

A superfície polida foi então atacada a 1400°C e imagens de MEV são mostradas na Figura 4.36. Nesta temperatura de ataque a fase secundária ficou mais evidente, isto é, formou acentuado “grooving”. Pequenas esferinhas de coloração branca também são visualizadas sobre os grãos. É importante observar que na imagem da superfície de fratura mostrada na Figura 4.32B foi destacada a presença dessas esferinhas além de grãos de segunda fase poligonais, isto é, elas estão no “bulk” da amostra e não só na superfície atacada termicamente. Portanto, existem duas fases secundárias distintas.

Na Figura 4.36 é observado também que a superfície do grão apresenta uma morfologia não observada nas temperaturas menores de ataque e o “grooving” do contorno continua muito pouco acentuado devido à alta refratariedade do BZY20. A morfologia dos grãos será abordada logo a seguir nesta tese.

As imagens da análise de EDS da superfície atacada a 1400°C são mostradas na Figura 4.37 onde é observado com clareza que a fase secundária situada nos contornos de grão é mais rica em Y e levemente deficiente em Ba em relação à matriz.

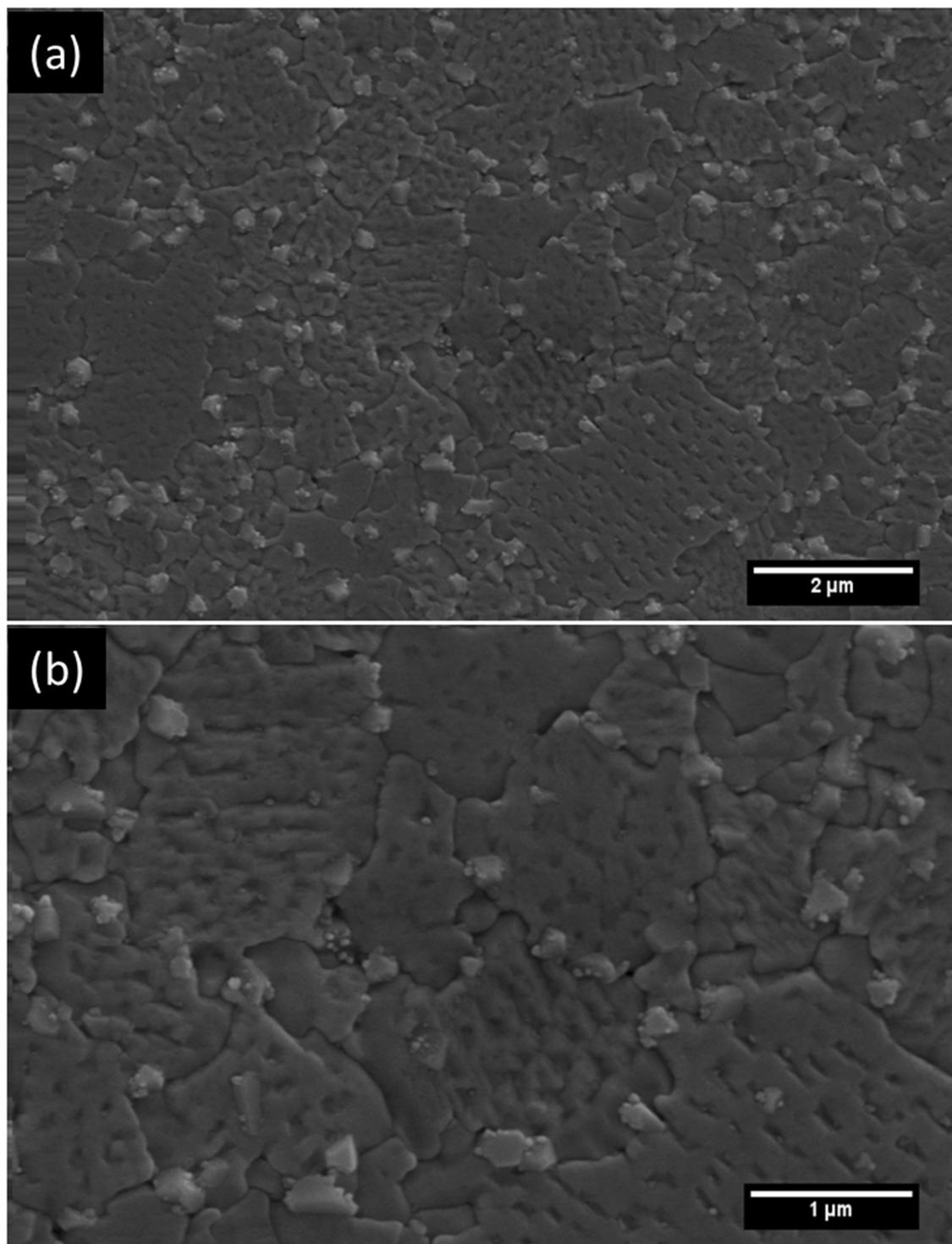


Figura 4.36. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1400°C.

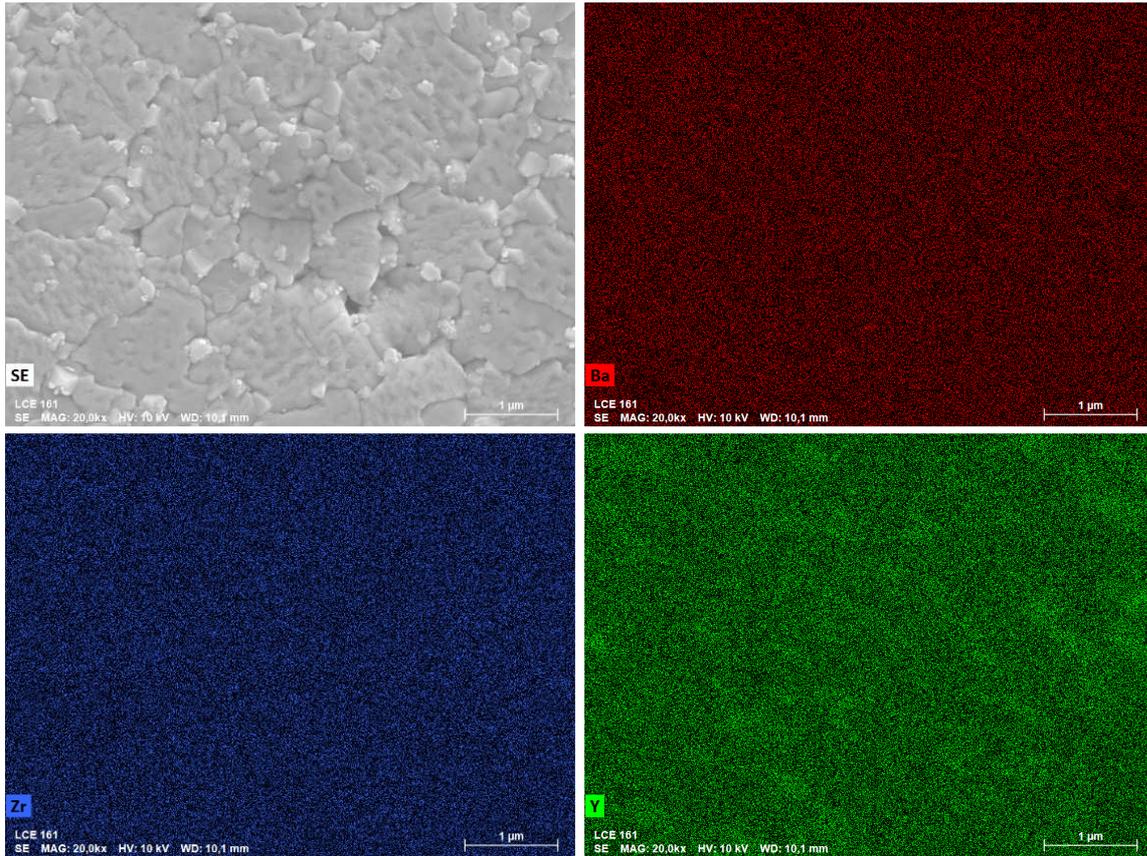


Figura 4.37. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1400°C.

Aumentando a temperatura de ataque para 1500°C, apenas 100°C abaixo da temperatura de sinterização, a fase secundária se torna bastante exposta, isto é, acentuado “grooving”, e a morfologia da superfície dos grãos está muito bem definida como mostra a Figura 4.38.

A Figura 4.39 compara os difratogramas da superfície polida da amostra sinterizada e da mesma superfície termicamente atacada a 1500°C. Na superfície termicamente atacada foi detectado um pico de difração em  $2\theta = 29,2^\circ$ . Como este pico não é observado na amostra sem ataque ele pode ser atribuído à fase secundária presente nos contornos de grãos que aflorou na superfície devido ao ataque térmico permitindo então detectar a difração. Esta associação é corroborada pela análise de EDS da superfície termicamente atacada que apresenta elevada concentração de ítrio, Figura 4.40. Este pico de difração já foi mencionado na literatura por Babilo e colaboradores em investigação da composição BZY20 [60] que aceitaram a explicação de Magrez e Schober [133] para a formação desta fase. A explicação de Magrez e Schober é que “*com a volatilização de Ba em alta temperatura e a diferença de tamanho entre a posição ocupada pelo  $Y^{+3}$  na perovskita e o tamanho do cátion*

$Y^{+3}$  leva à segregação do  $Y^{+3}$  que reage com impurezas e forma a fase denominada  $Y_2O_3$ -like impurity”.

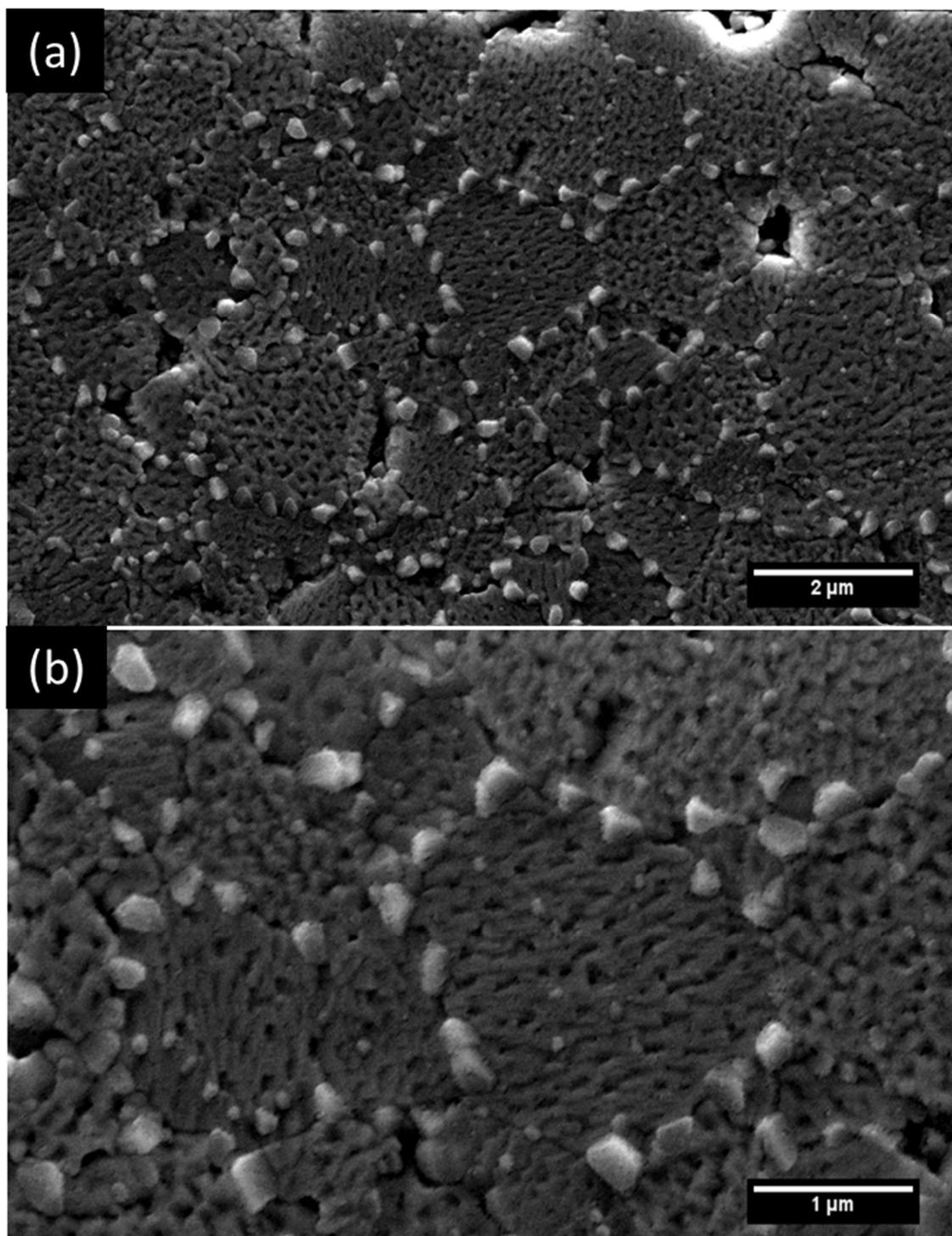


Figura 4.38. Superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1500°C.

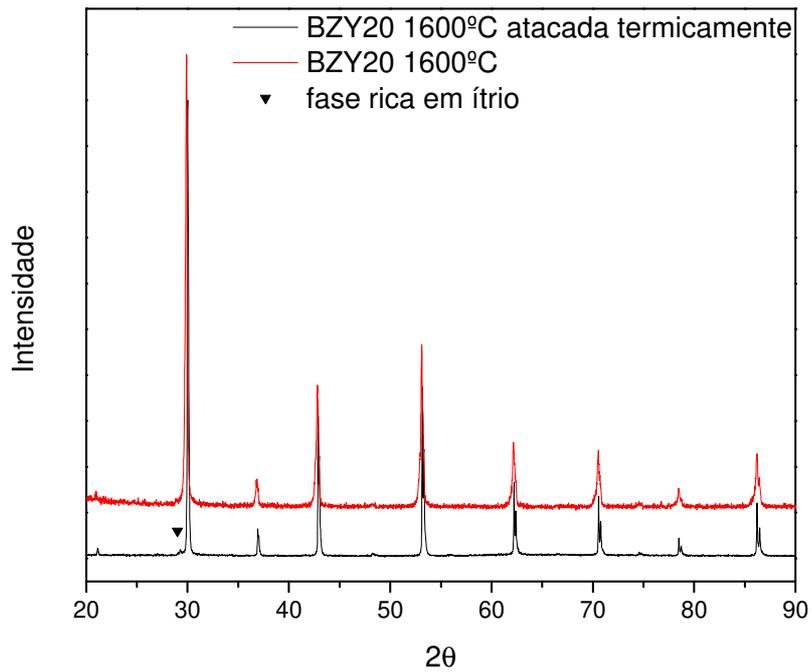


Figura 4.39. Difratoograma de raios X das amostras BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, antes e depois do ataque térmico a 1500°C, mostrando a fase “yttria-like”.

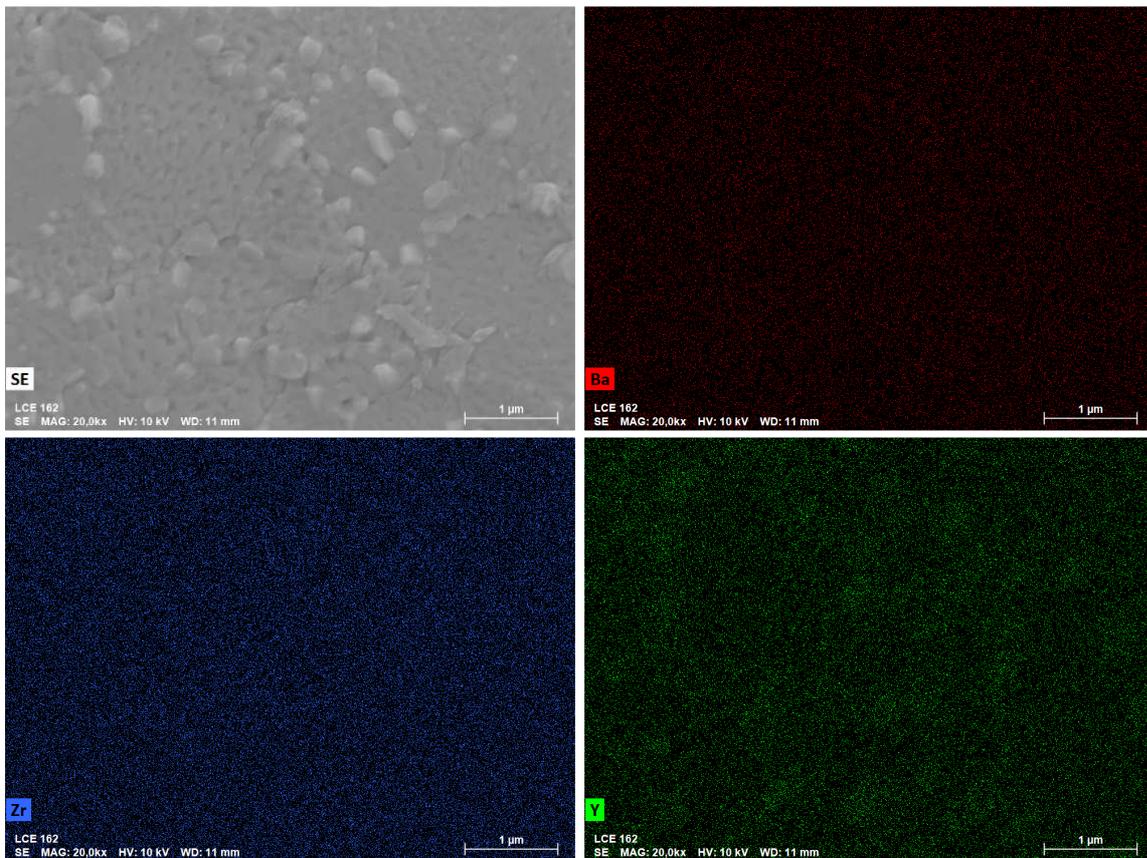


Figura 4.40. EDS da superfície polida da amostra BZY20 24h, sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1500°C.

O pico de difração em  $2\theta = 29,2^\circ$  foi também observado na amostra sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  e atacada a  $1400^\circ\text{C}$  como mostra a Figura 4.41. Portanto, a quantidade de fase secundária formada a  $1500^\circ\text{C}$  é suficientemente grande para ser detectada por difração de raios X. Como já abordado anteriormente, amostras sinterizadas nesta temperatura saíram íntegras do forno, mas degradavam nos 2-3 dias seguintes. Por esta razão sua microestrutura não foi analisada. Os difratogramas da Figura 4.41 foram obtidos logo após a sinterização.

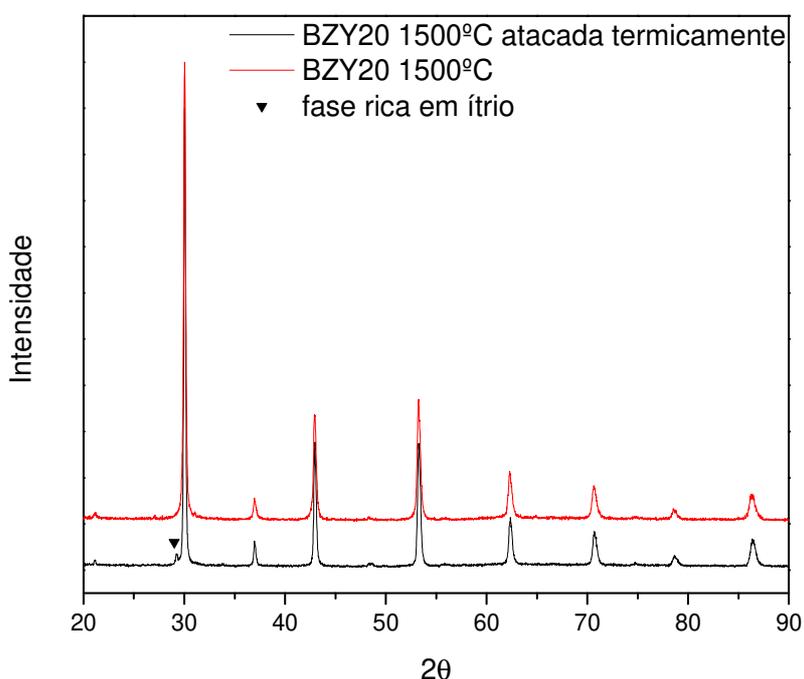


Figura 4.41. Difratograma de raios X das amostras BZY20 24h, sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$ , antes e depois do ataque térmico a  $1400^\circ\text{C}$ , mostrando a fase “yttria-like”.

Porém, resultados obtidos por Baldinozzi e colaboradores [134] para a solução sólida  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com 10%mol  $\text{ZrO}_2$  utilizando difração de raios X de alta resolução e difração de nêutrons mostram nitidamente “a presença de duas fases com características estruturais muito próximas com parâmetro de rede levemente diferente entre si, denominadas como fase I e fase II. A fase I contém menos  $\text{Zr}^{+4}$  em solução sólida enquanto a fase II é fortemente dopada. O refinamento de Rietveld mostrou que a fase II, a mais rica em  $\text{Zr}^{+4}$  representa apenas 10% da amostra”. A solução sólida do  $\text{Zr}^{+4}$  em  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , chamada “Yttria-like” foi obtida na literatura por calcinação a  $1500^\circ\text{C}$  [135], o que está em acordo com o difratograma de amostra sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$  nesta tese (Figura 4.41).

Considerando que

- a posição do pico de difração da fase secundária obtido nesta tese está em  $2\theta = 29,2^\circ$  (Figura 4.39), o que está em perfeito acordo com a posição obtida por Babilo e colaboradores [60], é levemente maior que o pico mais intenso de difração de raios-X do  $Y_2O_3$  puro que ocorre em  $2\theta = 29,1^\circ$ , isto é, esta fase apresenta parâmetro de rede menor. Esta diferença de parâmetro de rede pode ser atribuída à presença de  $Zr^{4+}$  (raio iônico =  $0,72\text{Å}$  [1]) substituindo  $Y^{3+}$  (raio iônico =  $0,89\text{Å}$  [1]) no  $Y_2O_3$ ;
- resultado da literatura [114] que propõe para a formação da estrutura cristalina do zirconato de bário dopado com ítrio (BZY) que primeiramente nucleia a fase zirconato de bário (BZ) por ser termodinamicamente mais estável e em alta temperatura ocorre a formação da solução sólida BZY, como observada nesta tese;

é mais razoável aceitar que a fase secundária do contorno de grão seja a solução sólida de  $Zr^{4+}$  no  $Y_2O_3$  e não a suposição genérica de Magrez e Schober [133] que ela seja proveniente de reação do  $Y_2O_3$  com impurezas.

Em relação à fase secundária com morfologia esférica, portanto proveniente da fase líquida, observada na superfície dos grãos, não pode ter a mesma origem que a fase nos contornos de grão, visto que a fusão do  $Y_2O_3$  ocorre a  $2425^\circ\text{C}$ , e a presença de  $Zr^{4+}$  em solução sólida não justificaria uma drástica redução da temperatura de fusão, pois de acordo com Baldinozzi e colaboradores [134], a estrutura da ítria apresenta dois tipos de ligações Y-O, com distância na faixa de  $2,24\text{-}2,33\text{Å}$  (tipo 1) e  $2,28\text{Å}$  (tipo 2), enquanto que a ligação Zr-O da zircônia monoclinica está na faixa  $2,05\text{-}2,28\text{Å}$ . Com a substituição do  $Y^{3+}$  pelo  $Zr^{4+}$  não são esperadas distorções muito pronunciadas na estrutura cristalina da ítria. Porém, isto não deve ser suficiente para causar uma redução tão drástica na temperatura de fusão da estrutura.

Uma possibilidade para a formação da fase secundária com morfologia esférica pode ser a presença de ponto eutético em  $1335^\circ\text{C}$  no diagrama BaO-ZrO<sub>2</sub> mostrado na Figura 2.11. O fato de a presença desta fase líquida não favorecer a densificação do BZY20 em temperaturas inferiores a  $1600^\circ\text{C}$  pode ser atribuído às características não ideais tais como quantidade, viscosidade e molhabilidade.

Portanto, o mecanismo de desenvolvimento da microestrutura da perovskita BZY20 pode ser resumida da seguinte forma: inicialmente é formada a fase BZ já na

etapa de calcinação da mistura em 1100°C. Na fase da sinterização, como aumento da temperatura, ocorre uma transição da fase BZ para BZY20 com a entrada do  $Y^{+3}$  na estrutura cristalina. Contudo, apenas com sinterização a 1600°C é que a fase BZ desaparece. Mas, a fase secundária "yttria-like" se forma em torno de 1500°C permanecendo em contorno de grão.

A presença da fase secundária no contorno de grão é o que limita o crescimento de grão que é o principal motivo da menor condutividade do BZY em relação ao BCY, Cerato de Bário dopado com Ítrio. Portanto, inibir a formação desta fase ou usar aditivos de sinterização que viabilize a densificação e formação da estrutura BZY em temperaturas inferiores a 1500°C, temperatura esta de formação da fase secundária, é a única maneira de estimular o crescimento de grão.

O modelo que proposto para formação desta fase secundária está ilustrado na Figura 4.42.

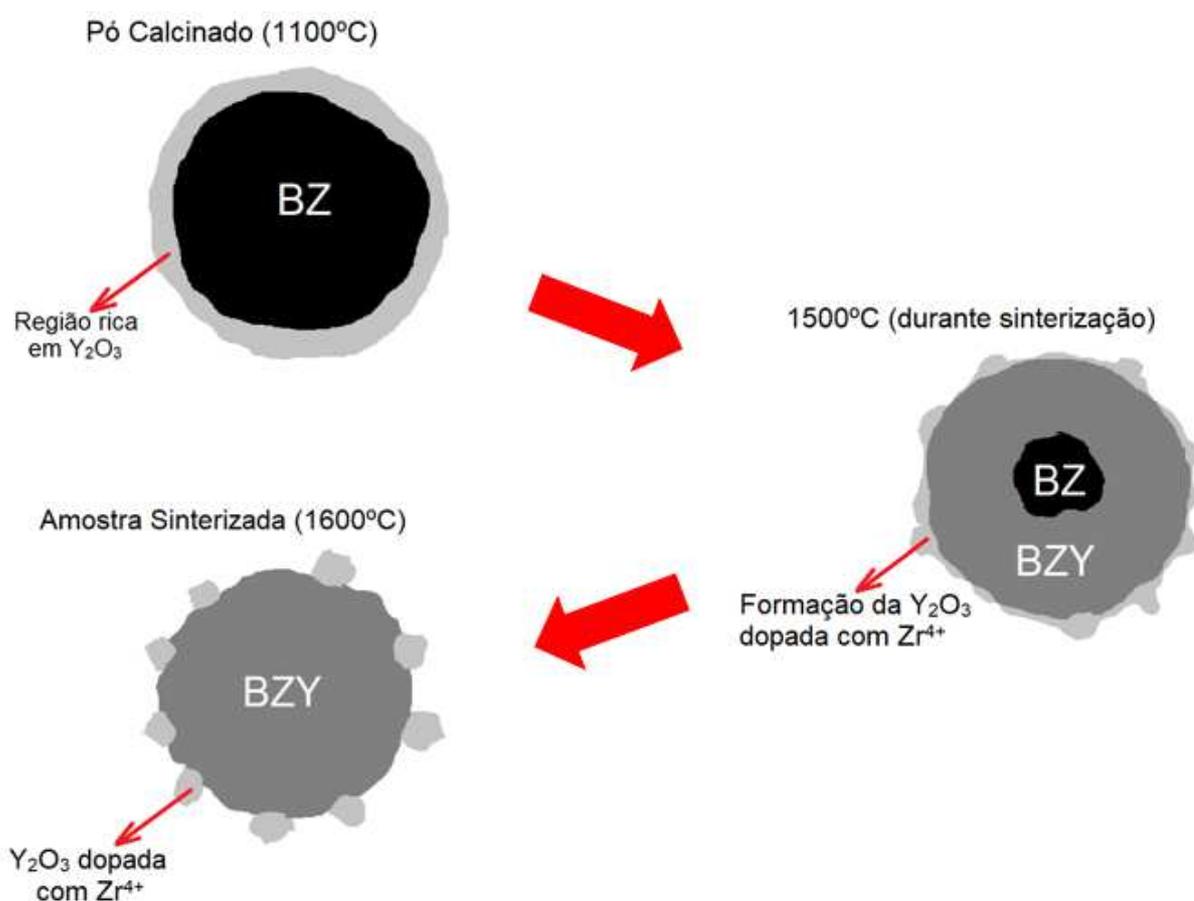


Figura 4.42. Modelo proposto para formação da fase secundária no BZY20.

Além da presença das fases secundárias, foram observadas pequenas cavidades nas superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de BZY20.

Esta textura formada na superfície está relacionada com a orientação cristalográfica, já que não é igual em todos os grãos e direções. Isto pode estar associado com a formação de “*etch-pits*” nos grãos do BZY20, que são caracterizados por cavidades formadas na superfície do material nos pontos onde linhas de discordâncias interceptam a superfície; o movimento dessas discordâncias em direção à superfície forma as cavidades; as teorias sobre “*etch-pits*” geralmente versam sobre a dissolução preferencial de algum dos elementos que formam a estrutura quando existem tensões causadas ao redor das discordâncias [40], mas não se fala sobre a temperatura; neste caso do BZY20, uma hipótese é que com o aquecimento a altas temperaturas ocorrem variações de composição, originando os “*etch-pits*”. Um exemplo de “*etch-pit*” na estrutura de um material cerâmico está mostrado na literatura para uma amostra de óxido de cobalto, com composição  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  [42], mostrada na Figura 4.43.

Os “*etch-pits*” são observados nas amostras de BZY20 sinterizadas a 1600°C, polidas e atacadas termicamente a 1400°C (Figura 4.36) e 1500°C (Figura 4.38).

Com o aumento da temperatura, e devido à exposição da superfície polida e desprotegida da amostra a esta alta temperatura, pode ocorrer evaporação de bário da estrutura, causando desequilíbrios de composição, o que pode induzir a geração dos “*etch-pits*”. VahidMohammadi e Cheng [136] observaram que o Ba evaporou da estrutura do BZCYYb ao sinterizar as amostras sem utilização de uma camada de proteção, bem como houve mudança da estrutura cristalina da superfície descoberta, onde detectaram a presença de céria dopada com ítrio. Babilo e Haile [93] disseram que o zirconato de bário, ao ser submetido a altas temperaturas, apresenta evaporação de óxido de bário, da mesma maneira que foi observado por Wu e colaboradores [137], e por Ryu e Haile [138], para composições baseadas no cerato de bário. Dessa forma, como os tratamentos térmicos foram realizados em elevadas temperaturas, a evaporação de bário pode ter induzido a formação dos “*etch-pits*”.

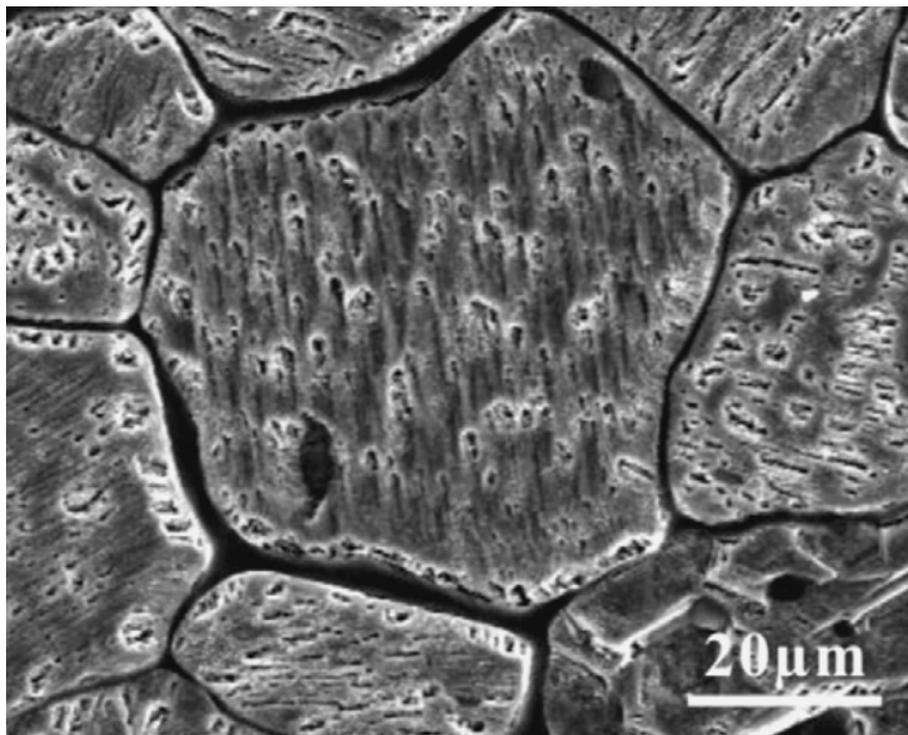


Figura 4.43. “*Etch-pits*” em uma amostra cerâmica de óxido de cobalto com composição  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ . Adaptado de [42].

Fica evidente a dificuldade de formação da fase perovskita do BZY20, e mesmo com a alta temperatura de sinterização,  $1600^\circ\text{C}$ , ainda permanecem muitos defeitos estruturais, que induziram o aparecimento dos “*etch-pits*”.

## 4.2.2 Composições com Aditivos de Sinterização

Como verificado na síntese dos pós, formação de fase e densificação, os aditivos de sinterização desempenharam papel atuante durante a etapa de sinterização, sendo que alguns atuam de forma positiva e outros negativamente. Esta influência foi também marcante no desenvolvimento da microestrutura, como discutido a seguir.

### 4.2.2.1 Composição Aditivada com Óxido de Alumínio

Conforme mostrado através da medida da densidade, as amostras aditivadas com óxido de alumínio apresentaram densificação inferior à da amostra sem aditivo. Além disso, apenas foi possível obter amostras íntegras sinterizadas na temperatura

de 1600°C. Importante lembrar que a difração de raios X mostrou claramente a presença de  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura perovskita, promovendo redução do parâmetro de rede.

A superfície de fratura da amostra BZYA-10h, teor de  $\text{Al}=1,3\%$ mol, sinterizada a 1600°C está mostrada na Figura 4.44, e a superfície polida e atacada termicamente a 1500°C está na Figura 4.45.

Observa-se claramente que o padrão de fratura mudou em relação à amostra sem aditivo, mostrada na Figura 4.32. O crescimento de grão foi inferior ao da amostra sem aditivo, e a fratura não ocorreu totalmente intergranular. Também são visíveis os grãos da fase secundária, marcados com círculos, que também foram observados na amostra sem aditivos.

Os grãos da fase secundária podem ser melhor visualizados na superfície polida e atacada termicamente, mostrada na Figura 4.45. Esta figura mostra também maior quantidade dos grãos da fase secundária nos contornos dos grãos comparado com a amostra sem aditivo, o que justifica o menor crescimento de grão, pois a fase secundária atua como “*pinning*” como já discutido.

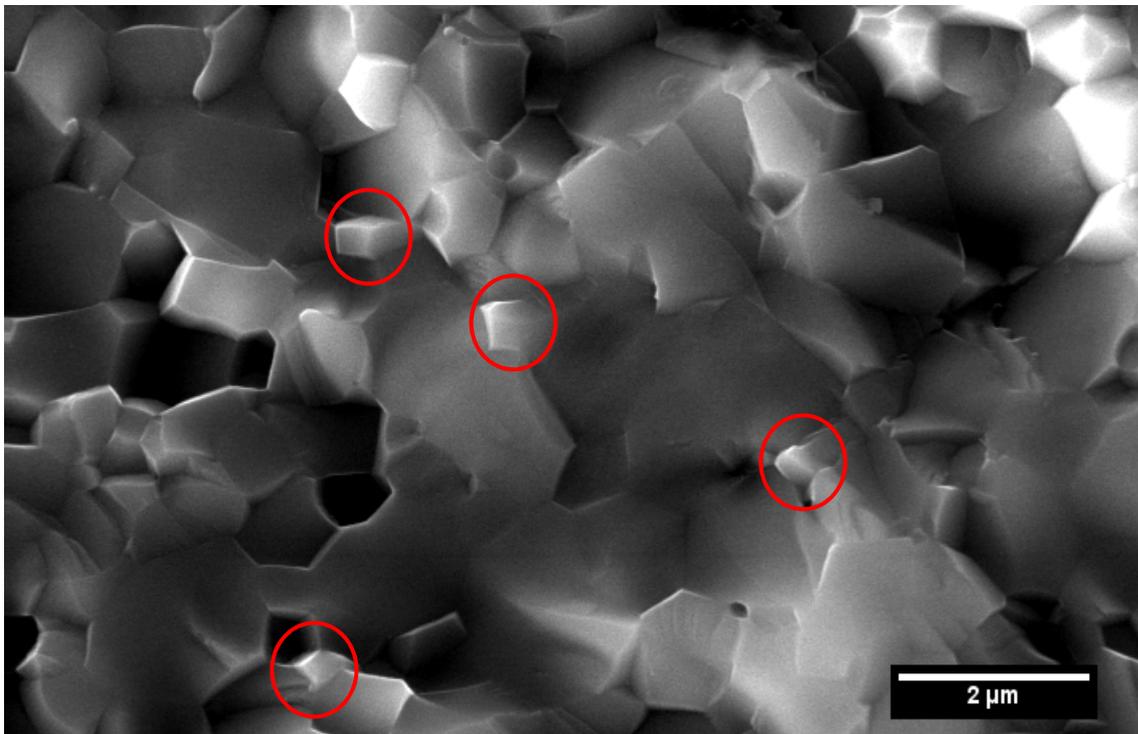


Figura 4.44. Superfície de fratura da amostra BZYA sinterizada a 1600°C.

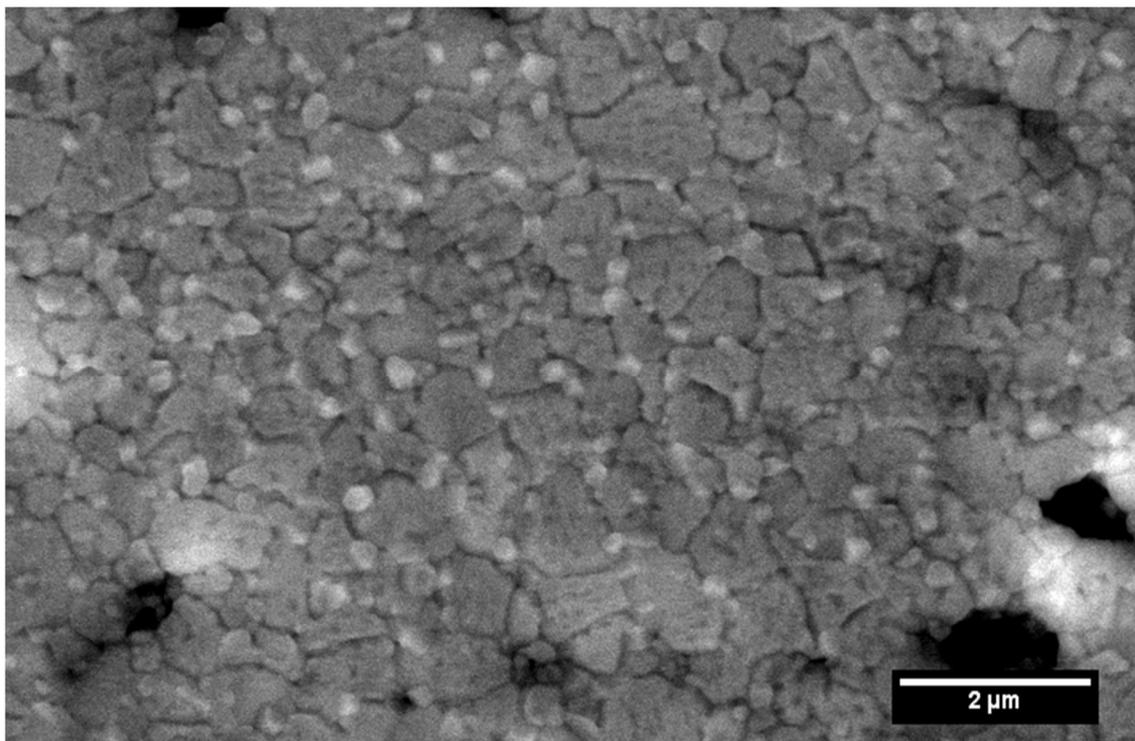


Figura 4.45. Superfície polida da amostra BZYA sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1500°C.

Gilardi e colaboradores [139] observaram que para o sistema  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  o alumínio foi capaz de substituir o zircônio na estrutura perovskita, e foi observado que com a entrada do alumínio em solução sólida na estrutura do BZ, o parâmetro de rede foi menor do que para a amostra dopada com ítrio, como era esperado pela diferença de raio iônico. Portanto, a maior quantidade de fase secundária observada na amostra aditivada com  $\text{Al}^{+3}$  em relação à amostra sem aditivo pode ser atribuída ao  $\text{Al}^{+3}$  ocupando posições na estrutura da perovskita antes ocupadas por  $\text{Y}^{+3}$ . Por consequência, a maior quantidade de ítrio livre resultou na maior quantidade da fase secundária que já foi anteriormente nesta tese identificada como uma solução sólida de  $\text{Zr}^{+4}$  no  $\text{Y}_2\text{O}_3$  conhecida como “*Ytria-like*”.

#### 4.2.2.2 Composição Aditivada com Óxido de Alumínio + Óxido de Zinco

Quando combinados os óxidos de alumínio e zinco como aditivos foram obtidas amostras íntegras e quimicamente estáveis após sinterização a 1300°C, mesmo para o tempo de moagem de 10h. A Figura 4.46 mostra a superfície de fratura das amostras BZYAZn-10h, teor de Al=1,3%mol e de Zn=1,7%mol, sinterizadas a 1300°C e 1400°C. Para as amostras sinterizadas a 1500°C e 1600°C, as respectivas superfícies de

fratura estão mostradas na Figura 4.47. Grãos da fase secundária estão destacados por círculos. Com o aumento da temperatura de sinterização, além do crescimento acentuado de grão, a fratura variou de um modo intergranular a 1300°C para intragranular a 1600°C. Esta mudança pode ser associada à presença dos aditivos Al e/ou Zn em solução sólida na estrutura perovskita nas temperaturas maiores de sinterização, favorecendo a criação de defeitos estruturais. Este ponto voltará a ser abordado mais adiante nesta tese.

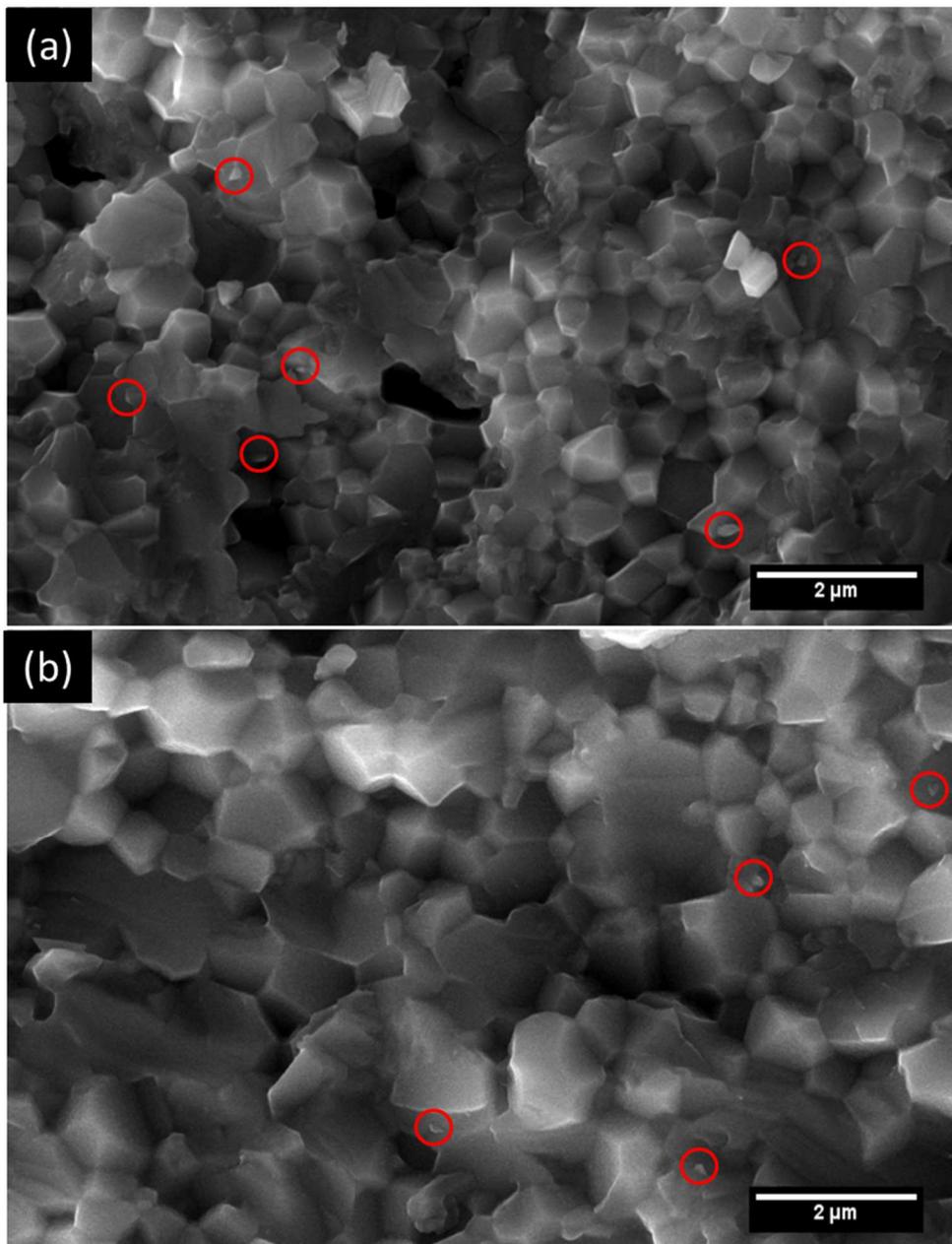


Figura 4.46. Superfícies de fratura das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C.

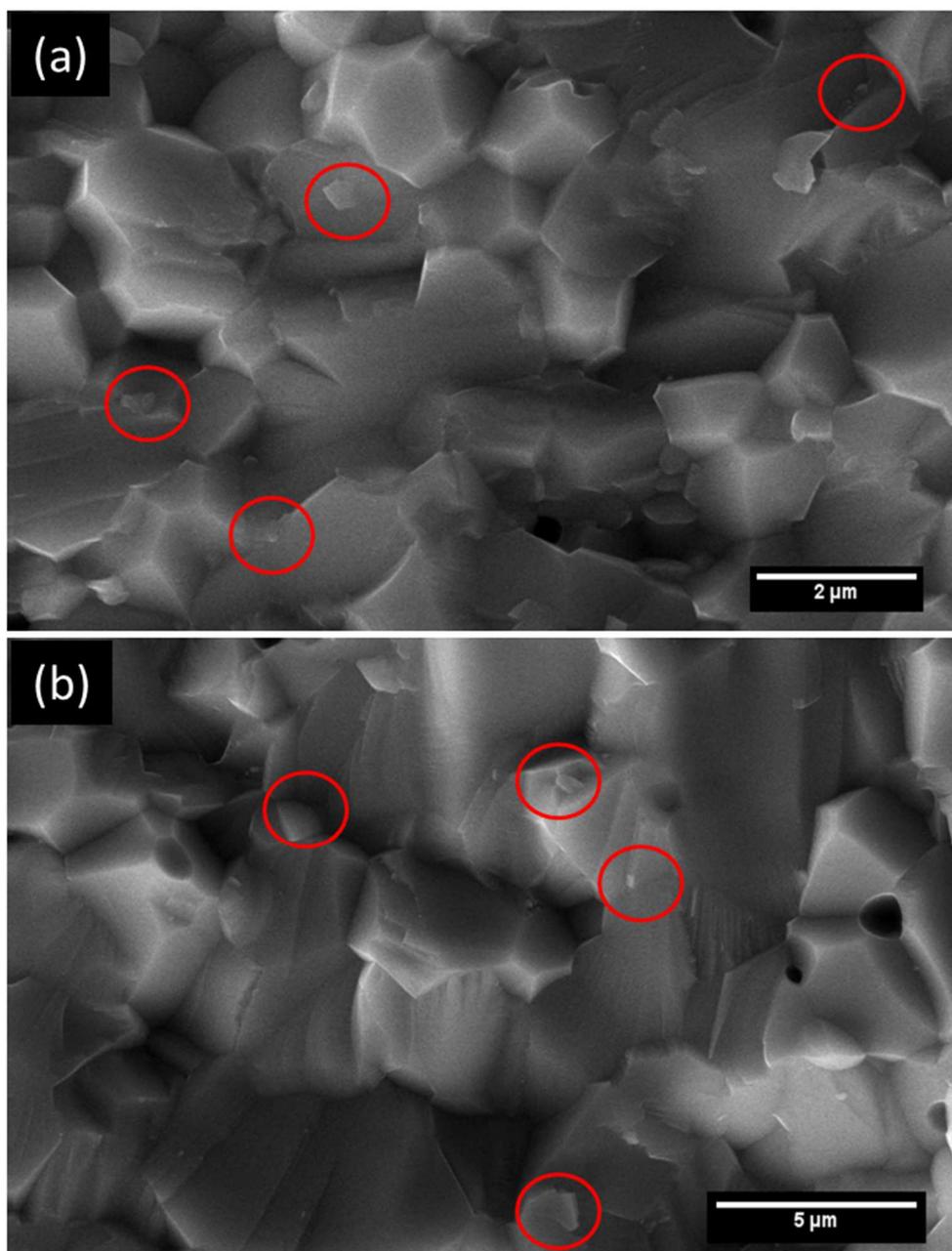


Figura 4.47. Superfícies de fratura das amostras BZYAZn 10h, sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C.

Como ocorreu com a amostra sem aditivo, a visualização das fases secundárias ficou nítida em superfície polida e atacada termicamente como mostra a Figura 4.48, em dois aumentos, para a amostra BZYAZn-10h sinterizada a 1600°C. A superfície dos grãos também sofreu efeito do ataque térmico revelando "etch-pits".

Importante observar que, apesar da presença da fase secundária em contorno de grão o crescimento de grão foi maior em comparação com a amostra sem aditivo. O tamanho médio dos grãos para amostra com Al+Zn como aditivo é 2,41μm, o que significa 70% maior que o da amostra sem aditivo, que é 1,41μm.

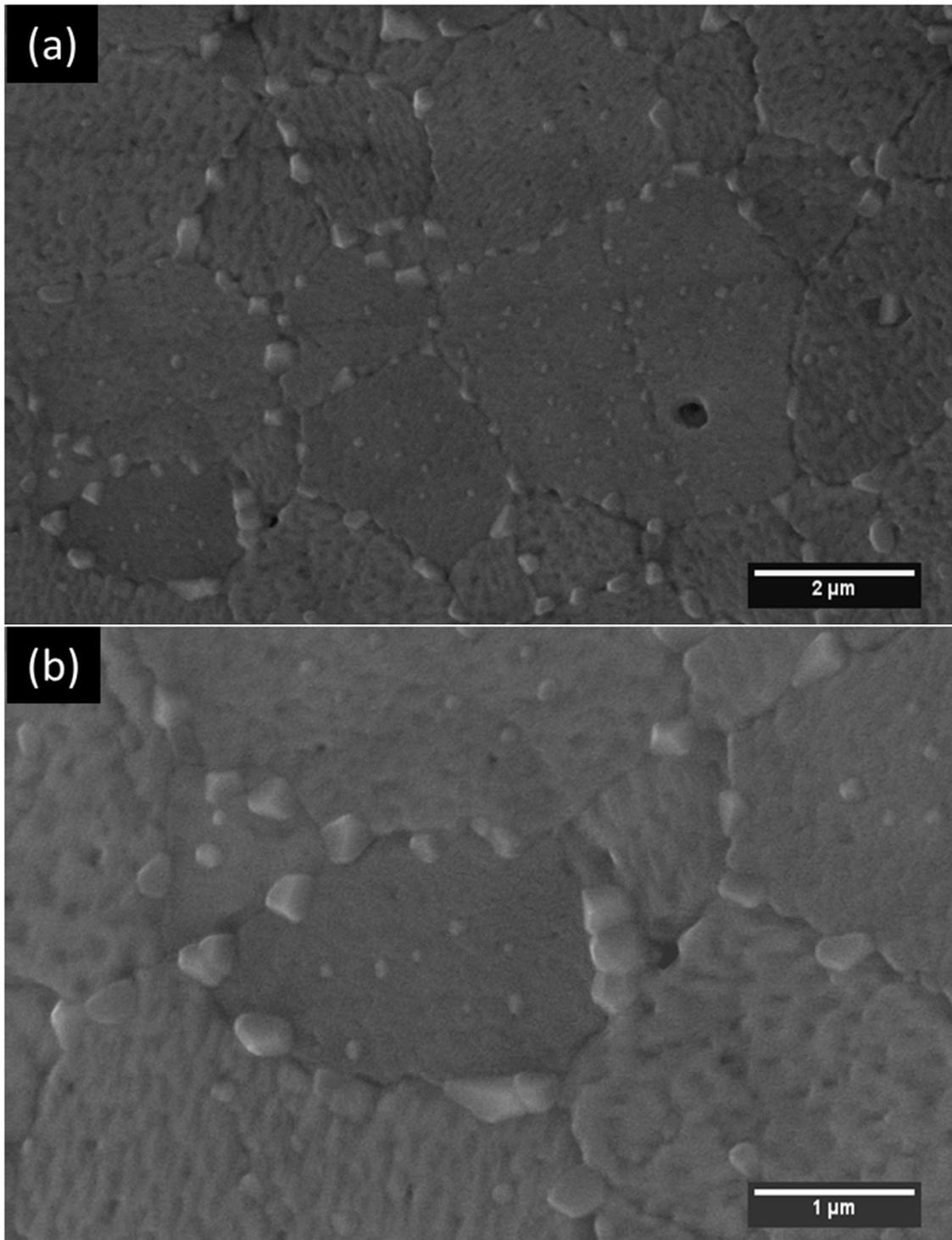


Figura 4.48. Superfície polida da amostra BZYAZn-10h, sinterizada 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C.

A composição BZYAZn também foi preparada com moagens em etapas de 24h e sinterizada a 1600°C. A superfície de fratura e a superfície polida e atacada termicamente a 1500°C são mostradas na Figura 4.49 e Figura 4.50, respectivamente.

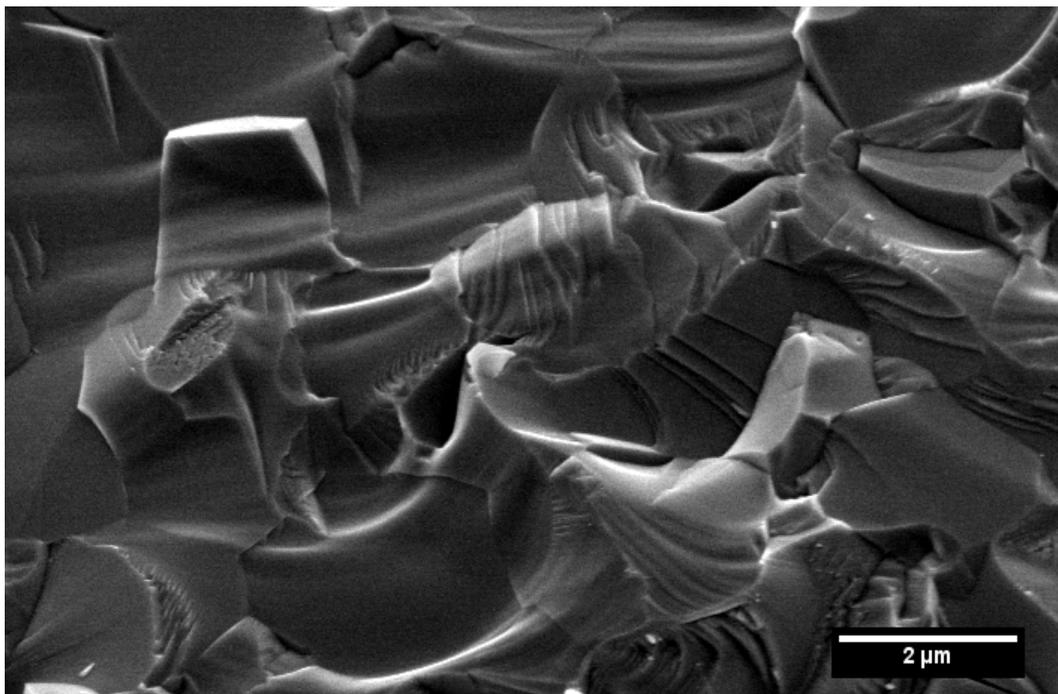


Figura 4.49. Superfície de fratura da amostra BZYAZn 24h, sinterizada a 1600°C.

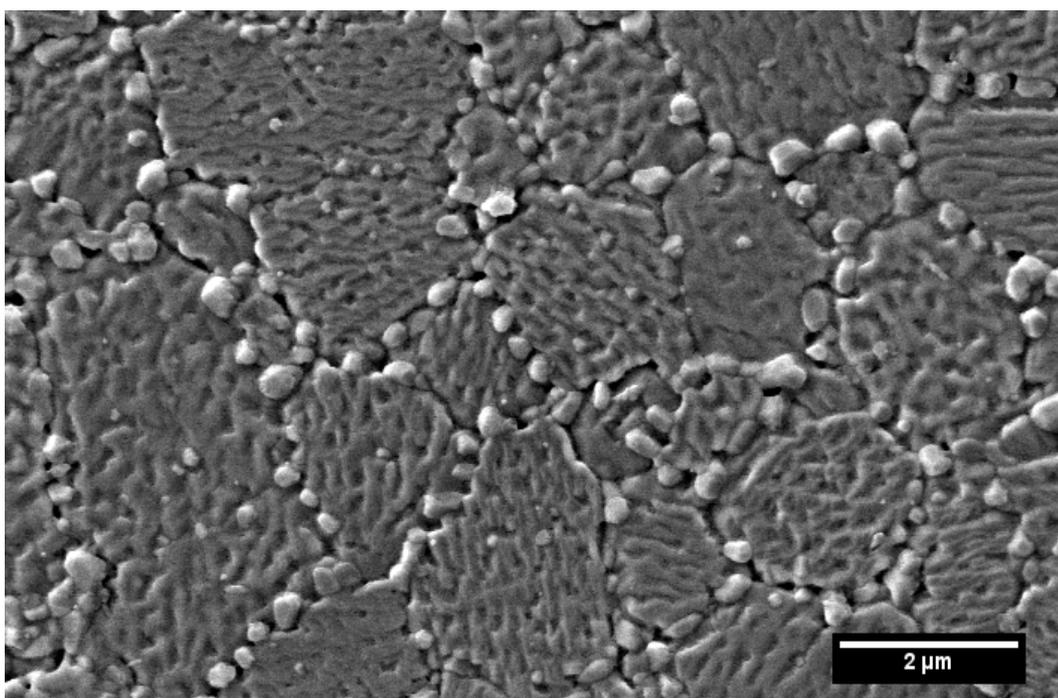


Figura 4.50. Superfície polida da amostra BZYAZn 24h, sinterizada a 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C.

As etapas de moagem em 24h nesta composição promoveram ganho de densidade, Figura 4.18, mas as microestruturas não apresentaram diferenças significativas em relação à amostra das moagens de 10h exceto a fratura que na amostra com moagens de 24h, Figura 4.48 foi totalmente intragranular enquanto que

com moagens de 10h foi mista, Figura 4.46 . A superfície polida e atacada mostra fase secundária preferencialmente nos contornos de grão, e a superfície dos grãos mostra a morfologia já discutida para a amostra sem aditivo. O tamanho médio de grãos da amostra BZYAZn-24h foi exatamente igual ao da amostra BZYAZn-10h, 2,41 $\mu$ m.

A amostra BZYAZn-24h também foi submetida à difração de raios X na condição polida e na condição atacada termicamente. Os difratogramas, Figura 4.51, mostram o mesmo comportamento observado para a amostra sem aditivos, isto é, apenas a fase BZY20 na amostra polida, e a presença de uma fase rica em ítrio na amostra atacada termicamente.

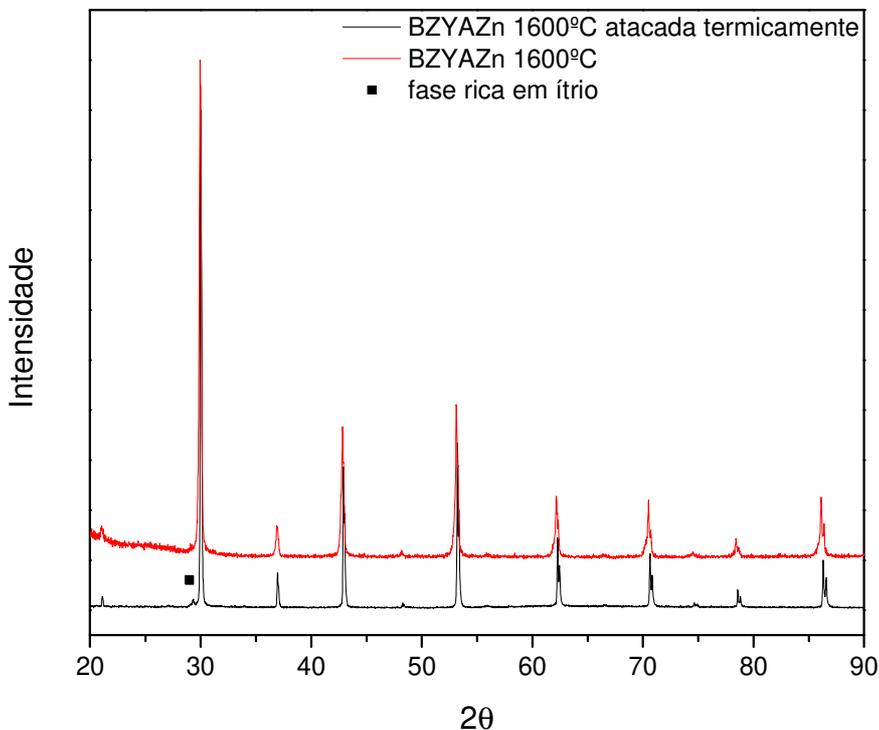


Figura 4.51. Difratograma de raios X da amostra BZYAZn, com moagem de 24h, sinterizada a 1600°C, e também da mesma amostra após ataque térmico a 1500°C, mostrando o surgimento do pico de óxido de ítrio.

Resumindo, a associação de óxido de zinco com óxido de alumínio como aditivos viabilizou a obtenção de amostras densas e quimicamente estáveis após sinterização a 1300°C, o que não foi observado empregando apenas óxido de alumínio como aditivo. Portanto, o Al pode ter sido responsável pela estabilidade, conforme já comentado na seção anterior, e o óxido de zinco responsável por promover a

densificação e crescimento de grão. Contudo, a combinação desses aditivos não inibiu a formação da fase secundária “*Ytria-like*”.

#### 4.2.2.3 Composição Aditivada com Óxido de Zinco

Com o óxido de zinco no teor de 1,7%mol, BZYZn, conforme comentado anteriormente, não foi possível obter amostras estáveis com os pós moídos em etapas de 10h, e mesmo com os pós de etapas de 24h as amostras não foram estáveis abaixo de 1600°C. Por outro lado, amostras BZY5Zn, aditivadas com 0,5%mol de ZnO, apresentaram densificação superior a 97% e estabilidade química após sinterizadas a 1300°C. Portanto, será discutido apenas o desenvolvimento da microestrutura para esta última concentração de ZnO.

Superfícies de fratura das amostras de BZY5Zn sinterizadas a 1300°C e 1400°C são mostradas na Figura 4.52, e para as sinterizadas a 1500°C e 1600°C na Figura 4.53.

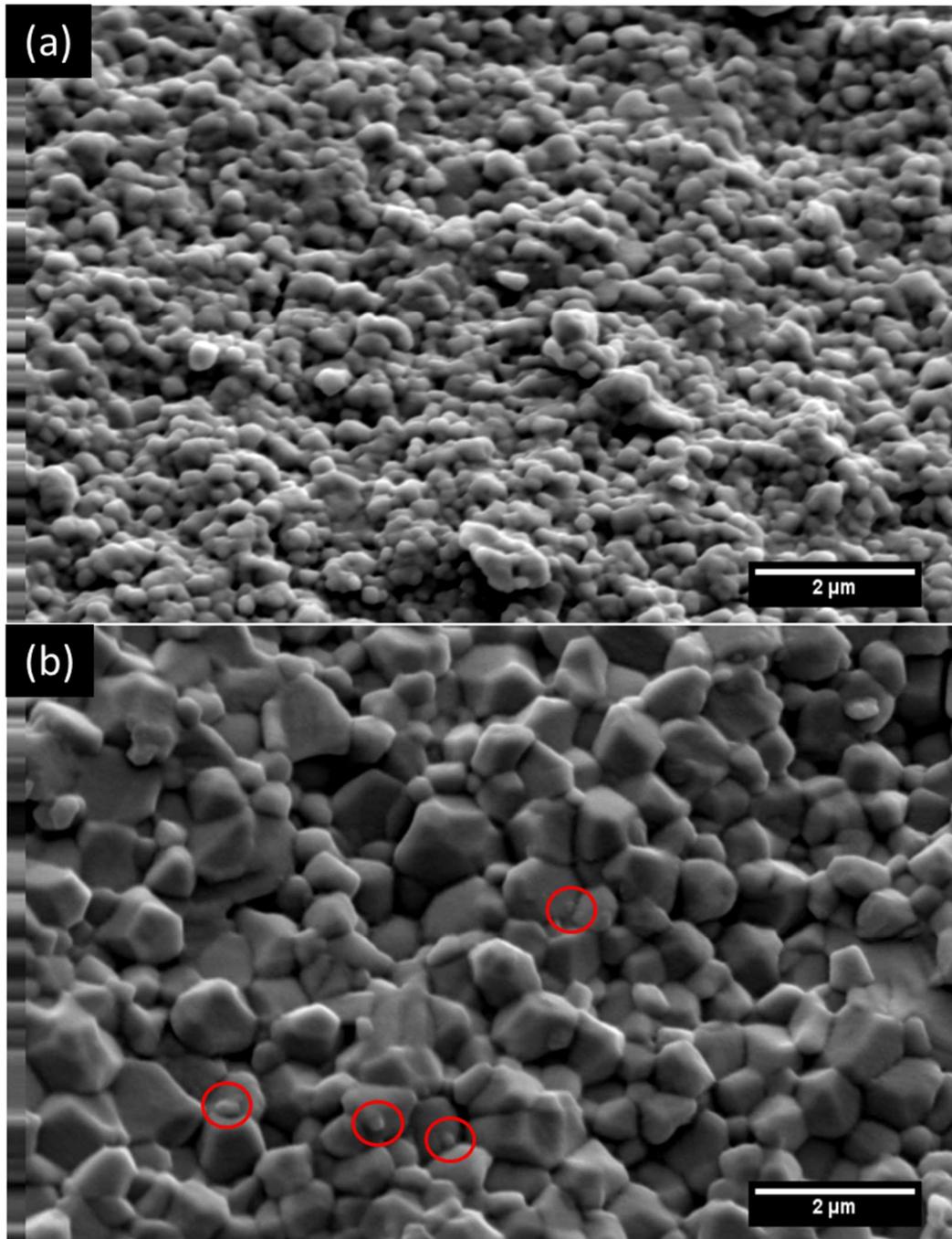


Figura 4.52. Superfícies de fratura das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C.

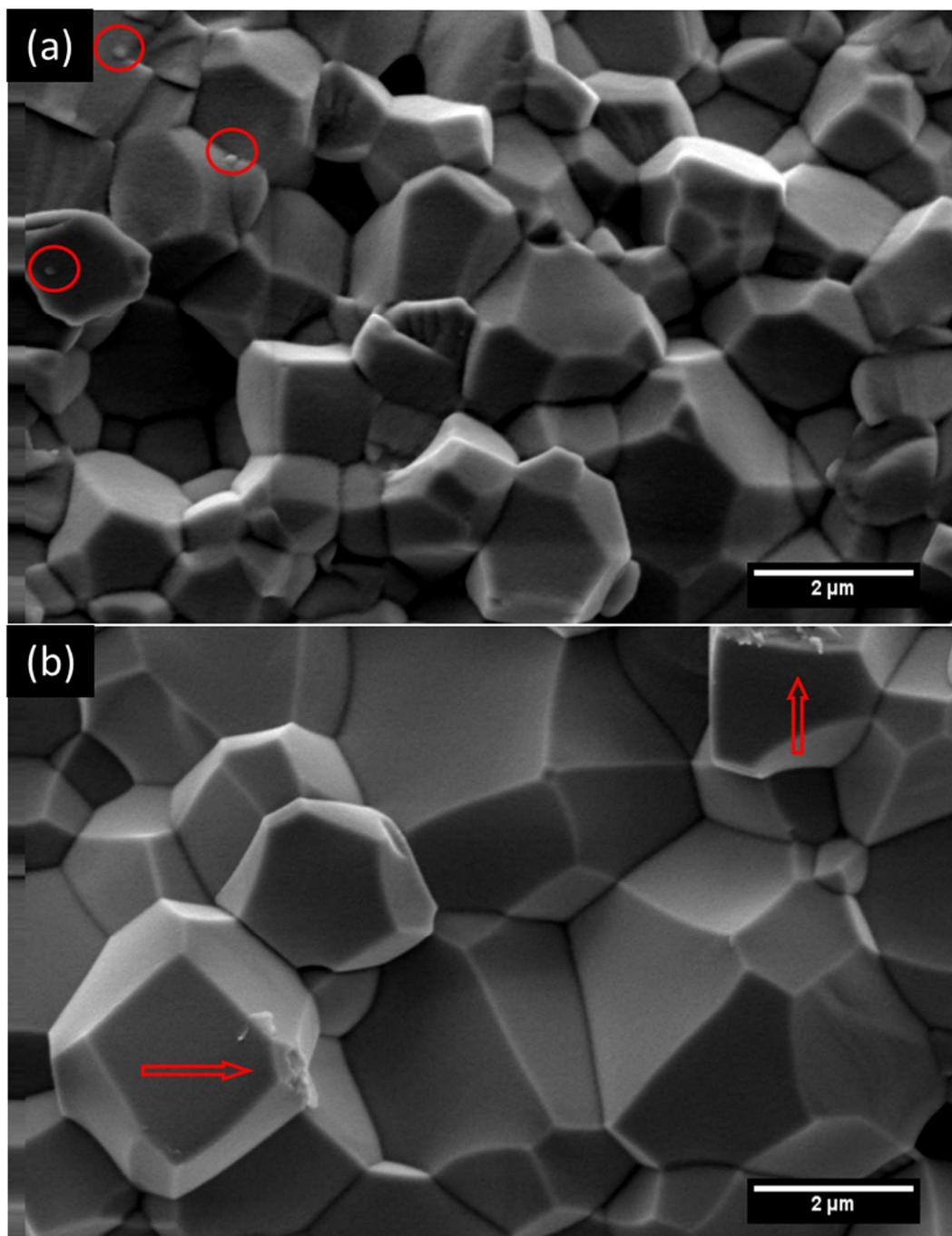


Figura 4.53. Superfícies de fratura das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C.

A fratura ocorreu rigorosamente pelo contorno de grão como ocorreu na amostra sem aditivo, Figura 4.32, e o crescimento de grão foi muito sensível ao aumento de temperatura, tendo atingido o valor médio de 2,70 $\mu\text{m}$  após sinterização a 1600°C, enquanto na amostra sem aditivo foi 1,40 $\mu\text{m}$ . Na Figura 4.52b, amostra sinterizada a 1400°C, e na Figura 4.53a, amostra sinterizada a 1500°C, é possível visualizar a fase secundária de morfologia esférica que estão indicadas com círculos.

Já na microestrutura da Figura 4.53b, amostra sinterizada a 1600°C a fase de morfologia esférica não é observada, mas está presente uma fase que aparentemente molha o grão, indicada por seta.

A Figura 4.54 mostra as microestruturas obtidas em superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a 1500°C e 1600°C. Para comparação, a Figura 4.55 mostra a microestrutura da amostra BZY20 sinterizada a 1600°C. As amostras BZY5Zn apresentam um crescimento uniforme de grão, principalmente a sinterizada a 1600°C. Os valores médios dos grãos da amostra sinterizada a 1500 e a 1600°C é de 1,70 e 2,70µm, respectivamente. Comparando as imagens da Figura 4.54 com a da Figura 4.55, observa-se que a superfície dos grãos das amostras BZY5Zn apresentam menos "etch-pits" que da amostra BZY20. Observa-se também que os grãos da fase secundária presentes em contorno de grão são muito menores nas amostras BZY5Zn em comparação com a BZY20.

Observe que o tamanho médio de grão da BZY5Zn sinterizada a 1600°C é 2,70µm enquanto que da BZY20 sinterizada na mesma temperatura é 1,40µm, isto é, a área específica de contorno de grão da amostra aditivada é muito menor. Se a quantidade de fase secundária fosse a mesma nas duas amostras o tamanho dos grãos da fase secundária localizada no contorno de grão da amostra aditivada com Zn deveria ser maior do que o da amostra sem aditivo, porém são bem menores. Portanto, na amostra aditivada foi formada menor quantidade de fase secundária o que significa o efeito menor de "pinning", e por consequência uma das razões para maior crescimento de grão.

Para que forme menor quantidade de fase secundária na amostra aditivada é necessário que na temperatura de sua formação, em torno de 1500°C, tenha menos Y livre. Isso deve acontecer, pois após sinterização da amostra aditivada a 1300°C a estrutura BZY já havia se formado como mostra difratogramas da Figura 4.23.

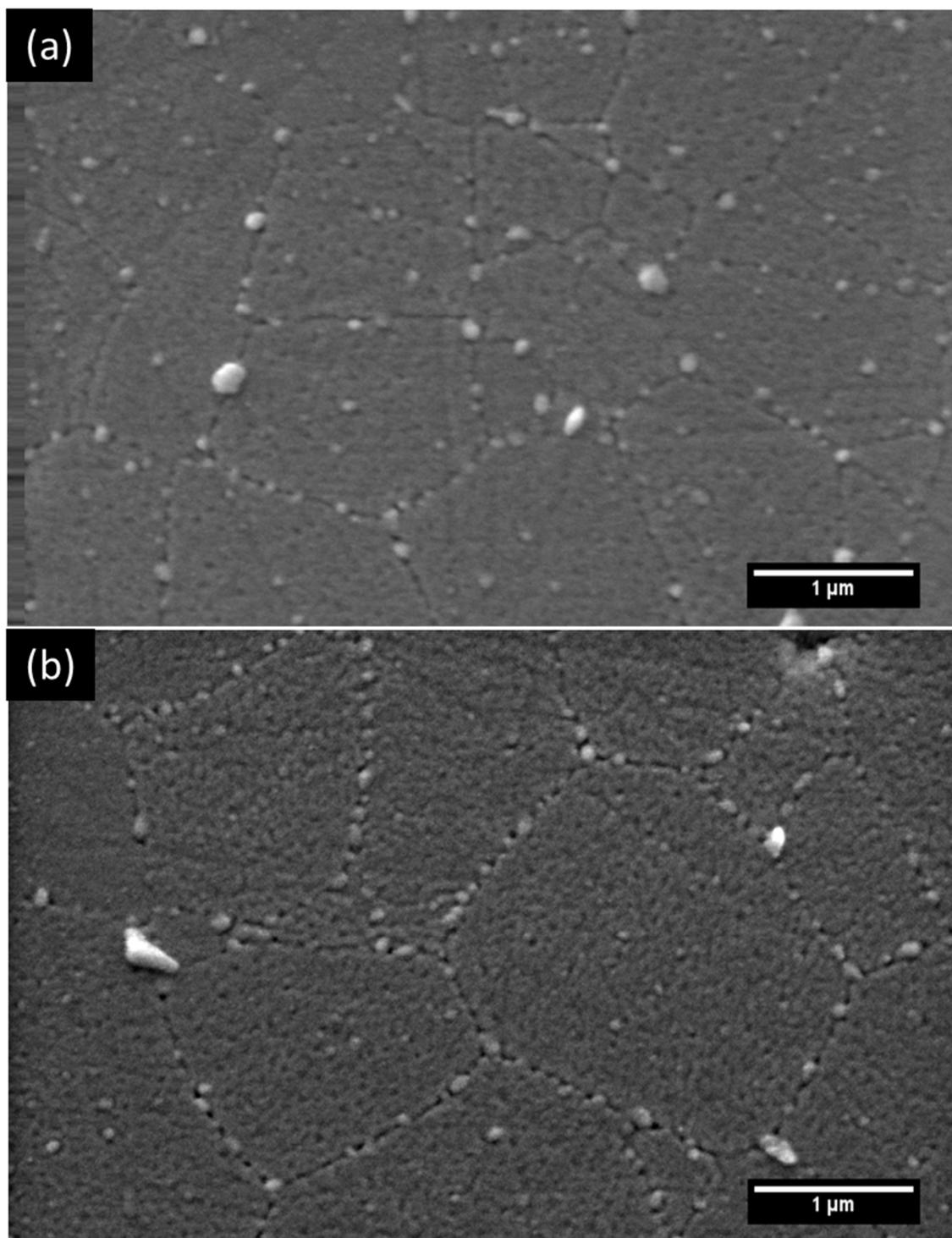


Figura 4.54. Superfície polida das amostras BZY5Zn 24h sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C, atacadas termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização.

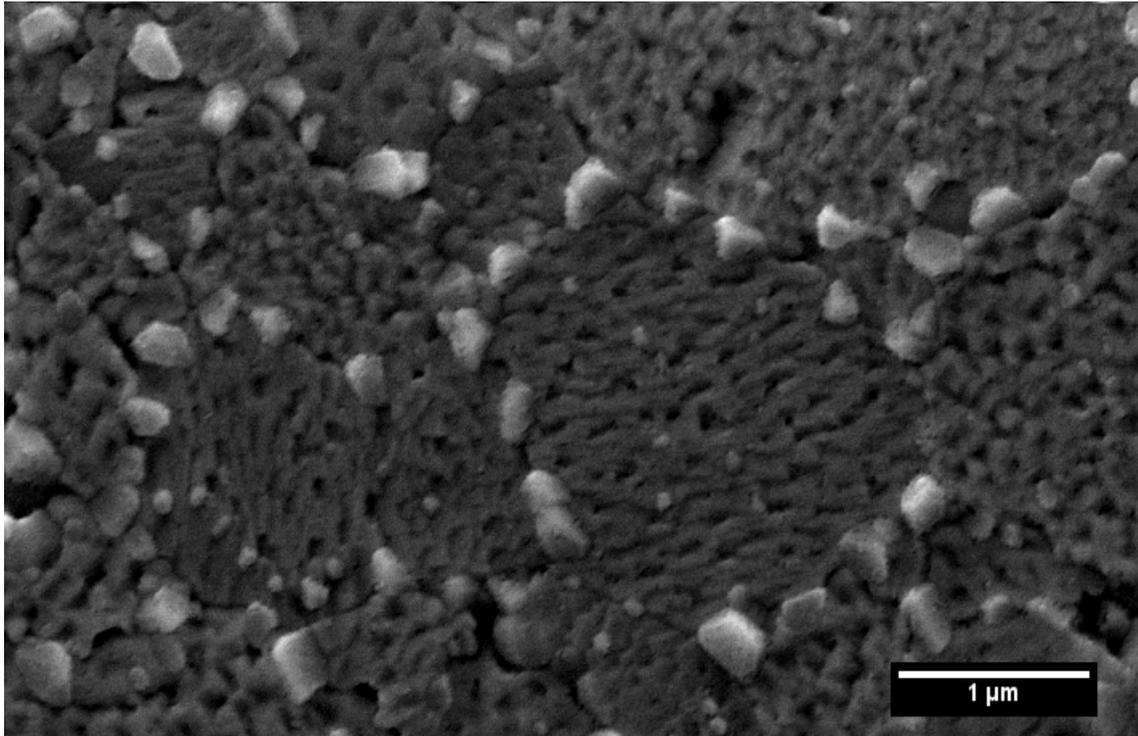


Figura 4.55. Superfície polida da amostras BZY20 sinterizada a 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C.

Mas, por que a formação da estrutura BZY20 ocorre tão cedo na amostra aditivada? Na amostra sem aditivo isso só acontece a 1600°C! O motivo só pode ser o mesmo que promoveu a densificação, isto é, presença de fase líquida com características físico-químicas adequadas em temperaturas em torno de 1300°C.

Conforme já apresentado anteriormente, em amostras da composição BZY20 sinterizadas a 1600°C foram observadas duas fases secundárias, uma que permanece em contorno de grão e outra com morfologia esférica que permanece na superfície dos grãos. Os grãos possuem uma distribuição de tamanho larga como mostra a Figura 4.32b. Já foi mencionado anteriormente também, que a fase secundária de morfologia esférica pode ser associada ao ponto eutético em 1335°C no diagrama BaO-ZrO<sub>2</sub> mostrado na Figura 2.11.

Propomos que o ZnO quando adicionado na composição BZY20 abaixe relativamente pouco a temperatura do eutético presente a 1335°C, visto que a máxima densificação da amostra aditivada ocorreu a 1300°C, mas principalmente altere as características da fase líquida viabilizando a molhabilidade e promovendo densificação maior que 97% da amostra sinterizada a 1300°C.

Para reforçar o modelo de atuação do ZnO como aditivo de sinterização, é interessante observar que na microestrutura da amostra aditivada com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

sinterizada a 1600°C, tanto fratura como polida e atacada, Figura 4.44 e Figura 4.45, a presença da fase de morfologia esférica é praticamente zero. Esta amostra apresentou 92% de densificação após sinterização a 1600°C, isto é, inferior à amostra sem aditivo que atingiu ~100% na mesma temperatura de sinterização. Outra comparação importante é o crescimento de grão que na amostra aditivada com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi muito pequeno, Figura 4.45. Portanto, o Al além de entrar em solução sólida na estrutura perovskita aumentando a formação da fase secundária que permanece em contorno de grão conforme já discutido anteriormente, ele altera temperatura do ponto eutético e/ou as características do líquido eutético dificultando ainda mais a densificação e crescimento de grão.

Observando novamente a superfície de fratura da Figura 4.53, onde é visualizado pequenos resquícios de fase vítrea, indicados por seta. Infelizmente a análise por MEV não permite a visualização de possível filme vítreo revestindo os grãos, o que seria possível com análise de microscopia eletrônica de transmissão, mas ficará como sugestão de trabalhos futuros.

#### 4.2.2.4 Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC

O YBC como aditivo de sinterização exerceu grande influência no desenvolvimento da microestrutura, tanto na densificação quanto no crescimento de grão. Sem a presença de aditivos, obteve-se amostras estáveis apenas após sinterização a 1600°C, ao passo que para a composição BZY2,5YBC, foram obtidas amostras íntegras a 1300°C e máxima densificação a 1400°C, Figura 4.31. As superfícies de fratura destas amostras, sinterizadas a 1400°C e a 1600°C, estão mostradas na Figura 4.56. As superfícies polidas e atacadas destas mesmas amostras estão mostradas na Figura 4.57. Importante observar que as fases secundárias, tanto do contorno de grão como na superfície dos grãos observadas na composição sem aditivos, estão praticamente ausentes.

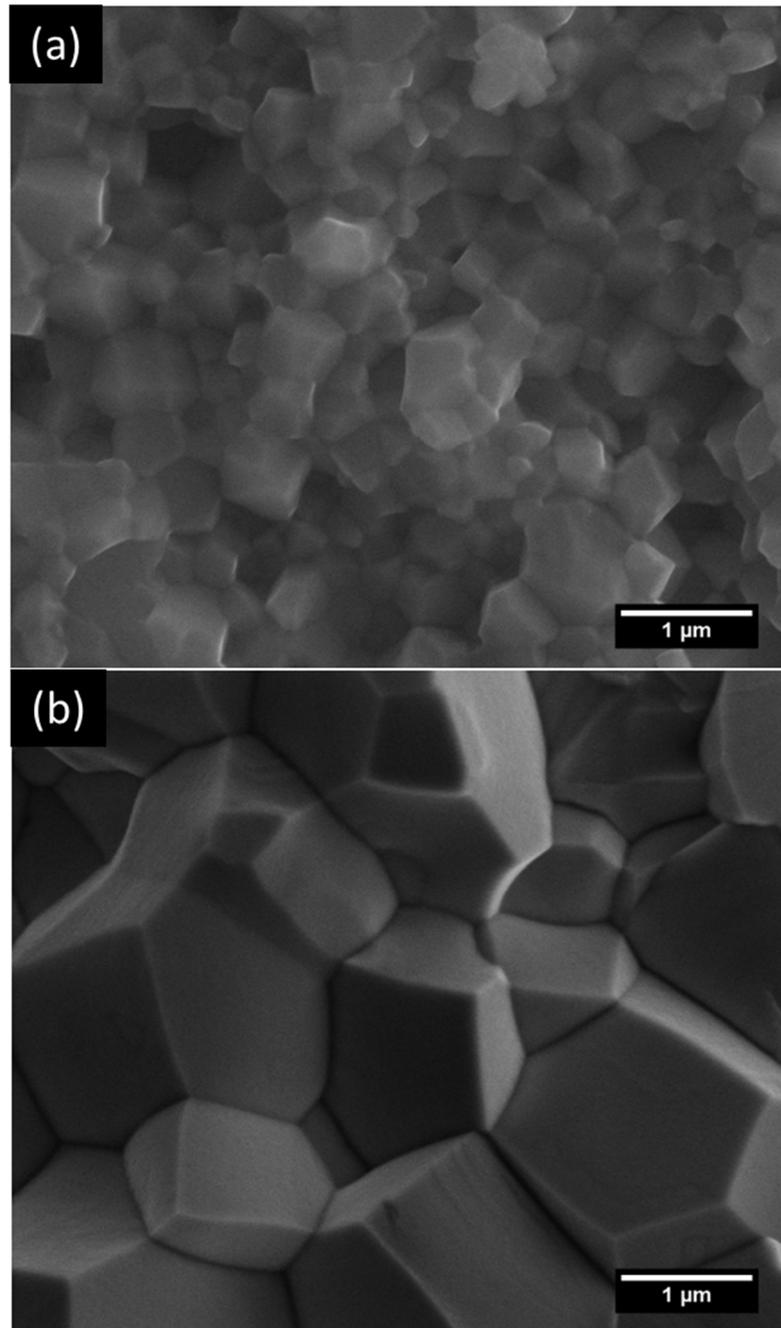


Figura 4.56. Superfície de fratura das amostras BZY<sub>2,5</sub>YBC sinterizadas a (a) 1400°C, e (b) 1600°C.

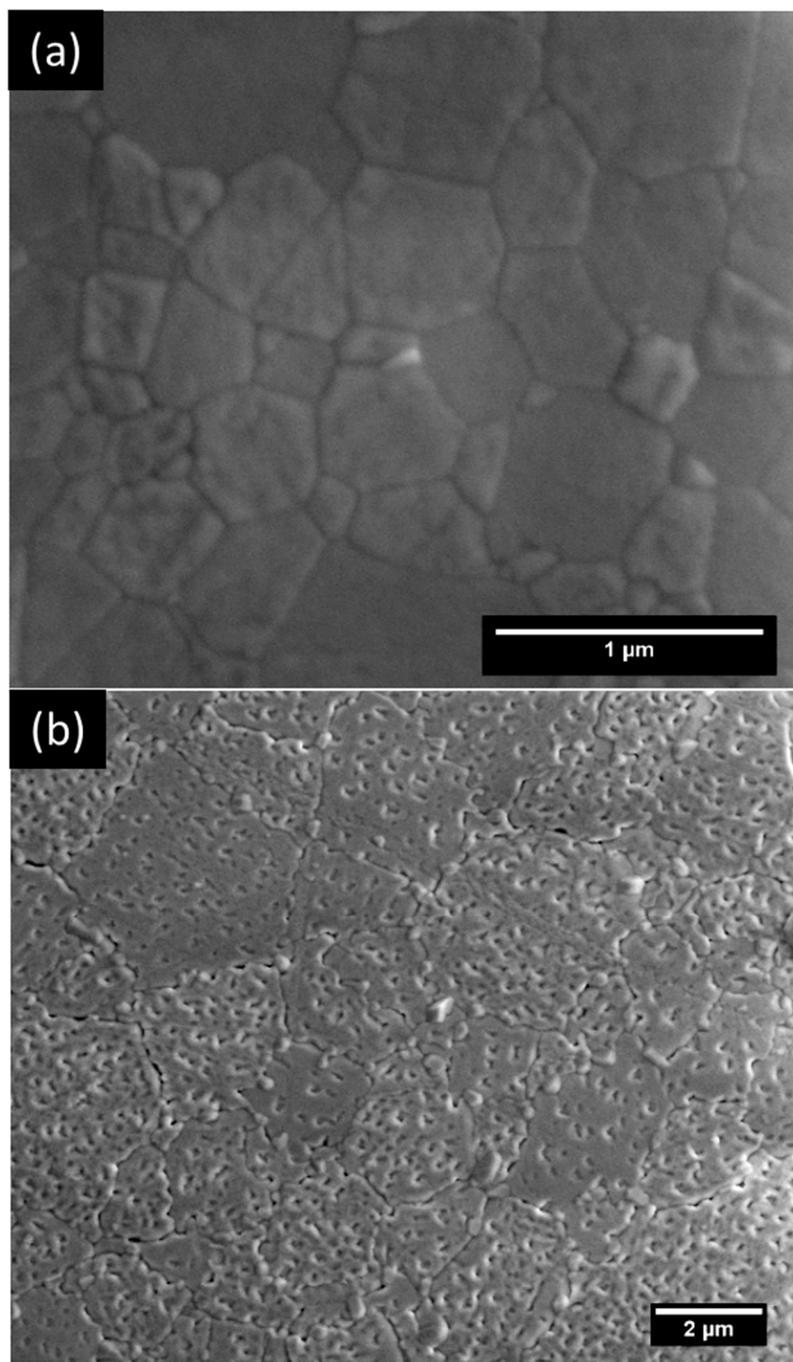


Figura 4.57. Superfícies polida e atacadas termicamente das amostras BZY2,5YBC sinterizadas a (a) 1400°C, e (b) 1600°C.

O tamanho médio de grão da amostra sinterizada a 1400°C foi de 0,50μm enquanto para a amostra sinterizada a 1600°C foi de 2,50μm.

A adição do YBC, que desde o processo de calcinação (Figura 4.26) promoveu a formação da fase BZY20, restringiu a formação da fase secundária “yttria-like” em contorno de grão, não causando o efeito de “pinning” e não inibindo o crescimento de grão. Isto ocorreu devido às temperaturas empregadas no processamento, já que a fase “yttria-like” é formada em torno de 1500°C [135], e como a fase BZY20 já foi

formada desde a calcinação, a quantidade de ítrio disponível para formar a fase “*yttria-like*” foi praticamente nula.

Com 0,5%mol de YBC, a máxima densificação ocorreu a 1300°C. Uma vez densificado, o crescimento de grão destas amostras foi muito sensível ao aumento de temperatura. As superfícies de fratura das amostras BZY5YBC sinterizadas a 1300°C e 1400°C estão mostradas na Figura 4.58, e para as sinterizadas a 1500°C e 1600°C estão mostradas na Figura 4.59. Na amostra sinterizada a 1600°C é observado quantidade apreciável de fase remanescente de fase líquida que molha a superfície dos grãos.

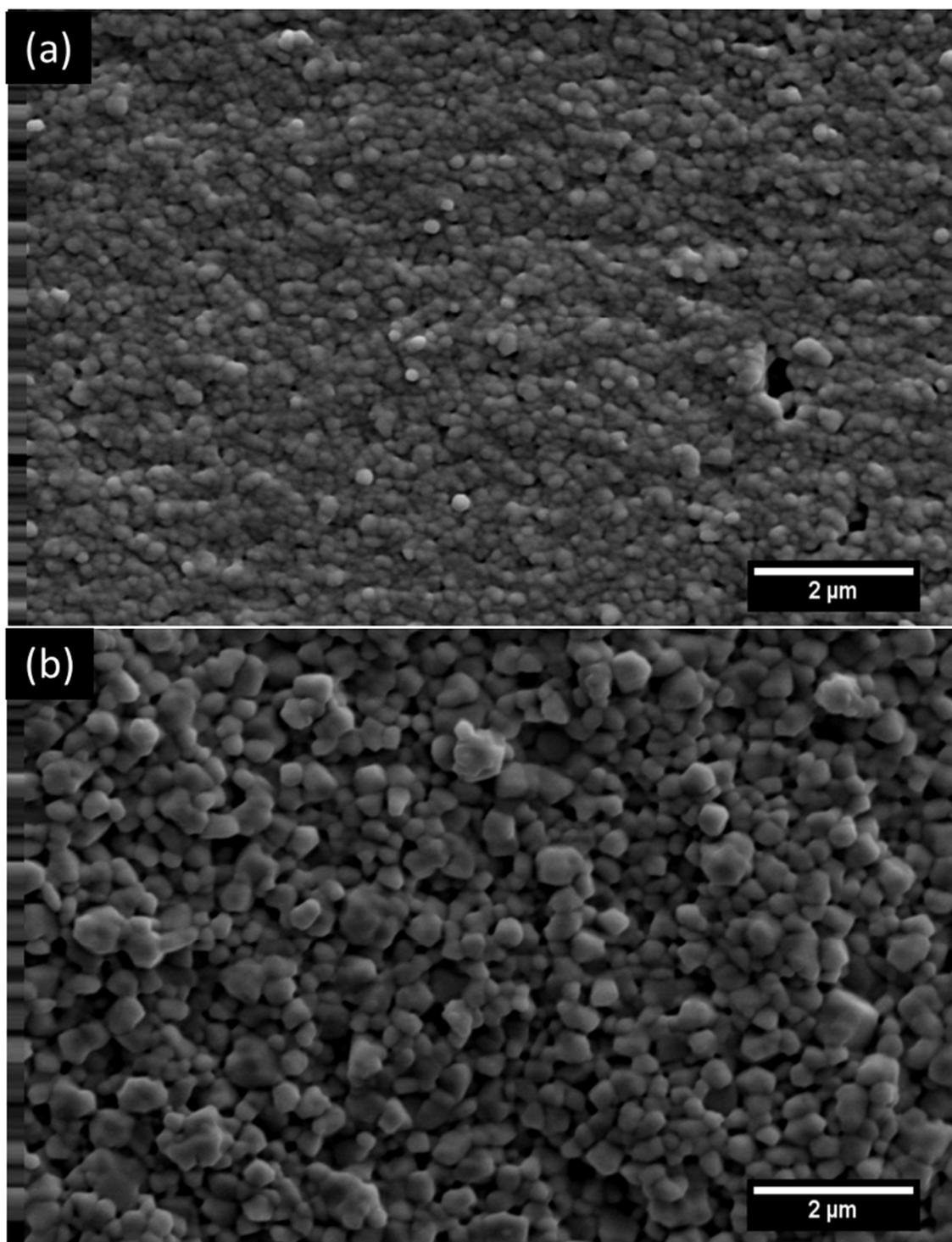


Figura 4.58. Superfície de fratura das amostras BZY5YBC sinterizadas a (a) 1300°C, e (b) 1400°C.

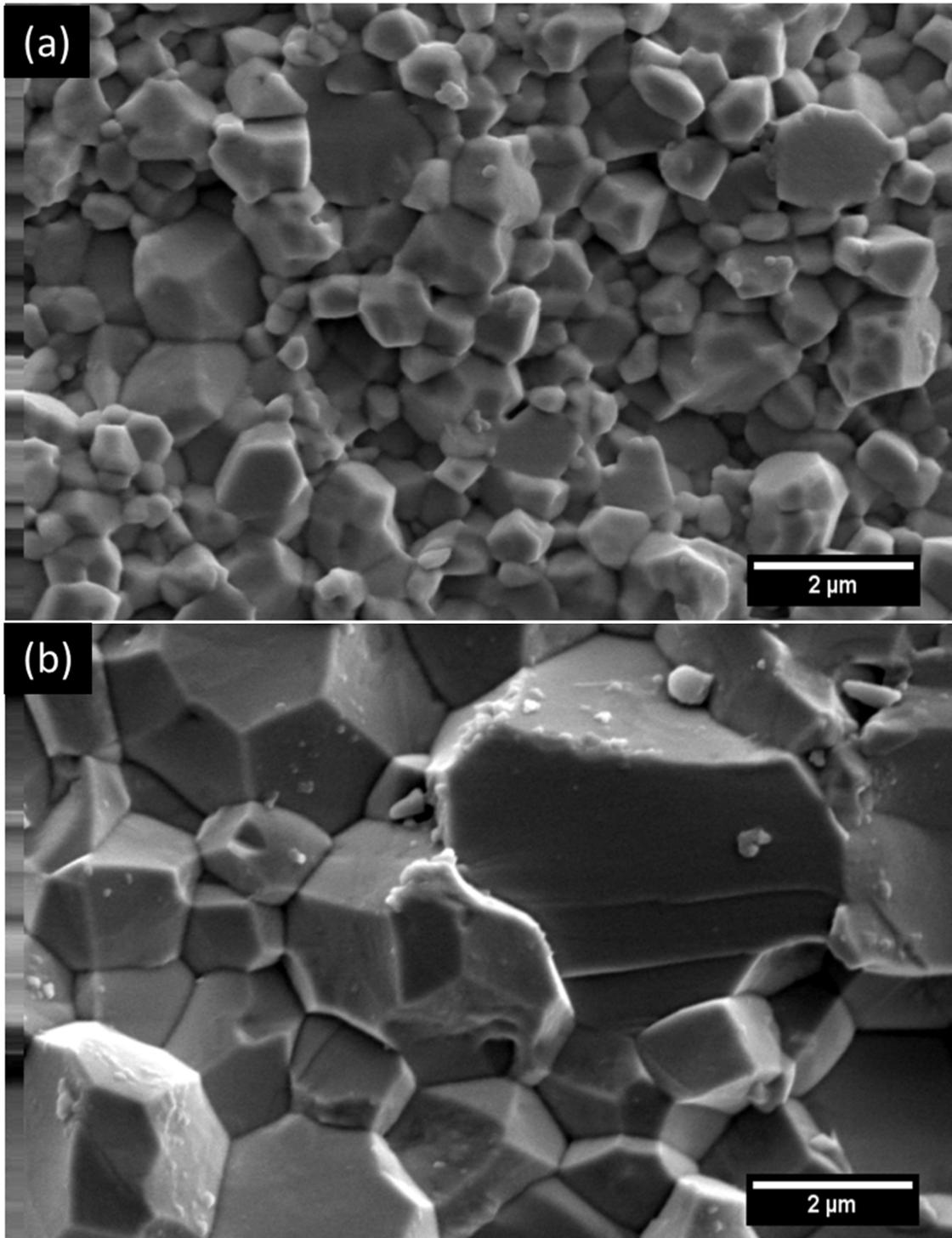


Figura 4.59. Superfície de fratura das amostras BZY5YBC sinterizadas a (a) 1500°C, e (b) 1600°C.

A superfície polida da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C, e atacada termicamente a 1500°C, está mostrada na Figura 4.60. Nesta concentração a fase secundária em contorno de grão volta a ser observada, e o tamanho médio de grão foi de 2,4μm.

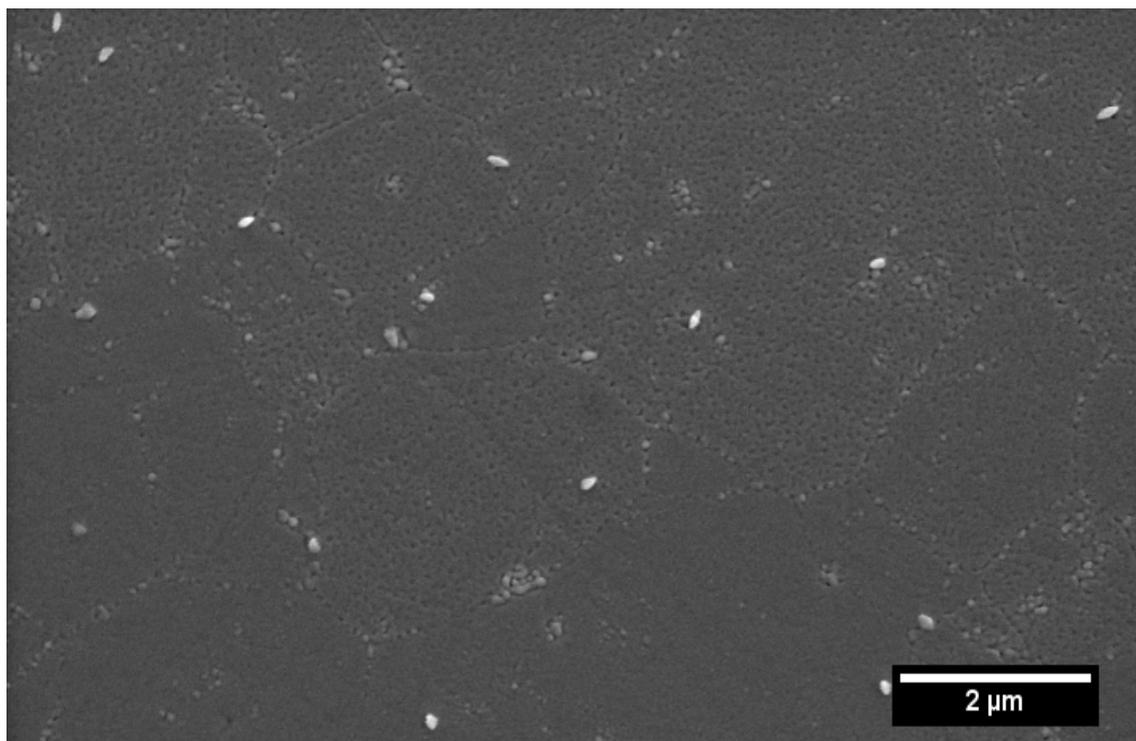


Figura 4.60. Superfície polida e atacada da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C, atacada termicamente a 1500°C.

O crescimento de grão nestas amostras, desde a temperatura de sinterização de 1200°C até 1600°C é muito evidente, e para as temperaturas de 1500°C e 1600°C pode-se observar a presença de uma fase mais clara que a matriz que não foi observada com os outros aditivos e pode ser associada à presença do Cu.

Portanto, o YBC como aditivo de sinterização adicionado minimizou a formação da fase secundária tipo “*yttria-like*” que limita o crescimento de grão e de acordo com a literatura este é o um dos maiores problemas do BZY20 que limitam a sua condutividade elétrica pelo contorno de grão.

#### CONCLUSÃO PARCIAL SOBRE A MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS DE BZY20 PURAS E COM ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

As amostras sem aditivos apresentaram um perfil de fratura intergranular. Foi observada a presença de duas fases secundárias através do ataque térmico das superfícies polidas, e foi então proposto um modelo para a formação da fase BZY20. Inicialmente, durante a calcinação, é formada a fase BZ, como verificado por difração de raios X. Com o aumento da temperatura, a entrada do ítrio na estrutura do BZ formando BZY20 ocorre até 1600°C, onde se observa apenas a fase BZY20; a fase

secundária de morfologia esférica forma-se a partir do eutético do diagrama BaO-ZrO<sub>2</sub>, e a fase secundária poliédrica presente nos contornos de grão forma-se em torno de 1500°C, e acumulada nos contornos de grão inibe o crescimento de grão do BZY20. Ainda foram observados “*etch-pits*” na superfície dos grãos de BZY20 polidos, quando foram submetidos a ataque térmico a partir de 1400°C.

A microestrutura dos eletrólitos de BZY20 foi grandemente afetada pelo tipo ou concentração de aditivos de sinterização. Com o emprego de aditivos, obteve-se maior crescimento de grãos, nas mesmas condições de sinterização.

As amostras via de regra apresentaram perfil de fratura semelhante ao das amostras sem aditivo, de maneira intergranular, mostrando que os contornos de grão foram menos resistentes que o interior dos grãos; à exceção disso, a amostra BZYAZn 1600°C que mostrou fratura intragranular. Para a adição com 1,3%mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,7%mol ZnO, o que pode ter ocorrido é que, como mostrado na literatura, pela presença de Al e Zn ocorreu a incorporação destes elementos em solução sólida na estrutura do BZY20, fragilizando-a e causando a fratura intragrãos.

Todas as composições mostraram, mediante ataque térmico, a revelação de fases secundárias, seja presente nos contorno ou na superfície dos grãos; uma destas fases foi descrita como sendo uma fase cristalina rica em ítrio, com estrutura próxima à estrutura cristalina da ítria, e a outra como sendo proveniente de fase líquida gerada durante a sinterização. Com a presença de aditivos, esta revelação de fases secundárias foi menos evidente ou ocorreu em temperaturas mais elevadas.

A presença de alumina gerou uma maior quantidade da fase secundária “*yttria-like*”, e dessa forma o crescimento de grão e densificação foi consideravelmente menor que das amostras puras ou com os outros aditivos. Já a adição concomitante de alumina e óxido de zinco promoveu a densificação e o crescimento de grão, mas com a incorporação em solução sólida de Al e Zn no BZY20, e mudando o perfil de fratura.

Para a adição de ZnO, foi proposto que este aditivo atua no eutético do diagrama de fases BaO-ZrO<sub>2</sub>, em 1335°C, gerando fase líquida nessa faixa de temperatura e promovendo a densificação, conforme mostrado pela densidade e pelas microestruturas. A presença das fases secundárias foi bastante reduzida, o que mostra que o aditivo efetivamente atua na formação de fases e proporcionou uma maior conversão dos reagentes na fase desejada BZY20.

A adição do cuprato de bário e ítrio, ausente na literatura, mostrou-se muito eficiente no desenvolvimento da microestrutura do BZY20. Com a sinterização a apenas 1200°C já foram obtidas amostras com alta densidade, e isto deve-se ao fato de que se partiu de um pó com a fase BZY20 já parcialmente formada, diferentemente dos outros aditivos. Com uma menor quantidade de reagentes remanescentes, a formação da fase “*yttria-like*” não foi favorecida, e o resultado disso é uma quantidade bastante reduzida de fase secundária na microestrutura, principalmente para a composição BZY2,5YBC. Com o aumento do teor de aditivo, na composição BZY5YBC, ficou evidente a presença de fase proveniente de fase líquida na microestrutura (superfície de fratura da amostra sinterizada a 1600°C), o que permite dizer que o Cu presente no aditivo atuou na formação de fase líquida de maneira similar ao Zn, no ponto eutético do sistema BaO-ZrO<sub>2</sub>.

Nas amostras contendo aditivos de sinterização também foram observados os “*etch-pits*”, o que mostra que a presença dos aditivos, mesmo nos casos onde foi promovida a formação de fase, não é capaz de inibir a presença dos defeitos estruturais, nem a evaporação de Ba em elevadas temperaturas.

#### 4.3 EFEITO DOS ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PROTÔNICA DOS ELETRÓLITOS DE BZY20

Todas as medidas de condutividade realizadas foram conduzidas seguindo o seguinte processo:

- Aquecimento até 600°C, que foi a maior temperatura de medida, e estabilização desta temperatura;
- Tratamento em atmosfera úmida nesta temperatura, quando foi o caso;
- Obtenção do espectro de impedância no resfriamento a cada 25°C após estabilização de cada temperatura de medida.

Desde que a condução elétrica da perovskita BZY é muito complexa podendo ter vários tipos de portadores, tais como H<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup> e buracos eletrônicos, vários eletrodos foram testados visando minimizar efeitos de polarização da interface amostra-eletrodo. Foram testados eletrodos de Ag e Pt com e sem frita, e o que gerou menor polarização foi a pasta de platina Heraeus CL11-5349.

Para exemplificar a complexidade do espectro de impedância do material em análise a Figura 4.61 mostra espectros de impedância obtidos a 100°C e 500°C, em atmosfera de argônio úmido por 12h, para a amostra BZY20 sinterizada a 1600°C.

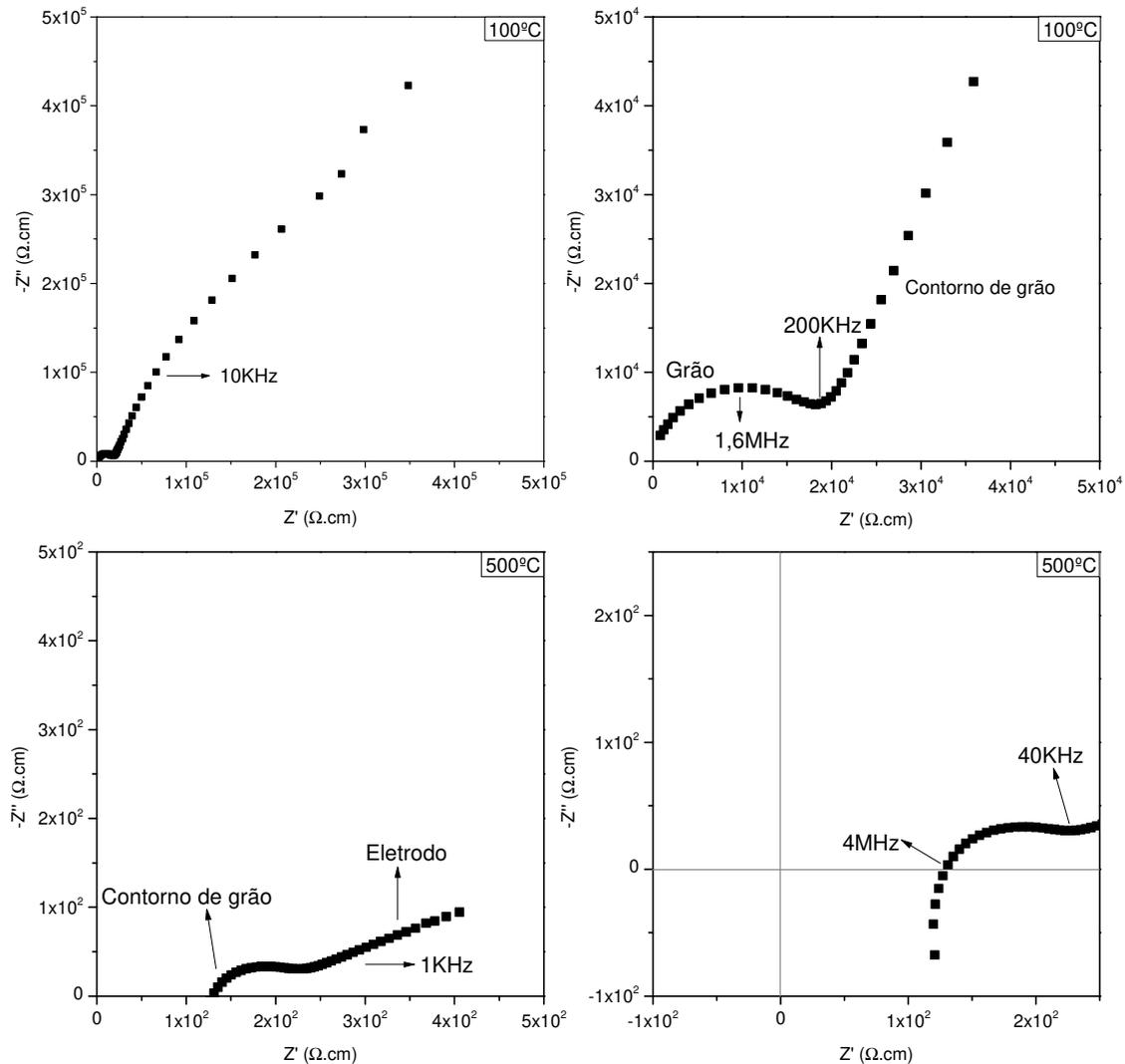


Figura 4.61. Espectros de impedância para a amostra BZY20 sinterizada a 1600°C, coletados utilizando eletrodos de platina, em atmosfera de argônio úmido.

Considerando que:

- a condutividade elétrica é fortemente dependente das características estruturais e microestruturais;
- a condução elétrica da perovskita BZY20 é muito complexa podendo ter vários tipos de portadores, tais como  $H^+$ ,  $O^{2-}$  e buracos eletrônicos;

a discussão da influência dos aditivos na condutividade elétrica será feita considerando amostras sinterizadas em temperaturas que permitiram a obtenção

apenas da estrutura cristalina da perovskita BZY e microestruturas aceitáveis para a aplicação como eletrólito sólido.

Os erros apresentados nos “*fittings*” das energias de ativação são o erro matemático dos ajustes.

### 4.3.1 Composição sem Aditivos de Sinterização – BZY20

#### 4.3.1.1 Efeito da Atmosfera de Medida na Condutividade

A Figura 4.62 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total da amostra BZY20, sinterizada a 1600°C, obtida na atmosfera ambiente, em atmosfera de argônio úmido e em atmosfera de ar sintético seco. Na atmosfera de argônio úmido a condutividade foi maior –  $7,3 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$  para 500°C, do que na atmosfera ambiente –  $3,3 \times 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$  também para 500°C, e a energia de ativação variou pouco, de  $0,60 \pm 0,01 \text{eV}$  na atmosfera ambiente para  $0,53 \pm 0,01 \text{eV}$  na atmosfera de argônio úmido. Por outro lado, a amostra que foi tratada e medida em atmosfera de ar sintético seco apresentou redução da condutividade abaixo de 500°C e aumento significativo da energia de ativação, sendo  $0,88 \pm 0,01 \text{eV}$ .

Da literatura sabemos que a energia de ativação para a condução protônica em óxidos com estrutura perovskita é da ordem de 0,40 a 0,60eV [7,140]. Valores diferentes desta faixa, maiores ou menores, indicam a presença de mais um outro portador que possui maior energia de ativação para a condução, para o caso do outro portador ser  $\text{O}^{2-}$  – energia de ativação na faixa de 0,60 a 0,90eV [141,142] – ou menor energia de ativação para o caso do outro portador ser defeito eletrônico – energia de ativação inferior na faixa de 0,10 a 0,20eV [143,144].

Portanto, voltando aos resultados da Figura 4.62 observamos que a amostra sinterizada e medida na atmosfera ambiente já possui condução protônica, contudo com o tratamento no argônio úmido a concentração deste portador aumentou, resultando em aumento da condutividade. Por outro lado, com o tratamento e medida em atmosfera de ar sintético seco os prótons foram aniquilados e a condutividade total é devido à  $\text{O}^{2-}$ .

Os resultados obtidos para a amostra BZY20 - 1600°C, Figura 1.65, estão em pleno acordo com a literatura. Lim e colaboradores [145] mostraram que para o BCY10 mesmo com a redução de temperatura após a hidratação os prótons tendem a

permanecer na estrutura do material; pela similaridade entre os sistemas, isto deve ser considerado no caso do BZY20. Durante a sinterização em atmosfera ambiente já ocorre a incorporação de prótons que permaneceram na estrutura. Cervera et al. [114] obtiveram condutividade de  $4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $500^\circ\text{C}$  e energia de ativação de  $0,54 \text{ eV}$ , para a amostra de BZY20 sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$ .

Já para a condição de medida em atmosfera de ar sintético seco, existem poucos relatos na literatura e com valores discrepantes. Kuz'min et al. [146] determinaram energia de ativação de  $0,65 \text{ eV}$  para o BZY20 em ar seco. Porém, Tong e colaboradores [96] determinaram energia de ativação de  $0,82 \text{ eV}$  para esta condição; e Bohn e Schober [147] determinaram que para o BZY10 a energia de ativação para condução de oxigênio está na faixa entre  $0,7 \text{ eV}$  e  $1,1 \text{ eV}$ , sendo estas as contribuições de grão e contorno de grão, respectivamente. Esta discrepância nos resultados mostra que a retirada dos prótons da microestrutura, grãos e contornos de grão, possui grau de dificuldade variado, que atribuímos aos diferentes processamentos adotados e, por consequência, diferentes microestruturas obtidas.

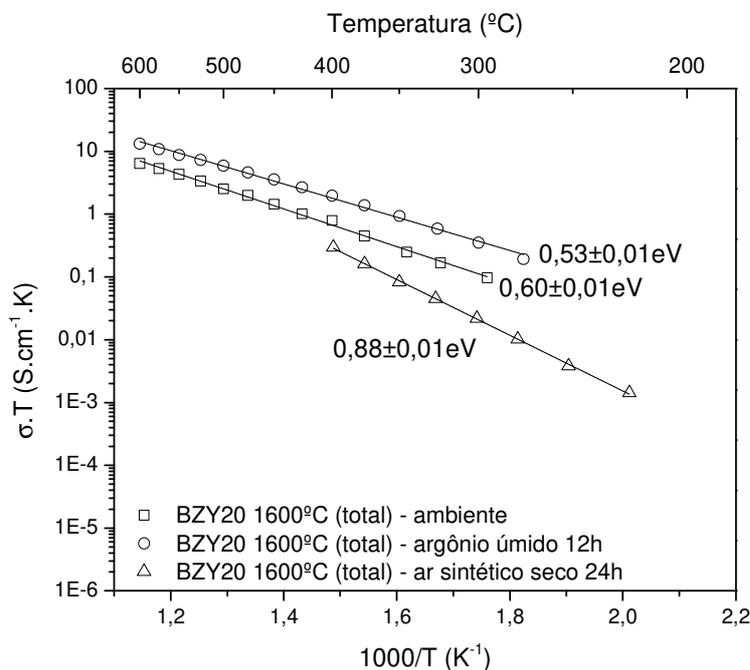


Figura 4.62. Condutividade elétrica total da composição BZY20, sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$ , medida em diferentes atmosferas.

A influência da atmosfera observada na condutividade total também foi observada na condutividade do grão e condutividade microscópica do contorno de grão da composição BZY20 sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  como mostram a Figura 4.63, Figura

4.64 e Figura 4.65 para atmosfera ambiente, argônio úmido e ar sintético seco, respectivamente.

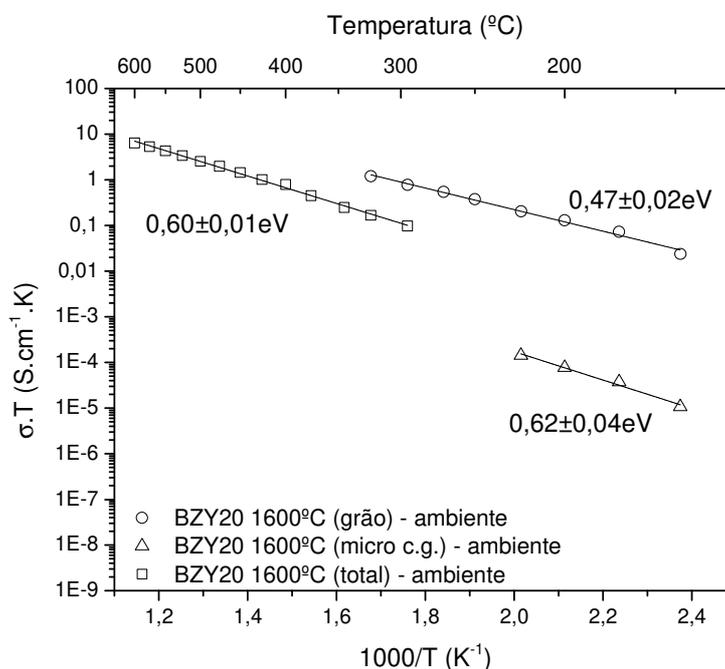


Figura 4.63. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY20 -  $1600^\circ\text{C}$  na atmosfera ambiente.

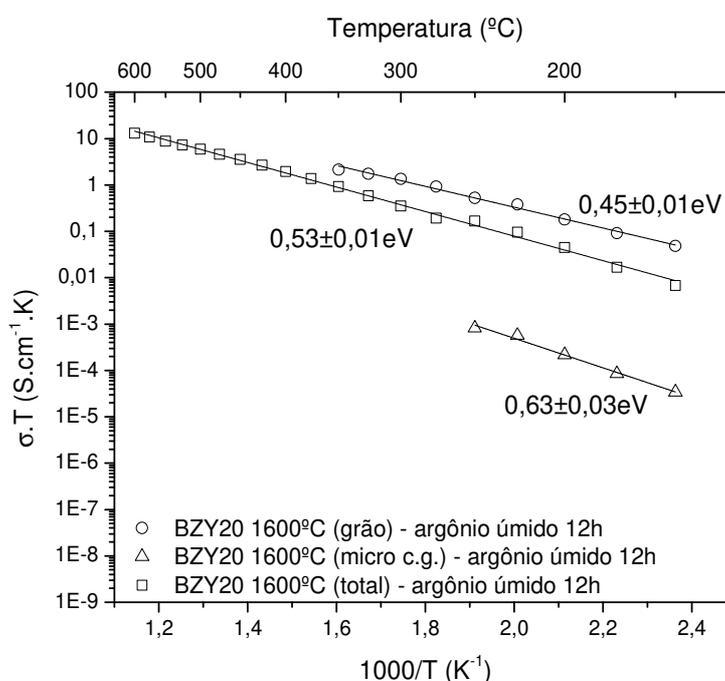


Figura 4.64. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY20 -  $1600^\circ\text{C}$ , medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

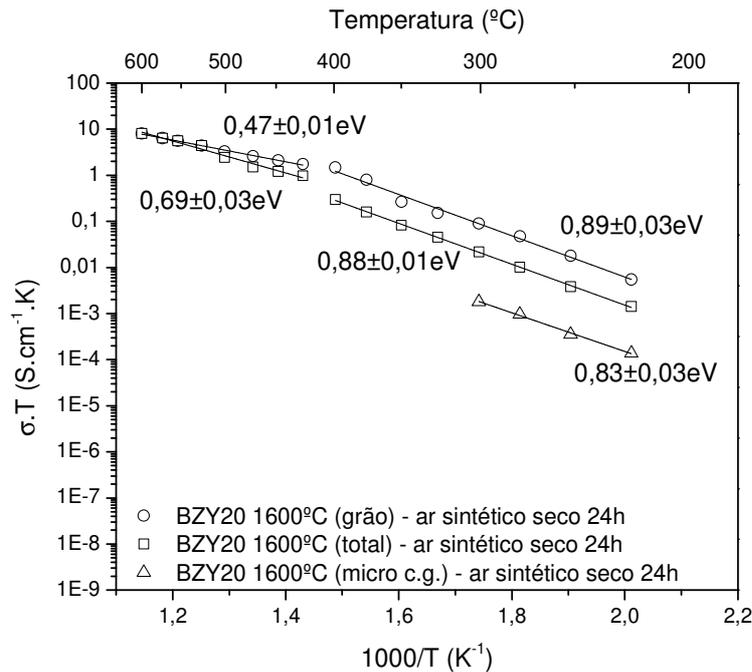


Figura 4.65. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY20 - 1600°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h).

Comparando a Figura 4.63 e a Figura 4.64, observa-se que as energias de ativação do grão e do contorno de grão nas duas atmosferas são semelhantes, isto é, o mecanismo de condução não foi alterado com a mudança de atmosfera. Em argônio úmido a condutividade total foi um pouco superior, conforme mostrado na Figura 4.62, porque mais prótons foram introduzidos na rede. Isso mostra que a atmosfera ambiente é suficiente para promover a incorporação de hidroxilas na estrutura. Como as amostras foram sinterizadas em atmosfera ambiente, é provável que elas saíram do forno já com a concentração de hidroxilas próximo do limite máximo de incorporação.

Por outro lado, o tratamento térmico a 600°C em atmosfera de ar seco promoveu um aumento considerável da energia de ativação para a condução no grão e no contorno de grão se tornando praticamente iguais e com valor característico da condução elétrica por O<sup>-2</sup> no intervalo entre 200°C e 400 °C. Portanto, em atmosfera seca ocorreu a remoção das hidroxilas tanto do grão como do contorno de grão. Esta reversibilidade, não discutida na literatura, indica a inexistência de outra fase secundária presente em contorno de grão além da “yttria-like” (Figura 4.38), de modo a não tornar o grão impermeável. Para que a condução ocorra em corrente contínua

durante a operação da célula a combustível é necessário que o próton atravesse o eletrólito livremente.

Na Figura 4.65 é observado também uma mudança de energia de ativação em 400°C para a condução no grão e, por consequência, na condutividade total. Isto pode ser atribuído ao início da semicondutividade do tipo p, que é inerente do BZY20, e surge quando íons oxigênio ocupam as vacâncias ao invés de hidroxilas (o que já era esperado, já que a atmosfera não contém umidade) e dessa forma ocorre o surgimento de buracos eletrônicos, como discutido por Kuz'min e colaboradores [146] e Gorelov e colaboradores [148], conforme a reação mostrada na Equação (4.1), seguindo a notação de Kröger-Vink:



Esta característica é pouco explorada na literatura, onde a maior ênfase está no entendimento da condutividade protônica do sistema BZY, que é a condutividade necessária para o BZY ser aplicado como eletrólito sólido em células a combustível.

### 4.3.2 Composições com Aditivos de Sinterização

No item anterior foi apresentado e discutido o comportamento elétrico do BZY20 em diferentes atmosferas. Agora passamos a discutir como este comportamento é influenciado pelo uso de aditivos de sinterização. A expectativa para um bom aditivo de sinterização é melhorar ou não alterar a propriedade de interesse em relação à amostra livre de aditivo.

A presença de aditivos de sinterização estudados nesta tese, afetou de maneiras distintas a condutividade elétrica dos eletrólitos de BZY20. De acordo com a literatura, a presença de aditivos, mesmo nos casos em que eles promovem o crescimento de grão e consequente redução da contribuição resistiva dos contornos de grão, a condutividade elétrica tende a diminuir devido às alterações estruturais que são geradas. Isto já foi abordado na revisão da literatura.

#### 4.3.2.1 Composição Aditivada com Óxido de Zinco

A Figura 4.66 mostra o gráfico de Arrhenius para a condução elétrica total de amostras BZY5Zn sinterizadas a 1400 e 1600°C, obtido em atmosfera ambiente logo após a sinterização. O gráfico mostra também, a título de comparação a amostra BZY20 sinterizada a 1600°C. A amostra aditivada com Zn apresenta condutividade total levemente inferior à da amostra sem aditivo, porém sem significativa mudança de energia de ativação, o que indica que a concentração de hidroxilas incorporadas na rede da perovskita foi menor durante a sinterização. Os valores da energia de ativação são intermediários ao da condução por prótons e por íons oxigênio, isto é a condução é mista.

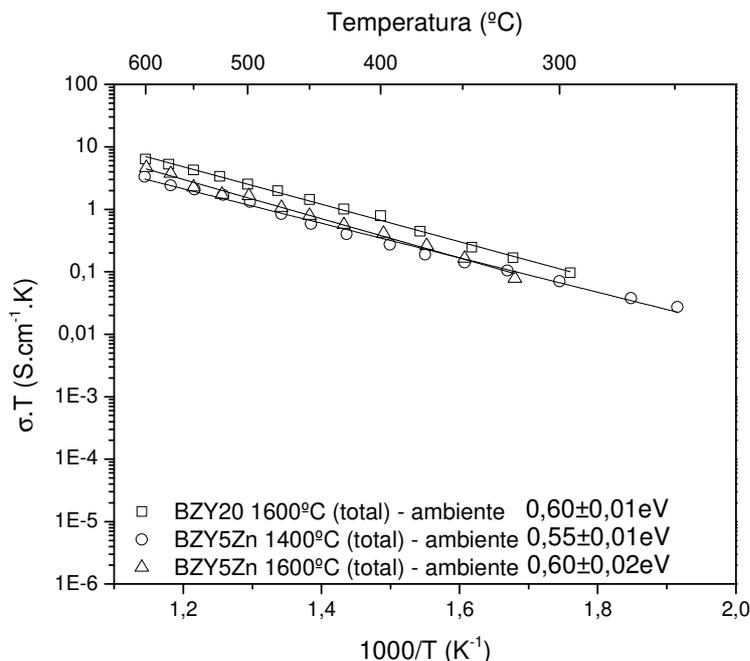


Figura 4.66. Condutividade elétrica total das amostras da composição BZY5Zn, sinterizadas a 1400°C e 1600°C, em comparação à amostra sem aditivo BZY20 sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente.

A Figura 4.67 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade total, do grão e microscópica do contorno de grão da composição aditivada com zinco sinterizada a 1500°C obtido em atmosfera de ar sintético seco. Interessante observar que a energia de ativação do grão praticamente não foi alterada em relação à condutividade total da amostra medida em atmosfera ambiente, Figura 4.66, enquanto que a energia de ativação da condutividade microscópica do contorno sofreu um enorme incremento.

Este mesmo comportamento foi observado para a amostra sinterizada a 1600°C, com pequenas oscilações de valores, como mostra a Figura 4.68. Isso significa que as hidroxilas presentes no grão encontram maior dificuldade em sair “do bulk” do que aquelas presentes em contorno de grão. Observe que na Figura 4.65, amostra livre de aditivos, que quando tratada em atmosfera seca ocorreu a perda das hidroxilas presentes na estrutura da perovskita, isto é, do grão. Este comportamento pode ser atribuído à menor área específica de contornos de grão de amostras aditivadas visto que com a presença de Zn o crescimento de grão foi estimulado, fazendo com que a perda de hidroxilas do interior do grão na atmosfera seca fosse reduzida. Porém, como comentado no item anterior, a dificuldade de retirada das hidroxilas do interior do grão pode ser também devida à presença de outra fase secundária no contorno de grão além da “yttria-like” (ver Figura 4.53b), que dificulta a perda do próton.

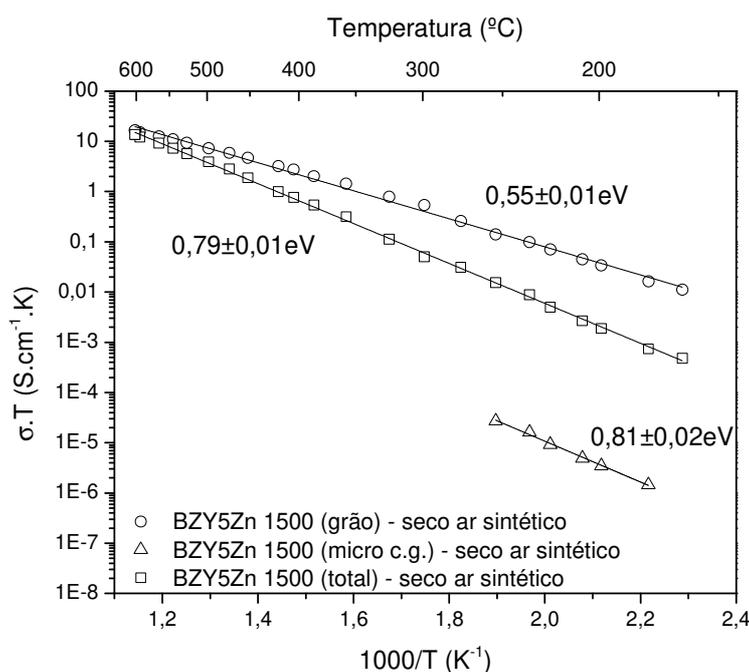


Figura 4.67. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5Zn, sinterizada a 1500°C, medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h).

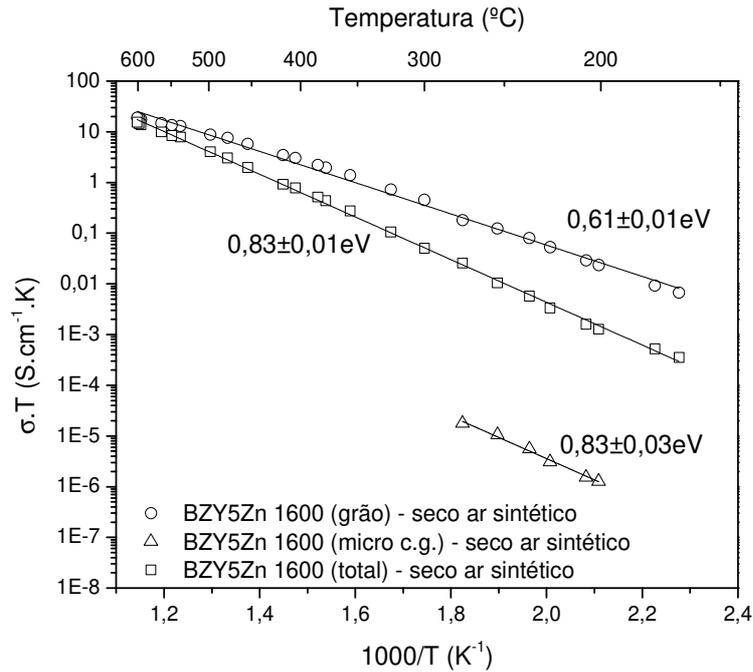


Figura 4.68. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5Zn, sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$ , medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h).

A Figura 4.69 mostra a condutividade total, do grão e microscópica do contorno de grão em atmosfera ambiente para a amostra BZY5Zn sinterizada a  $1600^{\circ}\text{C}$ . Observa-se que a energia de ativação para a condução no grão é da ordem de condução por prótons enquanto que a do contorno de grão é característica da condução por íons oxigênio o que caracteriza a condução mista quando se analisa a condutividade total mostrada na Figura 4.66. Quando esta amostra é medida em atmosfera de argônio úmido, Figura 4.70, a energia de ativação para a condução no grão é típica de condução protônica mostrando que as vacâncias de oxigênio que ainda não estavam preenchidas na atmosfera ambiente foram preenchidas por  $\text{OH}^-$  durante tratamento em atmosfera úmida. O contorno de grão também passou a ter condução protônica pois a energia de ativação diminuiu sensivelmente em relação àquela obtida na atmosfera ambiente.

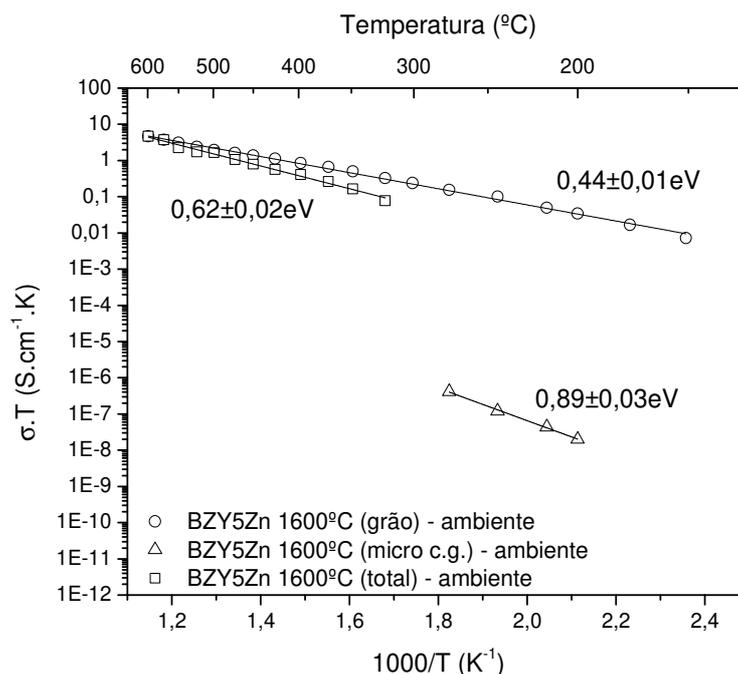


Figura 4.69. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5Zn, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente.

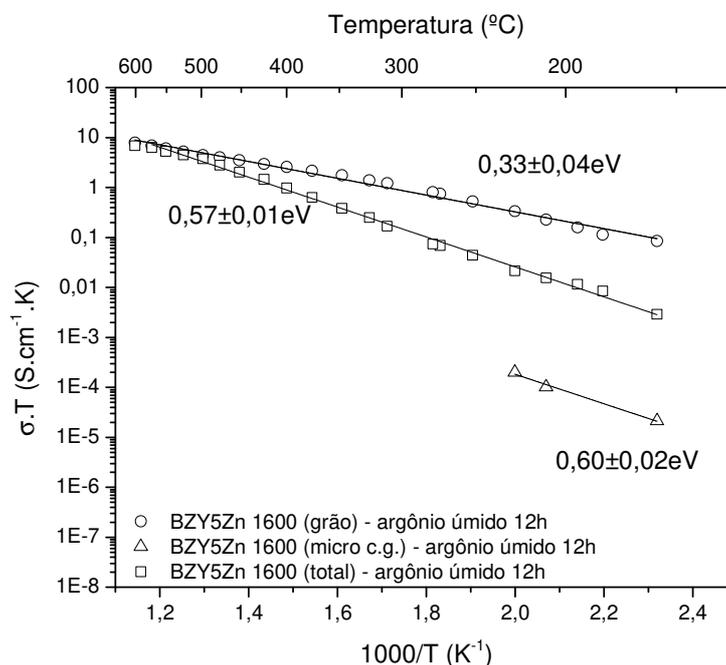


Figura 4.70. Condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5Zn, sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

Portanto, a adição de ZnO promoveu modificações severas em contorno de grão, comparado com a amostras BZY20, sem aditivo, de modo a dificultar a retirada de OH<sup>-</sup> do interior do grão (ver Figura 4.68 em comparação com a Figura 4.65).

#### 4.3.2.2 Composição Aditivada com Cuprato de Bário e Ítrio – YBC

Considerando que a amostra BZY5YBC apresentou densificação acima de 98% após sinterização a 1300 °C a sua condutividade elétrica foi analisada apesar do pequeno tamanho de grão (Figura 4.58a). A Figura 4.71 compara a condutividade total com a do grão e microscópica do contorno de grão obtidas na atmosfera ambiente logo após a sinterização. Devido ao valor intermediário da energia de ativação do grão, como já observado para a amostra sem aditivo e aditivada com ZnO, mesmo em atmosfera ambiente o grão apresenta condução mista, prótons e oxigênio, ao passo que o contorno de grão apresenta energia de ativação próxima da condução por íons oxigênio.

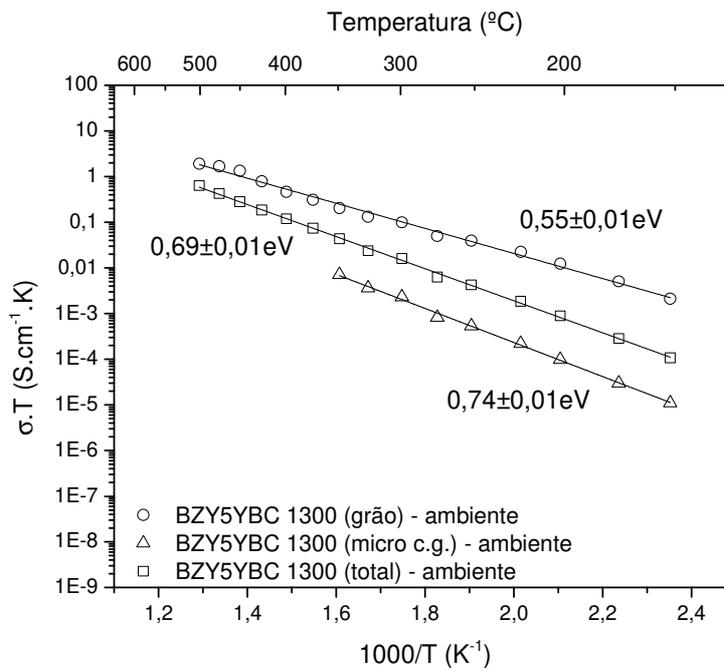


Figura 4.71. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1300°C, medida em atmosfera ambiente.

Esta amostra quando medida em atmosfera de argônio úmido, Figura 4.72, apresentou aumento da condutividade elétrica do grão, que refletiu na condutividade total, em relação à medida em atmosfera ambiente, devido ao aumento da concentração de prótons. Em consequência ocorreu redução da energia de ativação em relação à medida realizada em atmosfera ambiente.

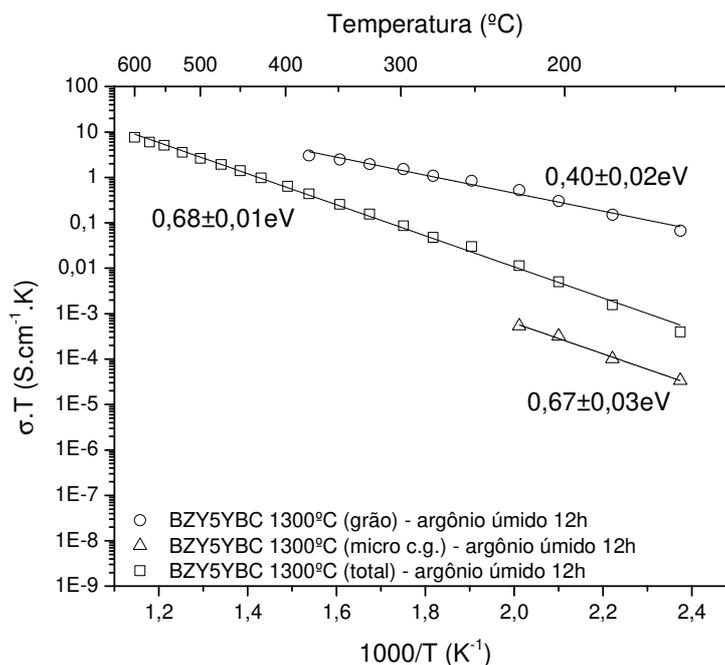


Figura 4.72. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1300°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h.

A Figura 4.73 compara a condutividade total, do grão e a microscópica do contorno de grão da amostra BZY5YBC sinterizada a 1300°C com a amostra BZY20 sinterizada a 1600°C. As condutividades do grão e a microscópica do contorno de grão são iguais, contudo a condutividade total da BZY5YBC é menor devido ao pequeno tamanho de grão (ver Figura 4.58a), contudo se tornam iguais a 600°C.

Como já abordado na análise da microestrutura, item 4.2.2.4, a aditivção com YBC favoreceu o crescimento de grão tamanho de grão em relação à amostra sem aditivo sendo o tamanho médio de grão da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C é 70% maior que da amostra sem aditivo.

A condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C obtida na atmosfera ambiente, isto é, logo após a sinterização, está mostrada na Figura 4.74. O comportamento é muito semelhante ao obtido para a mostra sem aditivo (ver Figura 4.63), mostrando que a presença do aditivo não alterou o comportamento da composição em investigação quando medido na atmosfera ambiente, indicando ser o YBC um aditivo eficiente pois não comprometeu a propriedade de interesse nesta condição de medida.

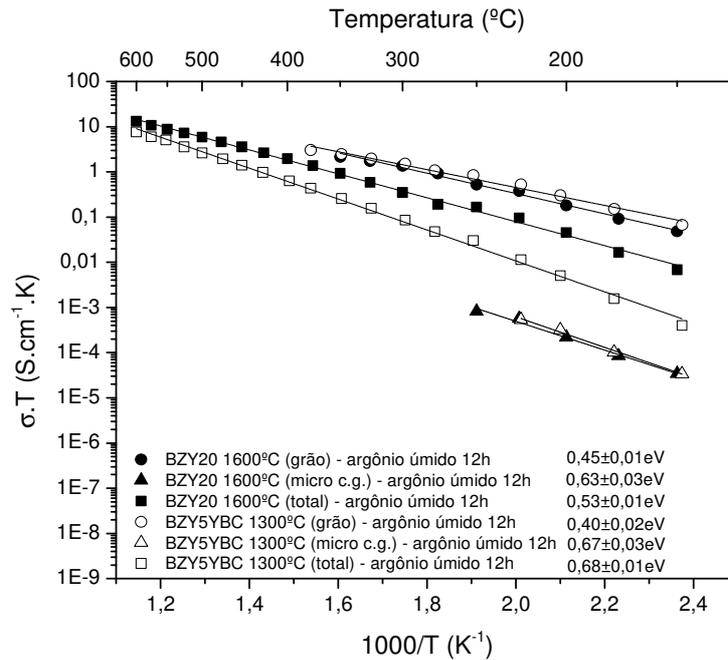


Figura 4.73. Condutividade elétrica do grão, microscópica do contorno de grão, e total, das amostras BZY20 – 1600°C e BZY5YBC – 1300°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

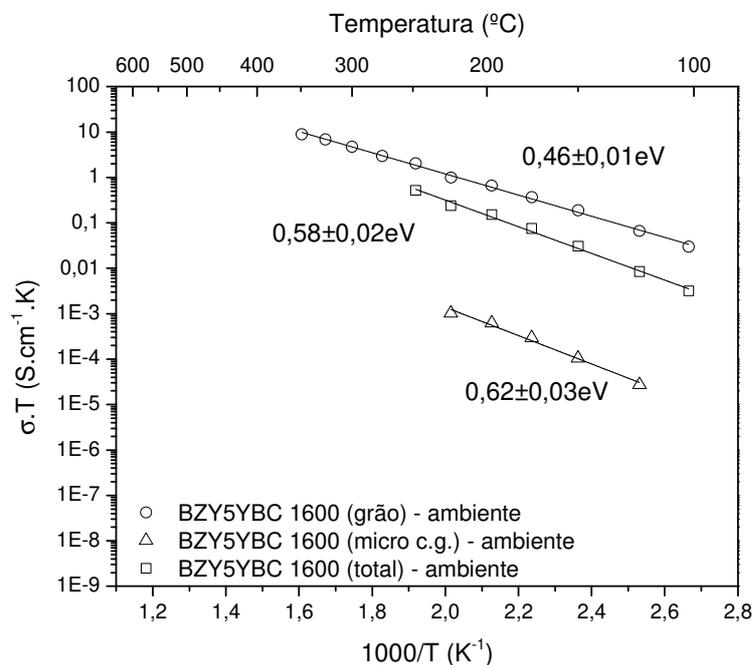


Figura 4.74. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera ambiente.

A Figura 4.75 compara os gráficos de Arrhenius da condutividade da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C, obtidos em atmosfera de argônio úmido (tratamento

de 12h), onde pode-se observar novamente um comportamento muito semelhante à amostra sem aditivo (ver Figura 4.64), apenas com a condutividade microscópica do contorno levemente inferior em relação à amostra sem aditivo, contudo com a energia de ativação também inferior, indicando maior concentração de prótons na amostra aditivada, o que é outro ponto a favor do aditivo.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total, do grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5YBC sinterizada a 1600°C medida em atmosfera de ar sintético seco estão mostrados na Figura 4.76. Comparando com a amostra sem aditivo, Figura 4.65, observa-se que a diferença fundamental ocorre na condutividade do grão. Na amostra sem aditivo a energia de ativação para temperaturas inferiores a 400°C é maior que a da amostra aditivada. Além disso, a amostra aditivada não apresenta mudança de inclinação para temperatura superior a 400°C mostrando que a condução por buracos, de acordo com a equação (4.1), não ocorre na amostra aditivada o que é um forte indicativo da presença de  $\text{Cu}^{+2}$  em solução sólida atuando como um "trap" para os buracos gerados pela ocupação das vacâncias por  $\text{O}^{2-}$ .

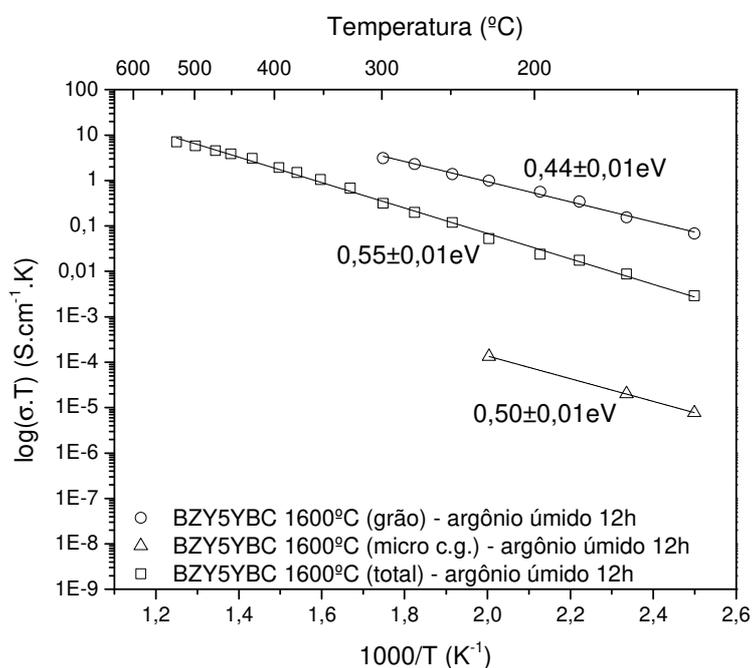


Figura 4.75. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h.

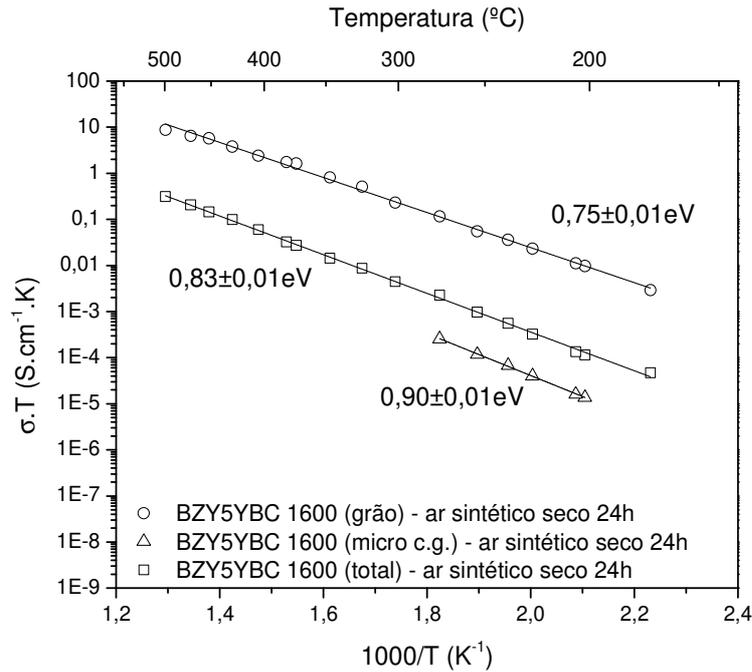


Figura 4.76. Condutividade elétrica total, de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da amostra BZY5YBC, sinterizada a  $1600^{\circ}C$ , medida em atmosfera de ar sintético seco (tratamento de 24h).

Outra característica importante da amostra BZY5YBC sinterizada a  $1600^{\circ}C$  é a perda dos prótons dos grãos quando submetida à atmosfera de ar sintético seco, o que não acontece com o ZnO como aditivo. Esta reversibilidade está associada com característica do contorno como já comentada anteriormente.

O gráfico de Arrhenius em atmosfera de argônio úmido da composição BZY5YBC sinterizada a  $1500^{\circ}C$ , Figura 4.77, mostra que a diferença significativa com as amostras sinterizadas a  $1300^{\circ}C$  (Figura 4.72) e  $1600^{\circ}C$  (Figura 4.75), é a energia de ativação do contorno de grão, sendo que esta diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Portanto, a microestrutura obtida em baixa temperatura de sinterização não é a mais adequada do ponto de vista elétrico.

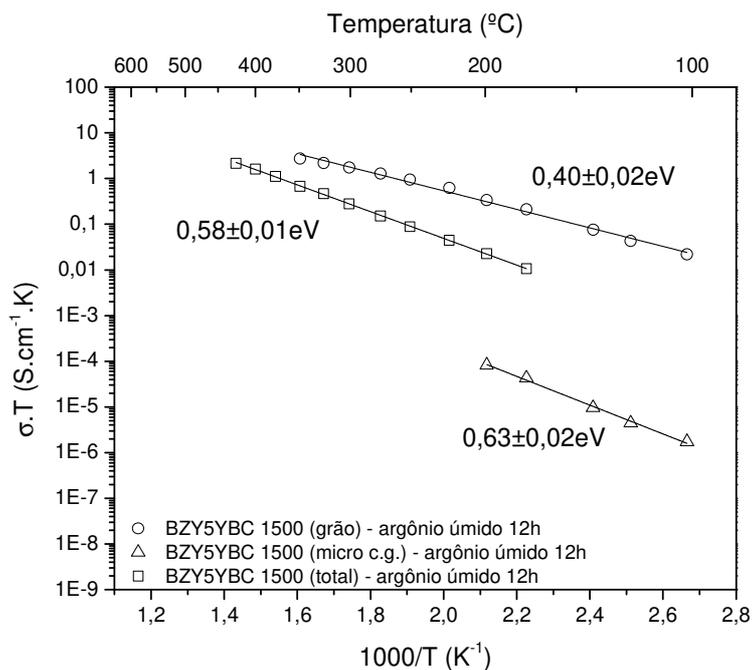


Figura 4.77. Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e microscópica do contorno de grão da composição BZY5YBC sinterizada a 1500°C, medida em atmosfera de argônio úmido 12h.

O desempenho do YBC como aditivo de sinterização pode ser melhor observado comparando as condutividades do grão, microscópica do contorno de grão e total, em atmosfera de argônio úmido - atmosfera de interesse para aplicação em célula a combustível -, da amostra aditivada com YBC com a amostra aditivada com ZnO e a amostra sem aditivo, como mostram a Figura 4.78, Figura 4.79 e Figura 4.80.

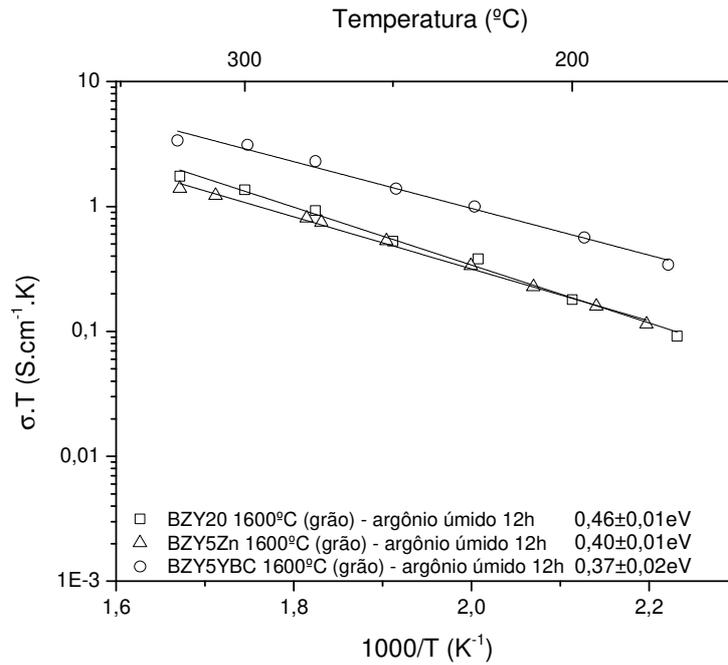


Figura 4.78. Condutividade elétrica do grão das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$ , medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

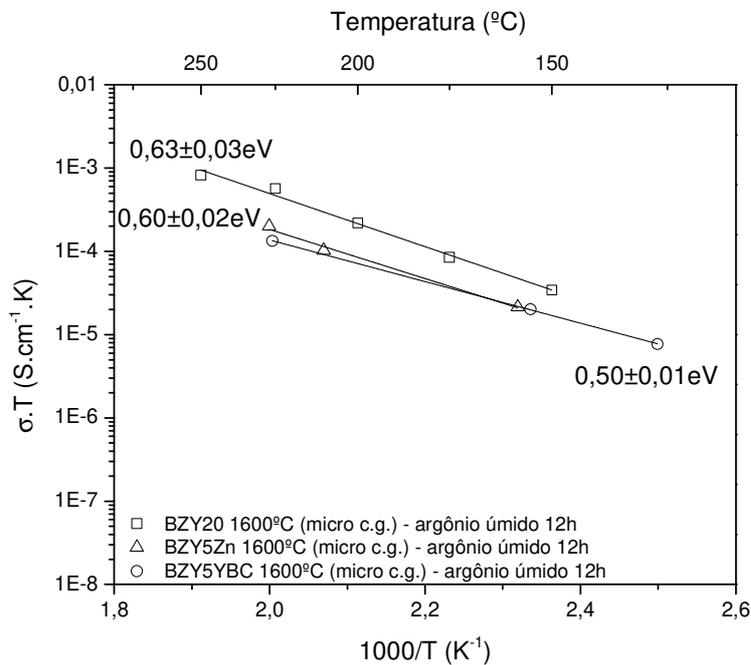


Figura 4.79. Condutividade elétrica microscópica do contorno de grão das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$ , medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

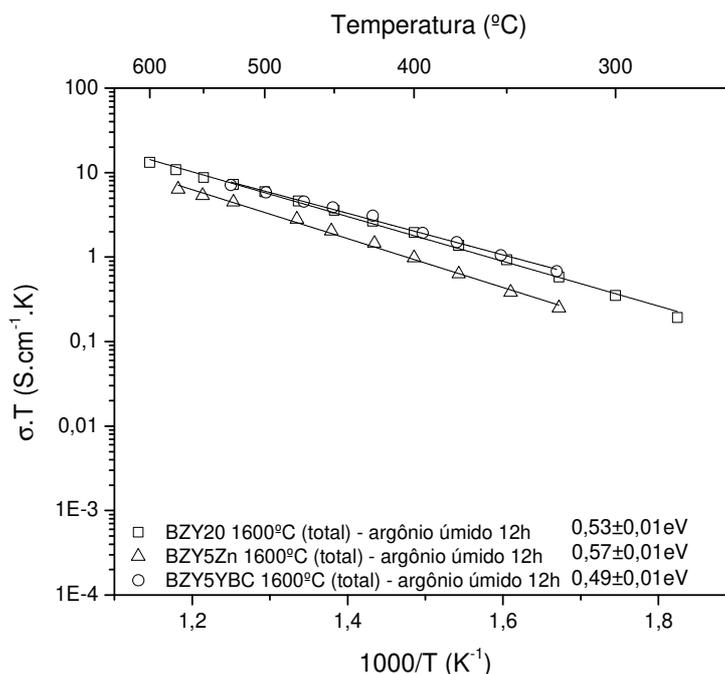


Figura 4.80. Condutividade elétrica total das amostras BZY20, BZY5Zn e BZY5YBC, sinterizadas a 1600°C, medida em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

A Figura 4.78 mostra que a condutividade do grão da amostra aditivada com YBC é superior à da amostra sem aditivo e também à da amostra aditivada com ZnO. Por outro lado, a condutividade microscópica da BZY5YBC é inferior à da amostra livre de aditivos devido à presença da fase secundária em contorno de grão como mostra a Figura 4.59b, mas que não comprometeu a condutividade total, Figura 4.80, que é igual à da amostra livre de aditivos.

Finalizando a discussão da influência dos aditivos na condutividade elétrica, a Tabela 4.1 compara valores da energia de ativação do grão, do contorno de grão e da condutividade total a 500°C para amostra livre de aditivos, BZY20, e amostras aditivadas em atmosfera de argônio úmido (tratamento 12h). O importante a ser destacado da tabela é que a amostra aditivada com YBC sinterizada a 1600°C, BZY5YBC-1600°C, é a que apresenta a maior condutividade total e a menor energia de ativação para a condução no contorno de grão. Além dessas importantes características esta amostra apresentou reversibilidade em relação à entrada e saída de OH<sup>-</sup> na estrutura cristalina mostrando o caráter não bloqueante do contorno ao movimento protônico.

Tabela 4.1. Valores de energia de ativação do grão, microscópica do contorno de grão, e condutividade elétrica total a 500°C para amostras selecionadas, medidas em atmosfera de argônio úmido (tratamento de 12h).

AMOSTRA	BZY20	BZY5Zn	BZY5YBC	BZY5YBC	BZY5YBC
T <sub>Sinterização</sub>	1600°C	1600°C	1300°C	1500°C	1600°C
E <sub>a</sub> grão (eV)	0,45±0,01	0,33±0,04	0,40±0,02	0,40±0,02	0,44±0,01
E <sub>a</sub> contorno de grão (eV)	0,63±0,03	0,60±0,02	0,67±0,03	0,63±0,02	0,50±0,01
σ <sub>total</sub> × 10 <sup>-3</sup> (S.cm <sup>-1</sup> ) (500°C)	7,3	3,2	3,4	6,4	9,0

#### CONCLUSÃO PARCIAL SOBRE A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PROTÔNICA DOS ELETRÓLITOS DE BZY20

A medida condutividade elétrica do eletrólito sólido BZY20 sinterizado a 1600°C, livre de aditivo de sinterização, logo após a sinterização ao ar mostrou a existência do portador de carga protônico, o que mostra a facilidade de incorporação das hidroxilas na estrutura do BZY20. Após tratamento em atmosfera de argônio úmido a 600°C não foi observada mudança significativa indicando que durante a sinterização a ocupação das vacâncias de oxigênio por OH<sup>-</sup> ficou próxima da saturação. Ao ser tratada a 600°C em atmosfera de ar sintético seco ocorreu a eliminação das hidroxilas tanto do interior do grão como do contorno de grão, e a condutividade elétrica passou a ocorrer por íons oxigênio. Esta constatação é possível devido ao valor da energia de ativação para condução ser característica do movimento deste portador. O fato de hidroxilas do interior do grão terem deixado a amostra indica que o contorno de grão não é bloqueante ao movimento protônico, o que é necessário para que o eletrólito seja permeável ao próton. Tal comportamento não foi observado para amostras aditivadas com ZnO, o que já permite a sua não indicação como aditivo de sinterização para o BZY20.

A amostra aditivada com cuprato de bário e ítrio (YBC) sinterizada a 1600°C apresentou o melhor desempenho do ponto de vista da condutividade elétrica. Foi bastante sensível à variação de atmosfera úmida-seca, revelando o caráter não bloqueante do contorno de grão ao movimento protônico e apresentou a mesma condutividade protônica total, 9,0×10<sup>-3</sup>S.cm<sup>-1</sup> a 500°C, bem como a menor energia de ativação do contorno de grão, 0,50±0,01eV, comparado com a amostra sem aditivo

também sinterizada a 1600°C. Além deste excelente desempenho quando sinterizada a 1600°C, amostra sinterizada a 1500°C apresentou condutividade protônica total levemente inferior à da amostra sem aditivo, e mesma energia de ativação do contorno de grão.

Portanto o YBC se mostra como excelente aditivo de sinterização pois, além de induzir a formação da fase perovskita e densificação em temperaturas de sinterização bastante inferiores às necessárias para a amostra sem aditivo, conferiu às amostras igual desempenho do ponto de vista elétrico, dependendo da temperatura de sinterização, em comparação com a amostra sem aditivo.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta tese permitem as seguintes conclusões:

- Ao contrário do que é difundido na literatura, a obtenção de eletrólitos sólidos de BZY20 com alta densidade é possível pelo processamento convencional e sinterização abaixo de 1700°C mesmo sem a utilização de aditivos de sinterização, desde que seja realizado o processamento cerâmico adequado.
- A obtenção de amostras íntegras de BZY20 após sinterização só ocorre quando a mistura dos reagentes é suficientemente homogênea e a temperatura suficientemente elevada para permitir o completo consumo dos reagentes, especialmente em relação ao Bário. Ba remanescente reage com CO<sub>2</sub> do ar promovendo desintegração da amostra sinterizada.
- O pequeno crescimento de grão, que segundo a literatura deve-se à refratariedade do sistema BZY, pode ser evitado desde que a formação da fase perovskita, estimulada pelo uso de aditivos, ocorra em temperatura inferior à formação da fase secundária Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Zr<sup>+4</sup>, a qual atua como “*pinning*”. Quando isso ocorre, na temperatura de formação da fase secundária não existe mais Ítrio livre e a fase secundária não é formada.
- A adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favoreceu a formação da fase secundária rica em ítrio, limitando severamente o crescimento de grão. O Al<sup>+3</sup> ocupa as posições na estrutura da perovskita que deveriam ser ocupadas por Y<sup>+3</sup>. Por consequência, a maior quantidade de ítrio livre resulta na maior quantidade da fase secundária em contorno de grão, limitando sobremaneira o crescimento de grão.
- A adição de ZnO favoreceu a formação da fase BZY em torno de 1300°C, concomitantemente com elevada densificação e limitada formação de fase secundária rica em ítria. O mecanismo proposto para este comportamento é a atuação do aditivo no eutético do diagrama de fases BaO-ZrO<sub>2</sub>, em 1335°C, modificando as características reológicas e de molhabilidade da fase líquida, de modo a torná-la eficiente para

promover densificação e também a formação da fase BZY que consome o  $Y_2O_3$ , minimizando a formação da fase secundária rica em ítria em temperatura mais elevada e diminuindo o efeito bloqueante na condutividade.

- Cuprato de bário e ítrio (YBC) teve um excelente desempenho como aditivo de sinterização pois viabilizou a obtenção de amostras com densificação superior a 95% após sinterização a 1300°C e livre da fase secundária rica em ítria. O melhor desempenho elétrico foi obtido para amostra sinterizada a 1600°C, com tamanho médio de grão de 2,40µm, contorno de grão não bloqueante ao movimento protônico e condutividade protônica total de  $9,0 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  a 500°C, que viabiliza a operação da célula em temperatura intermediária.

Portanto, os objetivos estabelecidos para esta tese foram plenamente atingidos, pois corpos cerâmicos com características adequadas foram obtidos pelo processamento convencional e mecanismos de atuação de diferentes aditivos foram estabelecidos. Dessa forma os resultados aqui apresentados podem auxiliar na escolha de aditivos de sinterização de uma forma geral. Não basta ocorrer densificação em baixa temperatura. Após a densificação o desenvolvimento microestrutural deve continuar buscando a otimização da propriedade desejada.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta tese e considerando pontos que ficaram em aberto, sugere-se para investigações futuras:

- Isolar as fases  $Y_2BaCuO_5$  e  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , e verificar se os bons resultados se repetem empregando estas composições individualmente;
- Realizar mais medidas de condutividade elétrica e simular a utilização das composições contendo o aditivo YBC em condições reais de aplicação de CaCO<sub>3</sub> (teste de célula);
- Investigação microestrutural utilizando microscopia eletrônica de transmissão para avaliar os contornos de grão e buscar esclarecer se a maior concentração de aditivos empregados é nos contornos de grão ou em solução sólida nos grãos;
- Realização de imagens de microscopia eletrônica de transmissão nos eletrólitos de BZY20 para verificar as posições que os aditivos de sinterização ocupam na estrutura cristalina da perovskita, para confirmar a formação de solução sólida;



## 7 REFERÊNCIAS

- [1] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1976.
- [2] MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics - Materials, Properties, Applications**. 2. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2003.
- [3] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. 9. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2011.
- [4] BARSOUM, M. W. **Fundamentals Of Ceramics**. Bristol: IOP Publishing, 2003.
- [5] ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide For Solid Oxide Fuel Cells**. New York, NY: Springer, 2009.
- [6] YAMAZAKI, Y.; BABILO, P.; HAILE, S. M. Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 20, p. 6352–6357, 2008.
- [7] KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.
- [8] KOCHETOVA, N. et al. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73222–73268, 2016.
- [9] IWAHARA, H. et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3–4, p. 359–363, 1981.
- [10] IWAHARA, H. et al. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. **Solid State Ionics**, v. 61, n. 1–3, p. 65–69, 1993.
- [11] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [12] ABRAM, E. J.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. **Journal of Electroceramics**, v. 10, n. 3, p. 165–177, 2003.
- [13] KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B. Mixed ionic-electronic conductors: Effects of ceramic microstructure on transport properties. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 3, p. 261–269, 2002.
- [14] TIAN, C.; CHAN, S.-W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO<sub>2</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v. 134, n. 1–2, p. 89–102, 2000.

- [15] SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. **High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
- [16] SUN, Z. et al. Electrochemical Properties and Intermediate-Temperature Fuel Cell Performance of Dense Yttrium-Doped Barium Zirconate with Calcium Addition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 627–635, 2012.
- [17] HAILE, S. M.; STANEFF, G.; RYU, K. H. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 1149–1160, 2001.
- [18] OYAMA, Y. et al. Phase relation in the BaO–ZrO<sub>2</sub>–YO<sub>1.5</sub> system: Presence of separate BaZrO<sub>3</sub> phases and complexity in phase formation. **Solid State Ionics**, v. 197, n. 1, p. 1–12, 2011.
- [19] HAN, D. et al. A comprehensive understanding of structure and site occupancy of Y in Y-doped BaZrO<sub>3</sub>. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 9, p. 3027, 2013.
- [20] BONANOS, N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. **Solid State Ionics**, v. 53–56, p. 967–974, 1992.
- [21] ZAJĄC, W. et al. Applicability of Gd-doped BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 471–484, 2013.
- [22] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [23] CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1997.
- [24] GOUVÊA, D. Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização: um modelo geométrico. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 81–88, 2004.
- [25] GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.
- [26] LEE, W. E.; RAINFORTH, M. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. [s.l.] Springer Netherlands, 1994.
- [27] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York, NY: Marcel Dekker, 2003.
- [28] CHINN, R. E. **Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures**. [s.l.] ASM International, 2002.
- [29] OWATE, I. O.; FREER, R. Thermochemical Etching Method for Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 5, p. 1266–1268, 1992.

- [30] AKYILDIZ, O.; OGURTANI, T. O. Thermal Grooving by Surface Diffusion: a Review of Classical Thermo-Kinetics Approach. **Hittite Journal of Science and Engineering**, v. 4, n. 1, p. 7–16, 2017.
- [31] MULLINS, W. W. Theory of Thermal Grooving. **Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 3, p. 333, 1957.
- [32] ROBERTSON, W. M. Grain-Boundary Grooving by Surface Diffusion for Finite Surface Slopes. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 463–467, 1971.
- [33] SRINIVASAN, S. .; TRIVEDI, R. Theory of grain boundary grooving under the combined action of the surface and volume diffusion mechanisms. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 5, p. 611–620, 1973.
- [34] BINH, V. T. et al. Grain boundary grooving under the influence of evaporation (or corrosion). **Surface Science**, v. 79, n. 1, p. 133–156, 1979.
- [35] SAYLOR, D. M.; ROHRER, G. S. Measuring the Influence of Grain-Boundary Misorientation on Thermal Groove Geometry in Ceramic Polycrystals. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, p. 1529–1536, 2004.
- [36] GILMAN, J. J. Dislocations in Ceramic and Metal Crystals. In: BONIS, L. J.; HAUSNER, H. H. (Eds.). . **Sintering and Plastic Deformation**. Boston, MA: Springer US, 1964. p. 67–92.
- [37] MITCHELL, T. E. Dislocations in Ceramics. In: **Ceramics Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 379–436.
- [38] MITCHELL, T. E.; LAGERLÖF, K. P. D.; HEUER, A. H. Dislocations in ceramics. **Materials Science and Technology**, v. 1, n. 11, p. 944–949, 1985.
- [39] IKUHARA, Y. Oxide Ceramics with High Density Dislocations and Their Properties. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 50, n. 7, p. 1626–1632, 2009.
- [40] SANGWAL, K. Dislocation etch pit formation on non-metallic crystals. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 8, p. 2227–2238, 1982.
- [41] SANGWAL, K. Mechanism of dissolution of MgO crystals in acids. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 1, p. 237–246, 1980.
- [42] HUANG, C.-N.; SHEN, P.; HSIEH, K.-Y. On the surface morphology of solution annealed  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ -MgO — Effects of directional dislocation exposure and  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  condensation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4685–4695, 2007.
- [43] LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164–169, 2014.

- [44] SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014.
- [45] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid oxide fuel cell technology**. Oxford: CRC Press, 2009.
- [46] O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [47] LUTZ, A. E.; LARSON, R. S.; KELLER, J. O. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 1103–1111, 2002.
- [48] LINARES, J. I.; HERRANZ, L. E.; MORATILLA, B. Y. Maximum efficiency of direct energy conversion systems. Application to fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 10027–10032, 2011.
- [49] FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 2, n. 1, p. 52–72, 2013.
- [50] WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 935–939, 2011.
- [51] MAHATO, N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, 2015.
- [52] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, p. 5–39, 2001.
- [53] JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 660–674, 2010.
- [54] SHIM, J. H. Ceramics breakthrough. **Nature Energy**, v. 3, n. 3, p. 168–169, 2018.
- [55] TIMURKUTLUK, B. et al. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1101–1121, 2016.
- [56] ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.
- [57] MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4370–4387, 2010.
- [58] PRASAD, D. H. et al. Correlation between the powder properties and sintering behaviors of nano-crys-talline gadolinium-doped ceria. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 11, n. 5, p. 523–526, 2010.

- [59] KAJITANI, M. et al. Neutron Diffraction Study on Lanthanum Gallate Perovskite Compound Series. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3468–3473, 2003.
- [60] BABILO, P.; UDA, T.; HAILE, S. M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 05, p. 1322–1330, 2007.
- [61] 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**, v. 75, p. 38–79, 2016.
- [62] FABBRI, E.; PERGOLES, D.; TRAVERSA, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4355, 2010.
- [63] TAO, Z. et al. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation. **Progress in Materials Science**, v. 74, p. 1–50, 2015.
- [64] FABBRI, E.; MAGRASÓ, A.; PERGOLES, D. Low-temperature solid-oxide fuel cells based on proton-conducting electrolytes. **MRS Bulletin**, v. 39, n. 09, p. 792–797, 2014.
- [65] DODDS, P. E. et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 5, p. 2065–2083, 2015.
- [66] ELMER, T. et al. Fuel cell technology for domestic built environment applications: State-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 913–931, 2015.
- [67] PASCHOAL, J. O. A.; KLEYKAMP, H.; THÜMMLER, F. Phase equilibria in the pseudoquaternary BaO-UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>2</sub> system. **Journal of Nuclear Materials**, v. 151, n. 1, p. 10–21, dez. 1987.
- [68] DEO, B.; KACHHAWAHA, J. S.; TARE, V. B. Thermodynamic stability of barium zirconates. **Materials Research Bulletin**, v. 11, n. 6, p. 653–656, 1976.
- [69] CORDFUNKE, E. H. P.; KONINGS, R. J. M. Enthalpy increments of barium zirconate, BaZrO<sub>3</sub>, and an assessment of its thermochemical properties. **Thermochimica Acta**, v. 156, n. 1, p. 45–51, 1989.
- [70] BOSCHINI, F. et al. Slip casting of barium zirconate aqueous concentrated suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1591–1598, 2006.
- [71] ERB, A.; WALKER, E.; FLÜKIGER, R. The use of BaZrO<sub>3</sub> crucibles in crystal growth of the high-T<sub>c</sub> superconductors Progress in crystal growth as well as in sample quality. **Physica C: Superconductivity**, v. 258, n. 1–2, p. 9–20, 1996.

[72] KIRBY, N. M.; CHEN-TAN, N. W.; BUCKLEY, C. E. Copper-doped BaZrO<sub>3</sub> crucibles for YBCO single crystal growth. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 2039–2044, 2007.

[73] HOOSHYARI, K. et al. Fabrication BaZrO<sub>3</sub>/PBI-based nanocomposite as a new proton conducting membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 62–72, 2015.

[74] CHEN, X. et al. Barium zirconate: a new photocatalyst for converting CO<sub>2</sub> into hydrocarbons under UV irradiation. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 3, p. 1758–1763, 2015.

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

[76] KREUER, K. D. et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 295–306, 2001.

[77] PHULÉ, P. P.; GRUNDY, D. C. Pathways for the low temperature synthesis of nano-sized crystalline barium zirconate. **Materials Science and Engineering: B**, v. 23, n. 1, p. 29–35, 1994.

[78] BOSCHINI, F. et al. Preparation of nanosized barium zirconate powder by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and by calcination of the precipitate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 16, p. 3035–3042, 2003.

[79] PFAFF, G. A novel reaction path to barium zirconates by the decomposition of peroxide precursors. **Materials Letters**, v. 24, n. 6, p. 393–397, 1995.

[80] GONÇALVES, M. D.; MUCCILLO, R. Properties of yttrium-doped barium zirconate ceramics synthesized by the oxidant-peroxo method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART A, p. 911–917, 2014.

[81] CERVERA, R. B. et al. Nanograined Sc-doped BaZrO<sub>3</sub> as a proton conducting solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v. 264, p. 1–6, 2014.

[82] PARK, K.-Y. et al. Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 435–444, 2015.

[83] BAE, H. et al. Effects of Fabrication Conditions on the Crystallinity, Barium Deficiency, and Conductivity of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Films Grown by Pulsed Laser Deposition. **Fuel Cells**, v. 15, n. 2, p. 408–415, 2015.

- [84] BU, J.; JÖNSSON, P. G.; ZHAO, Z. Dense and translucent  $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.5, 0.6, 0.7$ ) proton conductors prepared by spark plasma sintering. **Scripta Materialia**, v. 107, p. 145–148, 2015.
- [85] FABBRI, E. et al. Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  fuel cell electrolytes? **Solid State Ionics**, v. 181, n. 21–22, p. 1043–1051, 2010.
- [86] HAN, D. et al. Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 3, p. 1243–1250, 2015.
- [87] LIU, Y. et al. Structure, sinterability, chemical stability and conductivity of proton-conducting  $\text{BaZr}_{0.6}\text{M}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte membranes: The effect of the M dopant. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 100–108, 2014.
- [88] FABBRI, E. et al. Chemically Stable Pr and Y Co-Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 1, p. 158–166, 2011.
- [89] MAGRASÓ, A. et al. Structure, chemical stability and mixed proton–electron conductivity in  $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9141–9147, 2011.
- [90] MAGRASÓ, A. et al. Influence of Pr substitution on defects, transport, and grain boundary properties of acceptor-doped  $\text{BaZrO}_3$ . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7962–7969, 2012.
- [91] PAYDAR, M. H.; NISHIMURA, C.; KOBAYASHI, K. Chemically stable Dy–Y double substituted barium zirconate with high proton conductivity and improved sinterability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 90–99, 2015.
- [92] DIPPON, M. et al. Exploring electronic conduction through  $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 286, p. 117–121, 2016.
- [93] BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2362–2368, 2005.
- [94] YANG, T. et al. A detailed study of hydrostatic press, sintering aids and temperature on the densification behavior of  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 27, p. 11510–11519, 2016.
- [95] AMSIF, M. et al. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1553–1562, 2014.
- [96] TONG, J. et al. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 11–12, p. 496–503, 2010.

- [97] HAKIM, M. et al. Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: Case study of  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1855–1863, 2015.
- [98] KIM, E. et al. Effect of NiO sintering-aid on hydration kinetics and defect-chemical parameters of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . **Solid State Ionics**, v. 275, p. 23–28, 2015.
- [99] BOZZA, F. et al. Effects of Ni doping on the sintering and electrical properties of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting electrolyte prepared by Flame Spray Synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 1, p. 101–107, 2016.
- [100] CHOI, S. M. et al. Fabrication and characterization of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based protonic ceramic fuel cells. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9605–9611, 2013.
- [101] ITO, N. et al. Introduction of In or Ga as second dopant to  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  to achieve better sinterability. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 9–10, p. 324–329, 2008.
- [102] LYAGAEVA, Y. G. et al. Specific features of preparation of dense ceramic based on barium zirconate. **Semiconductors**, v. 48, n. 10, p. 1353–1358, 2014.
- [103] HAN, D. et al. Detrimental Effect of Sintering Additives on Conducting Ceramics: Yttrium-Doped Barium Zirconate. **ChemSusChem**, 2018.
- [104] YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. M. High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2755–2762, 2009.
- [105] PERGOLESI, D. et al. High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition. **Nature Materials**, v. 9, n. 10, p. 846–852, 2010.
- [106] NIKODEMSKI, S.; TONG, J.; O'HAYRE, R. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 253, p. 201–210, 2013.
- [107] JAISWAL, S. K. et al. Effect of Ba-deficiency on the phase and structural stability of  $(\text{BaSr})(\text{CeZr})\text{O}_3$ -based proton conducting oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11022–11031, 2015.
- [108] JIN, C. et al. Effect of Ba nonstoichiometry on the phase composition, microstructure, chemical stability and electrical conductivity of  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ ) proton conductors. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7796–7802, 2015.
- [109] YAMAZAKI, Y.; HERNANDEZ-SANCHEZ, R.; HAILE, S. Cation nonstoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 37, p. 8158, 2010.

- [110] HAKIM, M. et al. Enhanced durability of a proton conducting oxide fuel cell with a purified yttrium-doped barium zirconate-cerate electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 320–324, 2015.
- [111] YAN, N. et al. Discovery and Understanding of the Ambient-Condition Degradation of Doped Barium Cerate Proton-Conducting Perovskite Oxide in Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 14, p. F1408–F1414, 2015.
- [112] BARTHEL, J. et al. **Dechema Chemistry Data Series - Electrolyte data collection - Conductivities, Transference Numbers and Limiting Ionic Conductivities of Solutions of Propanol, Butanol, and Higher Alcohols**. Frankfurt: DECHEMA, 1994.
- [113] BRIDGEMAN, O. C.; ALDRICH, E. W. Vapor Pressure Tables for Water. **Journal of Heat Transfer**, v. 86, n. 2, p. 279, 1964.
- [114] CERVERA, R. et al. Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO<sub>3</sub> oxide protonics materials. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 7–8, p. 236–242, 2008.
- [115] IMASHUKU, S.; UDA, T.; AWAKURA, Y. Sintering Properties of Trivalent Cation-Doped Barium Zirconate at 1600°C. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 10, p. B175, 2007.
- [116] CHAROONSUK, T.; VITTAYAKORN, N. Soft-mechanochemical synthesis of monodispersed BaZrO<sub>3</sub> sub-microspheres: Phase formation and growth mechanism. **Materials & Design**, v. 118, p. 44–52, 2017.
- [117] POLFUS, J. M. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> and Facile Carbonate Formation on BaZrO<sub>3</sub> Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 1, p. 307–314, 2018.
- [118] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [119] DE ROOI, J. J. et al. Smoothing of X-ray diffraction data and K<sub>α2</sub> elimination using penalized likelihood and the composite link model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 3, p. 852–860, 2014.
- [120] SUN, Z. et al. Lowering grain boundary resistance of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> with LiNO<sub>3</sub> sintering-aid improves proton conductivity for fuel cell operation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 17, p. 7692–7700, 2011.
- [121] TONG, J. et al. Solid-state reactive sintering mechanism for large-grained yttrium-doped barium zirconate proton conducting ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 30, p. 6333, 2010.

- [122] GUO, Y. et al. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting  $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 0.8$ ) for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 400–407, 2009.
- [123] FABBRI, E. et al. Tailoring the chemical stability of  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v. 179, n. 15–16, p. 558–564, 2008.
- [124] WANG, S. et al. Two-Step Reactive Aid Sintering of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Proton-Conducting Ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 12, p. 4898–4906, 2015.
- [125] DUVAL, S. B. C. et al. Effect of minor element addition on the electrical properties of  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21–26, p. 1112–1115, 2008.
- [126] TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped  $\text{BaZrO}_3$  sintered at  $1325^\circ\text{C}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3493–3503, 2007.
- [127] MUCCILLO, R. et al. Thermal analysis of yttrium-doped barium zirconate with phosphor pentoxide, boron oxide and zinc oxide addition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1791–1799, 2017.
- [128] SPITSBERGEN, U. The crystal structures of  $\text{BaZnO}_2$ ,  $\text{BaCoO}_2$  and  $\text{BaMnO}_2$ . **Acta Crystallographica**, v. 13, n. 3, p. 197–198, 1960.
- [129] PENG, C. et al.  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte with and without  $\text{ZnO}$  sintering aid: Preparation and characterization. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 29–30, p. 1372–1377, 2010.
- [130] PRESTO, S.; VIVIANI, M. Effect of  $\text{CuO}$  on microstructure and conductivity of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$ . **Solid State Ionics**, v. 295, n. 3, p. 111–116, 2016.
- [131] GAO, D.; GUO, R. Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of  $\text{CuO}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 288–293, 2010.
- [132] BISWAS, M. et al. Low-temperature sintering of  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$ -based proton conducting oxides using  $\text{BaO-CuO}$  eutectic flux as sintering aid. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10476–10481, 2016.
- [133] MAGREZ, A.; SCHOBER, T. Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting  $\text{Ba}_{0.99}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : comparison between three different synthesis techniques. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1–4, p. 585–588, 2004.
- [134] BALDINOZZI, G.; BÉRAR, J. F.; CALVARIN-AMIRI, G. Rietveld Refinement of Two-Phase Zr-Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . **Materials Science Forum**, v. 278–281, p. 680–685, 1998.

- [135] THROMAT, N. et al. Electronic structure and atomic arrangement around Zr substituted for Y in  $Y_2O_3$ . **Physical Review B**, v. 44, n. 15, p. 7904–7911, 1991.
- [136] VAHIDMOHAMMADI, A.; CHENG, Z. Fundamentals of Synthesis, Sintering Issues, and Chemical Stability of  $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$  Proton Conducting Electrolyte for SOFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. F803–F811, 2015.
- [137] WU, J. et al. Defect chemistry and transport properties of  $Ba_xCe_{0.85}Mo_{0.15}O_{3-\delta}$ . **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 08, p. 2366–2376, 2004.
- [138] RYU, K. H.; HAILE, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped  $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$  solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 355–367, 1999.
- [139] GILARDI, E. et al. Effect of Dopant–Host Ionic Radii Mismatch on Acceptor-Doped Barium Zirconate Microstructure and Proton Conductivity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 18, p. 9739–9747, 2017.
- [140] KREUER, K. . Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 285–302, 1999.
- [141] STEELE, B. C. H. OXYGEN ION CONDUCTORS. In: **High Conductivity Solid Ionic Conductors**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 1989. p. 402–446.
- [142] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, v. 6, n. 3, p. 30–37, 2003.
- [143] SHIRPOUR, M.; MERKLE, R.; MAIER, J. Evidence for space charge effects in Y-doped  $BaZrO_3$  from reduction experiments. **Solid State Ionics**, v. 216, p. 1–5, 2012.
- [144] PUTILOV, L. P.; TSIDILKOVSKI, V. I. The role of deep acceptor centers in the oxidation of acceptor-doped wide-band-gap perovskites  $ABO_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 247, p. 147–155, 2017.
- [145] LIM, D.-K. et al. Hydration of Proton-conducting  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  by Decoupled Mass Transport. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 486, 2017.
- [146] KUZ'MIN, A. V. et al. Total and hole conductivity in the  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$  system ( $x = 0.02$ – $0.20$ ) in oxidizing atmosphere. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, n. 12, p. 1351–1357, 2009.
- [147] BOHN, H. G.; SCHOBER, T. Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 768–772, 2004.
- [148] GORELOV, V. P.; BALAKIREVA, V. B.; KUZ'MIN, A. V. Ionic, proton, and oxygen conductivities in the  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$  system ( $x = 0.02$ – $0.15$ ) in humid air. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, n. 8, p. 890–895, 2010.