

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

**SINTERABILIDADE, DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ NANOMÉTRICO OBTIDO POR
MISTURA DE ÓXIDOS**

Kethlinn Ramos

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**

**SINTERABILIDADE, DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ NANOMÉTRICO OBTIDO POR
MISTURA DE ÓXIDOS**

Kethlinn Ramos

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
Agência Financiadora: CNPq – Processo 140452/2014-1

São Carlos-SP
2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Nelson e Berenice, e meus irmãos Kelsonn e Karolynne.

Família é abrigo seguro.

VITAE

Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais na Área de Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais pela UEPG (2014)
Engenheira de Materiais pela UEPG (2010)

“Se enxerguei longe, foi porque me apoiei em ombros de gigantes”.

Isaac Newton



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 da candidata Kethlenn Ramos, realizada em 28/11/2018:



Prof. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar



Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta
UFSCar



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar



Prof. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
UEPG



Prof. Dra. Vera Lucia Arantes
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida e pelas oportunidades, e especialmente pelas pessoas que Ele colocou no meu caminho que me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Nelson e Berenice, pelo apoio e amor incondicional, a quem devo grande parte das minhas conquistas. Aos meus irmãos, Kelsonn e Karolynne, pelo incentivo na busca dos meus sonhos. À família que esteve sempre ao meu lado.

À minha mentora professora Dulcina, que foi muito mais que orientadora, exemplo de competência e fonte de inspiração. Agradeço pela confiança, pela orientação, pelas oportunidades de aprendizado e pela motivação durante todos esses anos de doutorado.

A todos os professores que contribuíram na minha formação, especialmente aos que aceitaram fazer parte da banca.

Aos meus amigos, que de longe ou de perto, estavam torcendo pelo meu sucesso e fizeram parte dessa trajetória. Aos meus amigos do LaPCEC: Edson, Fábio, Juliane, Lúcia, Rafael, Daisy. Em especial ao Huyrá, pela amizade e pelas discussões sobre o assunto, e ao Leonardo e ao Celso, pela amizade, por toda ajuda laboratorial, e crescimento na pesquisa ao longo desses anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM - UFSCar, pelo suporte e colaboração. Aos funcionários, técnicos e colaboradores do DEMa - UFSCar pelo auxílio e prestatividade durante a execução deste trabalho. Ao LCE, pela infraestrutura utilizada e pela disponibilidade dos funcionários.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) financiador deste trabalho pelo processo 140452/2014-1. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Nesta tese foi investigado o desenvolvimento microestrutural do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ partindo de pós submicrométrico e nanométrico praticamente livres de agregados de partículas. O diferencial destes pós em relação àqueles normalmente utilizados na literatura, nesta faixa de tamanho de partículas, é que foram preparados pelo processo convencional de mistura de óxidos. Partículas nanométricas foram conseguidas utilizando calcinações alternadas com moagens em álcool isopropílico, realizadas em moinho vibratório variando tempo de moagem e relação (meios de moagem/ material) com cuidado em relação à defloculação, além de manter apenas 50% do volume do jarro preenchido. A sinterabilidade dos compactados foi surpreendentemente elevada em relação aos relatos da literatura, tendo sido obtidos corpos com densidade maior que 95% da densidade teórica a 1200°C com patamar de 10 horas. Na literatura, este grau de sinterabilidade só é obtido com o uso de aditivo de sinterização. O acompanhamento sistemático do desenvolvimento microestrutural de compactos verdes dos diferentes pós obtidos nesta tese permitiram observar que no sistema investigado surge fase líquida em torno de 1200°C , ainda não relatada na literatura. Se o compacto verde contém agregados, a fase líquida é consumida na densificação do próprio agregado e macroporos permanecem mesmo após sinterização a 1600°C . Se o compacto verde é livre de agregados a fase líquida auxilia a densificação de forma homogênea e elevada densificação é rapidamente atingida em torno da temperatura de formação de fase líquida. Contudo, após densificação em baixa temperatura é necessário temperaturas maiores para ocorrer evolução microestrutural de modo a estabelecer a propriedade de interesse adequada, no caso, condutividade elétrica protônica. A microestrutura desenvolvida com pós obtidos na relação 20:1 (meio de moagem/material) com moagens de 24h intercaladas com calcinação e sinterizada a 1600°C apresentou condutividade protônica de $2 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ a 600°C o que está em acordo com os melhores resultados da literatura.

Palavras-chave: cerato de bário dopado com ítrio; sinterização via fase líquida; desenvolvimento microestrutural; condução elétrica.

ABSTRACT

**SINTERABILITY, MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT AND
ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ} NANOMETRIC
POWDERS OBTAINED VIA SOLID-STATE REACTION**

In this thesis, we investigated the microstructural development of BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ} starting from aggregate-free submicrometric and nanometric powders. The differential of these powders is that synthesis occurred via solid-state reaction, compared to powders commonly used in the literature in the same size range. Nanometric particles were obtained by alternating steps of calcination with steps of grinding using isopropyl alcohol as dispersion media in a vibratory mill, and varying grinding time and load (weight ratio of grinding media/powder), with care to particle deflocculation, as well as keeping the grinding jars filled at only 50% of total capacity. The sinterability of compacts was surprisingly high, compared to literature reports, so that sintered samples with density higher than 95% of theoretical density were obtained at only 1200°C with dwell time of 10 hours. Literature shows that this degree of sintering is only achieved with the use of sintering aids. Systematic monitoring of microstructural development of the green compacts made with the different powders obtained in this thesis allowed the detection of a liquid phase appearing around 1200°C, which has not yet been reported in the literature. In green compacts with aggregates, the liquid phase was consumed in the densification of these defects so that macroporosity would remain even after sintering at 1600°C. In aggregate-free green compacts, the liquid phase aided to achieve high and homogeneous densification, mostly around the initial temperature of its formation. However, even after achieving high densification at low temperatures, higher ones are required in order to develop the microstructure in ways to reach adequate protonic electrical conductivity. The microstructure developed by powders obtained by grinding with 20:1 ratio (grinding media/powder) for 24h and sintered at 1600°C showed a proton conductivity of 2×10^{-2} S/cm at 600°C which is in agreement with the best results in the literature.

Key-words: yttrium doped-barium cerate; liquid phase sintering; microstructural development; electrical conduction.

PUBLICAÇÕES

RAMOS, K.; SOUZA, D. P. F. Systematic investigation of the microstructure development of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte under the influence of sintering aids. In: **18th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE PROTONIC CONDUCTORS**. Resumo. Oslo-Noruega, 2016.

RAMOS, K.; PADILHA, C.; SOUZA, D. P. F. The influence of sintering aids on the microstructural development and on the conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte. In: **SIMPÓSIO MATÉRIA**. Resumo. Rio de Janeiro-RJ, 2016.

RAMOS, K.; SOUZA, D. P. F. Análise do desenvolvimento microestrutural do $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem aditivo de sinterização influenciados pelo processo de moagem. In: **61º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**. Resumo. Gramado-RS, 2017.

ARAUJO, H. E.; RAMOS, K.; DE SOUZA, D.P.F. $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: A correlation between electrical properties, processing and microstructure. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON SINTERING**. Resumo. San Diego-USA, 2017.

ARAUJO, H. E.; DE SOUZA, D.P.F.; RAMOS, K. Sintering map of barium cerate based protonic conductors. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON SINTERING**. Resumo. San Diego-USA, 2017.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	5
2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	8
2.2.1 Temperatura de Operação da CaCOS.....	10
2.3 ELETRÓLITOS SÓLIDOS E CONDUTIVIDADE IÔNICA.....	12
2.3.1 Condutores Protônicos com Estrutura Perovskita.....	15
2.3.1.1 Estrutura Perovskita.....	15
2.3.1.2 Principais Condutores Protônicos.....	17
2.4 CERATO DE BÁRIO.....	18
2.4.1 Estrutura do Cerato de Bário.....	18
2.4.2 Dopagem e Defeitos no Cerato de Bário.....	19
2.4.3 Obtenção de Compostos a base de Cerato de Bário.....	21
2.4.4 Sinterização de Compostos a base de Cerato de Bário.....	23
2.4.4.1 Aditivos de Sinterização.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 PREPARAÇÃO E CONFORMAÇÃO DOS PÓS.....	29
3.1.1 Mistura de Óxidos em Ultrassom.....	31
3.1.2 Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório.....	31
3.1.3 Aditivos de Sinterização.....	32
3.1.4 Identificação das Amostras.....	32

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTOS A VERDE	33
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	34
3.3.1 Medidas de densidade	34
3.3.2 Difractometria de raios X	34
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.3.4 Espectroscopia de Impedância	35
3.3.5 Tratamento Térmico em Atmosferas Seca e Úmida	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	39
4.1.1 Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório	40
4.1.2 Mistura de Óxidos em Ultrassom	52
4.1.3 Resumo sobre Síntese e Caracterização dos Pós.....	56
4.2 SINTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS.....	57
4.2.1 Sinterização dos pós obtidos por Mistura de Óxidos em Ultrassom	58
4.2.2 Sinterização de compactados dos pós obtidos por Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório	66
4.2.2.1 Influência do Tempo de Moagem com a relação 5:1 (Massa do Meio de Moagem : Massa do Material a ser moído)	66
4.2.2.2 Influência do Tempo de Moagem com a relação 20:1 (Massa do Meio de Moagem : Massa do Material a ser moído)	85
4.2.3 Resumo Sinterização Mistura de Óxidos Sem Aditivo de Sinterização	100
4.2.4 Sinterização dos pós obtidos por Mistura de Óxidos utilizando ZnO como Aditivo de Sinterização	101
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	108
5 CONCLUSÕES	117
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
7 REFERÊNCIAS.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos de células a combustível com seus respectivos íons transportados, combustível utilizado e temperatura de operação. Adaptado de [6]	7
Tabela 2.2 - Valores de Condutividade para compostos a base de cerato de bário.....	20
Tabela 2.3 - Temperatura de Sinterização e Densidade para compostos a base de BaCeO ₃ obtidos por mistura de óxidos.	21
Tabela 2.4 - Temperatura de Sinterização e Densidade para compostos a base de BaCeO ₃ obtidos por sínteses químicas.....	22
Tabela 3.1 - Matérias primas utilizadas na preparação de pós dos sistemas cerâmicos.....	29
Tabela 3.2 - Identificação das amostras com utilização de aditivos de sinterização.....	32
Tabela 3.3 - Identificação das amostras pelo método de preparação.....	33
Tabela 4.1 - Tamanho Médio de Grão	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Número de resultados obtidos na base de dados <i>Web of Science</i> para CaCOS.....	2
Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula unitária. Adaptado de [7]	6
Figura 2.2 - Comparação de usinas para geração de energia, eficiência e capacidade. Adaptado de [8].....	6
Figura 2.3 - Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido com eletrólito condutor de íons oxigênio (à esquerda) e de prótons (à direita). Adaptado de [18].....	9
Figura 2.4 - Representação de condução de prótons de acordo com o mecanismo Grotthuss: a) reorientação da hidroxila; e b) transferência do próton ao oxigênio mais próximo. Adaptado de [44]	14
Figura 2.5 - Estrutura perovskita. Adaptado de [49].....	15
Figura 2.6 - Condutividade elétrica total versus temperatura em atmosfera de ar úmido para os condutores protônicos $BaZr_{0,95}Gd_{0,05}O_{2,975}$, $SrZr_{0,95}Gd_{0,05}O_{2,975}$, $BaCe_{0,95}Gd_{0,05}O_{2,975}$, e $SrCe_{0,95}Gd_{0,05}O_{2,975}$. Adaptado de [51]	17
Figura 2.7 - Tipos de Sinterização: (a) Sinterização por estado sólido; (b) Sinterização via fase líquida. Adaptado de [38]	23
Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio BaO-CeO ₂ . Adaptado de [97].....	24
Figura 2.9 - Representação das etapas da sinterização via fase líquida. Adaptado de [99].....	25
Figura 2.10 - Mecanismos de densificação durante a etapa de solução-reprecipitação na sinterização via fase líquida. (a) Achatamento de contato; (b) Dissolução de grãos pequenos; e (c) Difusão no estado sólido. [98].....	25
Figura 3.1 - Curva de Sinterização.....	30
Figura 3.2 - Representação das condições de moagem.....	31
Figura 3.3 - Ilustração da montagem experimental utilizada para desidratação das amostras e medidas em atmosfera seca.....	37
Figura 3.4 - Ilustração da montagem experimental utilizada para hidratação das amostras e medidas em atmosfera úmida.	38

Figura 4.1 - Microscopia eletrônica de varredura de CeO_2	39
Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura de Y_2O_3	39
Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 4 horas com meio de moagem/material 5:1.....	41
Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 8 horas com meio de moagem/material 5:1.....	41
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1.....	42
Figura 4.6 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 4 horas com meio de moagem/material 5:1.	42
Figura 4.7 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 8 horas com meio de moagem/material 5:1.	43
Figura 4.8 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 24 horas com meio de moagem/material 5:1.....	43
Figura 4.9 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula em função do tempo de moagem dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 5:1.	44
Figura 4.10 - Densidade a verde dos pós compactados calcinados a 1100°C por 1,5h e moídos com meio de moagem/material 5:1 por 4, 8 e 24 horas.....	45
Figura 4.11 - Difratomogramas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 5:1 em 4, 8 e 24 horas acompanhados do padrão ICSD 92274.....	46
Figura 4.12 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 4 horas com meio de moagem/material 20:1.....	47
Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1.....	47
Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 24 horas com meio de moagem/material 20:1.....	48

Figura 4.15 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 4 horas com meio de moagem/material 20:1.	48
Figura 4.16 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 8 horas com meio de moagem/material 20:1.	49
Figura 4.17 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 24 horas com meio de moagem/material 20:1.	49
Figura 4.18 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula em função do tempo de moagem dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 20:1.	50
Figura 4.19 - Densidade a verde dos pós compactados calcinados a 1100°C por 1,5h e moídos com meio de moagem/material 20:1 por 4, 8 e 24 horas.	51
Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura do compacto a verde de pós de BCY obtidos por moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1.	51
Figura 4.21 - Difrátogramas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 20:1 em 4, 8 e 24 horas acompanhados do padrão ICSD 92274.	52
Figura 4.22 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados obtidos em ultrassom.	53
Figura 4.23 - Histograma e distribuição dos tamanhos de grão dos agregados dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h obtidos em ultrassom.	54
Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura do compacto verde de agregados do pó calcinado a 1100°C por 1,5h obtido em ultrassom.	54
Figura 4.25 - Difrátograma do pó calcinado a 1100°C por 1,5h obtido em ultrassom acompanhado do padrão ICSD 92274 com ampliação de picos.	55
Figura 4.26 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h em diferentes métodos de preparação.	56
Figura 4.27 - Densidade a verde dos pós de BCY compactados obtidos por mistura de óxidos por diferentes métodos de mistura.	57

Figura 4.28 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para BCY obtido em ultrassom.	59
Figura 4.29 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1200, 1300, 1400 e 1600°C.	60
Figura 4.30 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1300, 1500 e 1600°C.	61
Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.	62
Figura 4.32 - Mapeamento químico por EDS da superfície polida e atacada termicamente (950°C por 15 min) de BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.	63
Figura 4.33 - Mapeamento químico por EDS da superfície polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.	64
Figura 4.34 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C acompanhado do padrão ICSD 92274.	65
Figura 4.35 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY obtido em moagem com meio de moagem/material 5:1. Em (b) ampliação de (a) na faixa de temperatura 1200 a 1600°C.	67
Figura 4.36 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.	69
Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1100°C por 5 min) do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.	70
Figura 4.38 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1200 acompanhado do padrão ICSD 92274.	70
Figura 4.39 - Microestrutura apresentada em [101] obtida de pó preparado por precipitação e sinterizada a 1450°C por 8 horas.	71

Figura 4.40 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1400°C.	72
Figura 4.41 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1400°C.	72
Figura 4.42 - Superposição dos difratogramas de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400°C com e sem ataque térmico (1300°C por 5 min).....	73
Figura 4.43 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.	74
Figura 4.44 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.	74
Figura 4.45 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.	76
Figura 4.46 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 4 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C.	76
Figura 4.47 - Superposição dos difratogramas de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C com e sem ataque térmico (1500°C por 5 min).....	77
Figura 4.48 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.	78
Figura 4.49 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizada a 1400°C.	79

Figura 4.50 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C. Em (b) com maior magnificação.	80
Figura 4.51 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado em 1400°C. Em (b) com maior magnificação.....	81
Figura 4.52 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado em 1600°C.....	82
Figura 4.53 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400°C.	83
Figura 4.54 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C.	84
Figura 4.55 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400 e 1600°C com ampliação de picos acompanhados do padrão ICSD 92274.	85
Figura 4.56 - Valores de densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY obtido em moagem com meio de moagem/material 20:1. Em (b) ampliação de (a) na faixa de temperatura 1200 a 1600°C.....	87
Figura 4.57 - Comparação entre superfícies de fratura original, sinterizadas a 1400°C, obtida em 4 horas de moagem: (a) meio de moagem/material 20:1 e (b) meio de moagem/material 5:1.	88
Figura 4.58 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1600°C.....	89
Figura 4.59 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1200°C.	90

Figura 4.60 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C. Em (b) com maior magnificação.....	91
Figura 4.61 - Microscopia eletrônica de varredura ((a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados) da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.	92
Figura 4.62 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.	93
Figura 4.63 - Comparação entre superfícies de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5min), sinterizadas a 1400°C, obtida em 24 horas de moagem: (a) meio de moagem/material 20:1 e (b) meio de moagem/material 5:1.	94
Figura 4.64 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1500°C. Em (b) com maior magnificação.....	96
Figura 4.65 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (atacada termicamente 1200°C por 15min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1500°C.	97
Figura 4.66 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1600°C.	98
Figura 4.67 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1600°C.	99
Figura 4.68 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizado a 1600.....	100
Figura 4.69 - Curva de densificação e microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente da amostra com ZnO sinterizada a 1300°C da referência [121].	101

Figura 4.70 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY contendo ZnO como aditivo de sinterização comparado com amostra sem ZnO.	102
Figura 4.71 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (a) e superfície polida e atacada termicamente (1100°C por 5min) (b) de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado em 1200°C.	103
Figura 4.72 Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 8 horas com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C.....	104
Figura 4.73 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5min) de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C.....	105
Figura 4.74 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C.....	106
Figura 4.75 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado a 1400°C.	108
Figura 4.76 Espectros obtidos em atmosfera ambiente de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.	109
Figura 4.77 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1200°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.	111
Figura 4.78 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1400°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.	111
Figura 4.79 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1600°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.	112

Figura 4.80 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão e microscópica da amostra de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizada 1600°C em atmosfera ambiente, úmida e em fluxo de ar seco.....	113
Figura 4.81 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sem aditivo e contendo ZnO como aditivo de sinterização.	114
Figura 4.82 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão, do contorno de grão e específica de amostras de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sem aditivo e contendo ZnO como aditivo de sinterização.....	115

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$	Carbonato de sódio e potássio
$(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-5}$	Óxido de zircônio dopado com ítrio
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-5}$	Cerato de bário dopado com 10%mol de ítrio
BaCeO_3	Cerato de bário
BaZrO_3	Zirconato de bário
BCY	$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-5}$
CaCOS	Célula a combustível de óxido sólido
CFT	Contorno de fase tripla
e^-	Elétron
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
H^+	Próton
H_2	Molécula de hidrogênio
H_2O	Molécula de água
H_3PO_4	Ácido fosfórico
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
KOH	Hidróxido de potássio
LSM	Manganita de lantânio dopada com estrôncio
M4h5:1	4 horas de moagem com relação meio de moagem/material 5:1
M8h5:1	8 horas de moagem com relação meio de moagem/material 5:1
M24h5:1	24 horas de moagem com relação meio de moagem/material 5:1
M4h20:1	4 horas de moagem com relação meio de moagem/material 20:1
M8h20:1	8 horas de moagem com relação meio de moagem/material 20:1
M24h20:1	24 horas de moagem com relação meio de moagem/material 20:1
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Nafion®	Tetrafluoroetileno sulfonado
Ni-ZEI	Compósito metal-cerâmica de níquel e zircônia estabilizada com ítria
O_2	Molécula de oxigênio
O^{2-}	Íon oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas

S	Sinterização
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SrCeO_3	Cerato de estrôncio
SrZrO_3	Zirconato de estrôncio
US	Ultrassom
ZEI	Zircônia estabilizada com ítria
ZrO_2	Óxido de zircônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia é impulsionado pelo crescimento da população mundial bem como com o aumento da atividade econômica, portanto, a produção de energia é fundamental para o desenvolvimento econômico dos países e para a qualidade de vida da população. Na contramão, o uso excessivo de combustíveis fósseis como fonte de energia tem acelerado o aquecimento global, o que tem gerado profundo impacto ambiental. Em resposta a esse cenário, a Convenção da ONU sobre Mudanças Climáticas, no Acordo de Paris, em dezembro de 2015, reconheceu a necessidade de combate à emissão de gases de efeito estufa para conter o aquecimento global. A geração de energia limpa através de fontes renováveis vem de encontro a essa necessidade.

Dentre as alternativas para a produção de energia limpa, as células a combustível destacam-se por apresentarem alta eficiência na conversão direta de energia química em energia elétrica com baixa emissão de poluentes, e utilizando hidrogênio como combustível a emissão é zero. As células a combustível são sistemas que produzem energia confiável, independente, e de alta qualidade, podendo ser empregadas na geração de energia estacionária, nos meios de transporte, e em equipamentos eletroeletrônicos.

Em geral, as células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, e, conseqüentemente com a temperatura de operação. As células que operam em altas temperaturas (800-1000°C) são as mais eficientes e utilizam óxido sólido como eletrólito, são as células a combustível de óxido sólido (CaCOS). A Figura 1.1 mostra o progresso das pesquisas nos últimos 20 anos, na base de dados *Web of Science* a partir de artigos publicados com as palavras chave *Solid Oxide Fuel Cell* ou SOFC, sigla em inglês para CaCOS.

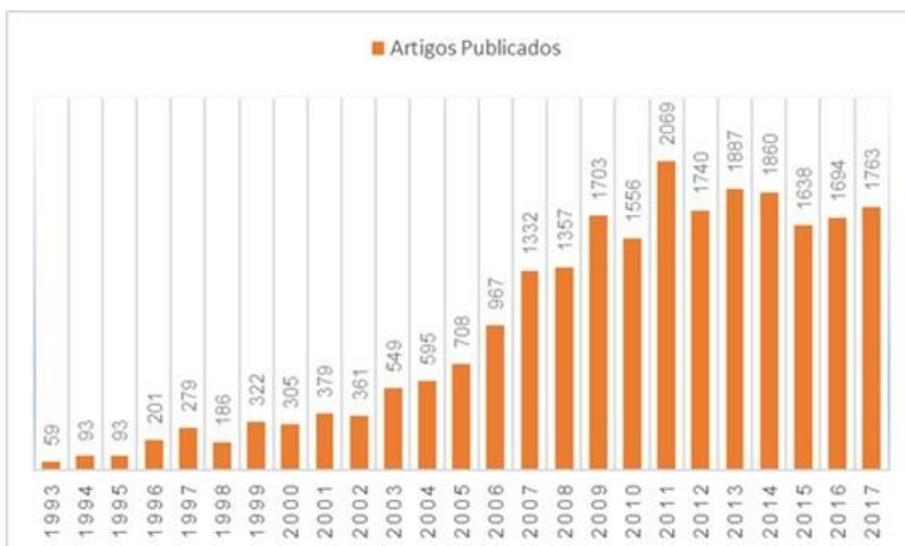


Figura 1.1 - Número de resultados obtidos na base de dados *Web of Science* para CaCOS.

Porém, a principal causa que dificulta a viabilidade das CaCOS é a alta temperatura de operação, que resulta em sistemas de custo elevado, durabilidade, e aplicabilidade limitada devido as etapas de inicialização e desligamento. Diante dessa problemática, as pesquisas têm se intensificado em reduzir a temperatura de operação (500-800°C) mantendo o desempenho da célula. Essas pesquisas incluem eletrólitos com condutividade mais elevada que os eletrólitos convencionais, redução da espessura do eletrólito e aprimoramento dos materiais utilizados como eletrodos.

Entre os eletrólitos que possuem maior condutividade elétrica que os eletrólitos convencionais em temperaturas intermediárias destacam-se os eletrólitos que apresentam condução de prótons, os condutores protônicos, devido a energia de ativação térmica ser menor para prótons do que para íons oxigênio. Os óxidos com estrutura tipo perovskita dopados são propostos para essa função pois quando submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas adequadas, H⁺ são introduzidos na estrutura tornando-os condutores de prótons. Os principais exemplos de condutores protônicos são os ceratos e zirconatos.

No entanto, os condutores protônicos são caracterizados como de baixa sinterabilidade. Considerando que:

- a literatura estabelece que a obtenção da cerâmica $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ (BCY) com elevada densidade após sinterização em temperatura inferior a 1600°C só é possível utilizando pós sintetizados por rotas químicas;

- os procedimentos experimentais descritos na literatura para obtenção de pós BCY pelo processo convencional de mistura de óxidos não utilizam os fundamentos de processamento cerâmico de mistura e moagem de forma adequada, e que;

- a fase líquida intrínseca do sistema, existente no binário BaO-CeO_2 , não é citada na literatura;

esta tese teve como objetivo geral investigar as principais variáveis de preparação de pós pelo processo convencional aplicado ao $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, executado com severo rigor, tanto na aplicação dos fundamentos de processamento convencional como no controle das variáveis investigadas, e acompanhar o desenvolvimento microestrutural para cada condição investigada. A funcionalidade das microestruturas obtidas foi avaliada por medida da condutividade elétrica em atmosfera ambiente, úmida e seca.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Com potencial de reduzir os impactos ambientais substituindo o uso dos combustíveis fósseis, as células a combustível são basicamente sistemas de geração de energia elétrica através de reações eletroquímicas. O princípio de operação da célula a combustível foi atribuído ao Sir William R. Grove em 1839, que descobriu através da eletrólise reversa da água a geração de eletricidade a partir do hidrogênio e do oxigênio. No entanto, Christian F. Shöenbein também conduzia pesquisas científicas sobre esse assunto na mesma época, o que leva há algumas controvérsias na literatura sobre o inventor da célula [1–4].

As células a combustível não operam como unidades individuais, células unitárias são conectadas formando uma pilha de modo que seus componentes forneçam condições de gerenciamento de gases e de fornecimento de energia elétrica a um circuito externo. Uma célula unitária é composta por um eletrólito em contato com um eletrodo de cada lado, um anodo e um catodo, sendo o eletrólito responsável pela condução de íons envolvidos nas reações que ocorrem nos eletrodos. O fluxo de carga iônica no eletrólito equilibra-se com o fluxo de elétrons no circuito externo produzindo energia elétrica. A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de uma célula unitária onde o anodo é alimentado por hidrogênio e o ar, como gás oxidante, alimenta o catodo [5,6].

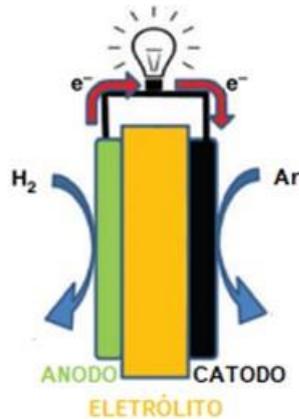


Figura 2.1 - Representação esquemática de uma célula unitária. Adaptado de [7]

Além do fator ambiental, a alta eficiência caracteriza as células a combustível possibilitando aplicações em sistemas de geração de energia elétrica em uma ampla faixa de potência. A Figura 2.2 compara as células a combustível com outros recursos energéticos utilizados [8].

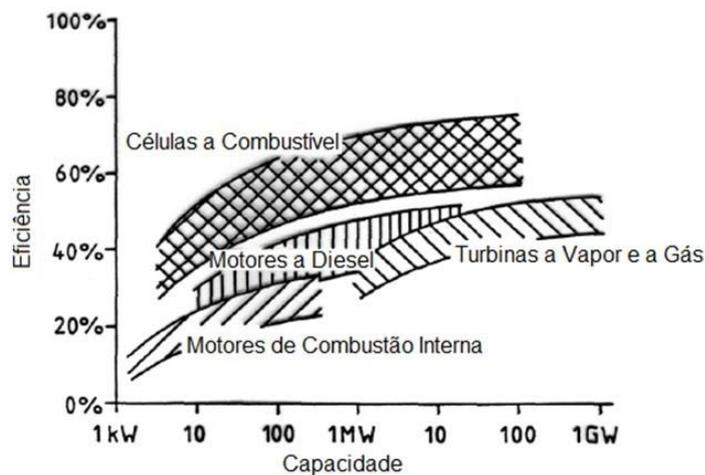


Figura 2.2 - Comparação de usinas para geração de energia, eficiência e capacidade. Adaptado de [8]

Existem diversos tipos de células a combustível que são usualmente classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, o qual dita a temperatura de operação. A Tabela 2.1 mostra essas células a combustível e algumas de suas características.

Tabela 2.1 - Tipos de células a combustível com seus respectivos íons transportados, combustível utilizado e temperatura de operação. Adaptado de [6]

Tipo	Eletrólito	Espécie de transporte	Combustível Utilizado	Temperatura de Operação
Célula a combustível alcalina	KOH aquoso	OH	H ₂	100-250°C
Célula a combustível de ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂	150-250°C
Célula a combustível de membrana polimérica	Nafion [®] (Polímero Sulfonado)	(H ₂ O) _n H ⁺	H ₂ , CH ₃ OH	70-110°C
Célula a combustível de carbonatos fundidos	(Na, K) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Hidrocarbonetos CO	500-700°C
Célula a Combustível de Óxido Sólido	(Zr,Y)O _{2-δ}	O ²⁻	Hidrocarbonetos CO	700-1000°C

Dentre os tipos listados, as células a combustível de membrana polimérica e as células a combustível de óxido sólido são consideradas as mais promissoras em termos de aplicação comercial, sendo a CaCOS com maior aplicabilidade em geração estacionária de energia. Uma grande diferença entre elas é a temperatura de operação, sendo que a alta temperatura de operação permite a flexibilidade de combustível através de reforma interna. A existência de uma infraestrutura para hidrocarbonetos favorece o desenvolvimento dessa tecnologia [6, 9–11].

2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

O interesse por células a combustível de óxido sólido teve seu início marcado pela descoberta de condutores sólidos em altas temperaturas, por Nernst em 1899, seguido pela obtenção de uma célula em 1937 por Baur e Preis [2, 12, 13]. Hoje, o desenvolvimento dessas células almeja a implementação em diversos setores, desde dispositivos portáteis, como em transportes e também em plantas estacionárias de geração de energia. O grande estímulo nessa busca é a alta eficiência inerente das CaCOS.

As células a combustível apresentam uma eficiência elétrica maior que nos motores a combustão convencionais, isto porque não há etapa intermediária de fornecimento de calor e sua transformação em trabalho mecânico, sendo a energia química dos reagentes diretamente convertida em energia elétrica através de reações eletroquímicas [3, 14]. A alta eficiência também colabora com a redução das emissões de gases quando outros combustíveis são utilizados. Aliás, a flexibilidade de se utilizar outros combustíveis, além do hidrogênio, coloca a CaCOS em posição de destaque nas tecnologias de células a combustível, uma vez que a reforma de outros combustíveis como gás natural e hidrocarbonetos é feita dentro da célula, eliminando a necessidade de reforma externa [15–17].

CaCOS são sistemas de geração de energia que podem ser combinadas com outros sistemas, como turbinas a gás ou turbinas a vapor, aumentando sua eficiência elétrica total. A alta temperatura de exaustão dos gases permite co-geração de calor e eletricidade elevando a eficiência elétrica em até 70% em ciclos combinados [3, 15, 18].

Uma célula a combustível de óxido sólido consiste de um anodo poroso, um eletrólito denso e um catodo poroso. A porosidade dos eletrodos permite a passagem do combustível e do oxidante. O eletrólito, por sua vez, deve ter uma microestrutura densa a fim de maximizar a condutividade iônica, que pode ser de íons oxigênios ou de prótons, como mostra a Figura 2.3 que utiliza hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante. Nas células condutoras de íons oxigênio, os íons são formados no catodo pela redução do oxigênio, enquanto

que para a condução de prótons, o hidrogênio é oxidado no anodo. As reações eletroquímicas que ocorrem na célula são mostradas na Figura 2.3, e para os dois casos a reação global é a mesma.

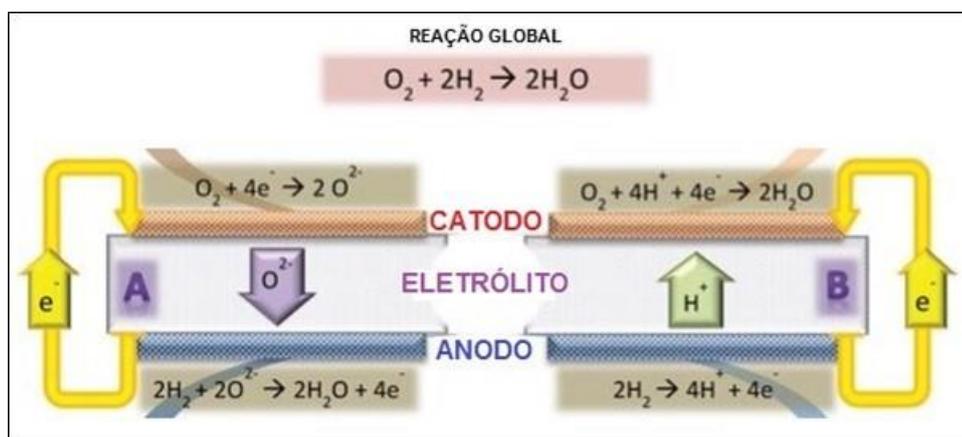


Figura 2.3 - Representação esquemática de uma célula a combustível de óxido sólido com eletrólito condutor de íons oxigênio (à esquerda) e de prótons (à direita). Adaptado de [18]

Os elétrons gerados a partir da oxidação do combustível no anodo fluem para o catodo por um circuito externo, o fluxo de carga no circuito externo é balanceado pelo fluxo de íons no eletrólito gerando eletricidade. A principal diferença entre uma célula que conduz íons oxigênio e uma célula que conduz prótons é o lado onde a água é produzida, no anodo para os condutores de íons oxigênio e no catodo para os condutores de prótons [6, 19].

Os eletrodos empregados nas CaCOS devem possuir alta condutividade eletrônica, alta condutividade iônica e uma microestrutura de porosidade aberta, permitindo rápido transporte de gases reagentes até o contorno de fase tripla (CFT), região que envolve o eletrodo, o eletrólito e o gás, combustível ou oxidante. A microestrutura dos eletrodos é fundamental, fatores como área superficial, tamanho e distribuição de poros, e adesão à superfície do eletrólito podem aumentar o número de sítios em que ocorrem as reações, acelerando a taxa de reação, e assim, melhorar o desempenho eletroquímico. Além disso, os eletrodos devem exibir alta atividade catalítica para oxidação do combustível, no caso do anodo, e para a redução do oxidante, no caso do catodo. Outro aspecto que deve ser levado em conta é a estabilidade na temperatura de operação em

relação a porosidade e a área superficial, assim como a formação de fases nas interfaces. Ainda, os componentes devem ter coeficientes de expansão térmica compatíveis devido aos ciclos térmicos aos quais a célula é submetida [6, 20–23].

O anodo, usualmente, é um compósito contendo níquel acompanhado por uma fase que conduz íons. O níquel fornece a condutividade eletrônica desejada e apresenta excelente atividade catalítica na temperatura de trabalho por um custo baixo. A fase com condutividade iônica é utilizada para ajustar o coeficiente de expansão térmica do anodo e do eletrólito e estender o CFT. Outro fator na escolha desse material é a operação em altas temperaturas em contato não só com o combustível, mas com possíveis impurezas e produtos de oxidação [21, 23, 24].

A maioria dos materiais utilizados como catodo são manganitas de lantânio dopadas, onde a dopagem melhora a condutividade elétrica e o desempenho eletrocatalítico. A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é a principal escolha nas temperaturas de operação entre 700 e 900°C devido a sua alta condutividade elétrica, alta atividade eletroquímica e compatibilidade com os eletrólitos: zircônia estabilizada com ítrio, céria dopada com gadolínio e galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio. Para células com condução de prótons, a escolha deve considerar a produção de água no catodo [23, 25, 26].

O eletrólito é exposto às condições oxidante e redutora, então deve ser estável nestas; deve também ter condutividade iônica suficientemente alta, e condutividade eletrônica negligenciável. A condutividade iônica juntamente com a espessura do eletrólito ditam a temperatura de operação, ou seja, as propriedades do eletrólito influenciam na configuração da célula e na seleção dos outros componentes [9, 27, 28].

2.2.1 Temperatura de Operação da CaCO₃

A temperatura de operação determina as propriedades físico-químicas e termomecânicas dos materiais usados nos componentes da célula, enquanto

que o eletrólito determina a temperatura de operação. Eletrólitos de zircônia estabilizada são os mais comuns, no entanto necessitam de altas temperaturas para atingir valores de condutividade práticos. A partir da escolha do eletrólito é feita a escolha dos outros componentes, o estado da arte em CaCOS é a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (ZEI) como eletrólito, um compósito metal-cerâmica de Ni-ZEI no anodo, e manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) no catodo [6, 29–31]. No entanto, a principal limitação para o emprego dessa tecnologia é sua alta temperatura de operação.

Apesar da alta temperatura de operação ser favorável para reforma de combustível, alguns trabalhos recentes [19, 30, 32–34] ressaltam a importância da redução da temperatura de operação, bem como os direcionamentos das pesquisas afim de garantir o desempenho e reduzir os custos. A alta temperatura de operação gera sistemas de alto custo, limitações na seleção dos materiais componentes, ciclos lentos de inicialização e desligamento, limitando assim a aplicabilidade da célula. Ainda, problemas associados à temperatura incluem: difusão interfacial entre eletrodo e eletrólito e tensões mecânicas e térmicas geradas devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais. Todavia, uma redução na temperatura de operação reduz os problemas associados à temperatura, amplia as opções de materiais interconectores e selantes substituindo por materiais mais baratos, acelera a inicialização e desligamento, ampliando o mercado de atuação [6, 19, 22, 30, 35].

A redução da temperatura de operação da CaCOS por sua vez tem seus efeitos. Em temperaturas menores ocorre um aumento das perdas por polarização, associadas com a condução iônica do eletrólito e com a cinética de reação dos eletrodos, que são conseqüentemente reduzidos. A polarização aumenta porque esses processos são termicamente ativados, e dessa forma o desempenho da célula é prejudicado. A fim de reduzir a polarização, duas soluções são propostas: a construção de células planas suportadas pelo eletrodo que permitem a fabricação de eletrólitos com menor espessura e a substituição do material do eletrólito por materiais que apresentem maior condutividade em temperaturas intermediárias [19, 30, 34-35]. Wachsmann e Lee [30] destacam que a fabricação de eletrólitos finos é mais adequado em micro-CaCOS,

exemplificando com a redução de um eletrólito de ZEI de 150 μm para 1 μm numa célula com densidade de potência de 1 W/cm^2 para obter uma redução na temperatura de 950°C para 500°C, sendo que métodos de obtenção de eletrólitos finos não são favoráveis do ponto de vista econômico para produção em grande escala. Conseqüentemente, eletrólitos sólidos com maior condutividade vêm sendo explorados na literatura.

2.3 ELETRÓLITOS SÓLIDOS E CONDUTIVIDADE IÔNICA

Devido a necessidade de eletrólitos sólidos com maior condutividade em temperaturas intermediárias (500-800°C) diversos materiais vêm sendo estudados, no entanto um eletrólito sólido de uma CaCO₃ deve obedecer a alguns requisitos: i) alta condutividade iônica; ii) condução eletrônica insignificante; iii) estabilidade termodinâmica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio; iv) expansão térmica compatível com os demais componentes da célula; v) propriedades mecânicas adequadas [36].

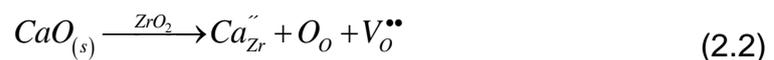
A principal característica dos eletrólitos sólidos é, portanto, a condutividade iônica. A condutividade iônica é um fenômeno termicamente ativado, sendo assim para o íon se mover através da rede cristalina, seguindo mecanismos de difusão, deve haver energia térmica suficiente. Dessa forma, a temperatura afeta diretamente a condutividade iônica [37, 38]. A dependência da condutividade elétrica com a temperatura é expressa por uma equação do tipo Arrhenius, descrita na equação ((2.1):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (2.1)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial da condutividade, E_a a energia de ativação do processo de condução, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A condução iônica se dá de diferentes maneiras, mas sempre envolvem os defeitos no transporte, sejam vacâncias ou interstícios [18, 39]. A dopagem é

a estratégia mais eficaz para gerar altas concentrações de defeitos, mas um aumento no teor de dopante é normalmente acompanhado pela interação entre os defeitos, com perda de mobilidade pela ordenação desses [18]. A condução de íons oxigênio ocorre por saltos termicamente ativados sendo necessário sítios não ocupados equivalentes aos sítios ocupados pelo íon oxigênio e a energia envolvida neste processo de migração de um sítio para outro deve ser menor que 1eV [19, 40]. As vacâncias de oxigênio são formadas na rede cristalina a fim de manter a neutralidade elétrica quando a dopagem é feita por um cátion de menor valência. Por exemplo, a substituição parcial do Zr^{+4} por Ca^{+2} introduz vacâncias de oxigênio, como mostra a equação ((2.2), segundo a notação de Kröger-Vink:



Entre os eletrólitos sólidos mais estudados estão a zircônia estabilizada com ítria e a céria dopada com gadolínia, ambos apresentam condução de íons oxigênio. A máxima condutividade em sistemas a base de ZrO_2 é observada quando a concentração do dopante é mínima para estabilizar a fase cúbica na estrutura fluorita, logo a adição do dopante tem função de estabilizar a fase e de aumentar a concentração de vacâncias. O ítrio é normalmente utilizado devido ao custo, para zircônia com solução sólida de 8% em mol de ítria o valor da condutividade é $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 1000°C . Porém, o uso contínuo em altas temperaturas, necessárias para atingir valores práticos de condutividade, pode levar a formação de uma fase resistiva, $La_2Zr_2O_7$, na interface com eletrodos que possuam lantânio na sua composição [6, 15, 18, 23, 31, 41, 42]. Por sua vez, sistemas a base de céria apresentam condutividade mais elevada que eletrólitos de ZEI, mas em condições de baixa pressão parcial de oxigênio e temperaturas acima de 600°C , o Ce^{+4} é reduzido em Ce^{+3} e o eletrólito passa a conduzir eletronicamente [6, 18, 23, 31, 41, 42].

Para condução protônica, os prótons são introduzidos no material através da absorção dissociativa da água. A formação dos defeitos protônicos se dá com a exposição do material à atmosfera úmida em temperaturas moderadas: a água

na forma gasosa se dissocia em um íon hidroxila e um próton. O íon hidroxila preenche a vacância de oxigênio e o próton se liga com o oxigênio da rede [6, 39, 42, 43], conforme reação descrita pela equação ((2.3) de acordo com a notação de Kröger-Vink:



O mecanismo de condução mais aceito de condução protônica em óxidos sólidos é o mecanismo Grotthuss, onde ocorre a reorientação da hidroxila e a transferência do próton ao oxigênio mais próximo, como ilustrado na Figura 2.4 [44, 45]. Os defeitos protônicos têm menor energia de migração, entre 0,4 e 0,5 eV, resultado disso é a alta condutividade de prótons [39].

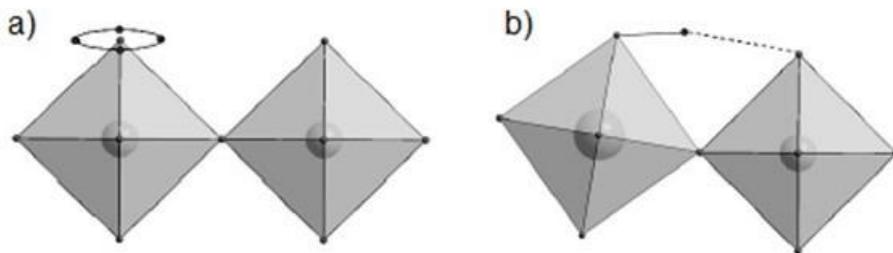


Figura 2.4 - Representação de condução de prótons de acordo com o mecanismo Grotthuss: a) reorientação da hidroxila; e b) transferência do próton ao oxigênio mais próximo. Adaptado de [44]

Entre os materiais que apresentam condutividade protônica estão cerâmicas que apresentam estrutura perovskita do tipo ABO_3 , os quais são potenciais candidatos a eletrólito sólido em função da alta condutividade em temperaturas intermediárias, reduzindo os custos de produção e aumentando a aplicabilidade da célula, além do fato da formação de água no lado do catodo não diluir o combustível.

2.3.1 Condutores Protônicos com Estrutura Perovskita

A condução protônica em óxidos sólidos com estrutura perovskita foi reportada por Iwahara e seus colaboradores [46] em 1981, onde óxidos baseados em SrCeO_3 exibiram alta condutividade protônica em atmosfera de hidrogênio a altas temperaturas. Desde então, diversos estudos em óxidos com estrutura perovskita têm sido feitos com foco na condutividade protônica.

2.3.1.1 Estrutura Perovskita

A estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 onde A e B são dois cátions diferentes, é mostrada na Figura 2.5, onde o cátion maior A fica localizado no vértice da estrutura e possui número de coordenação igual a 12, enquanto o cátion B localizado no centro possui coordenação octaédrica sendo circundado por seis átomos de oxigênio [44, 47, 48].

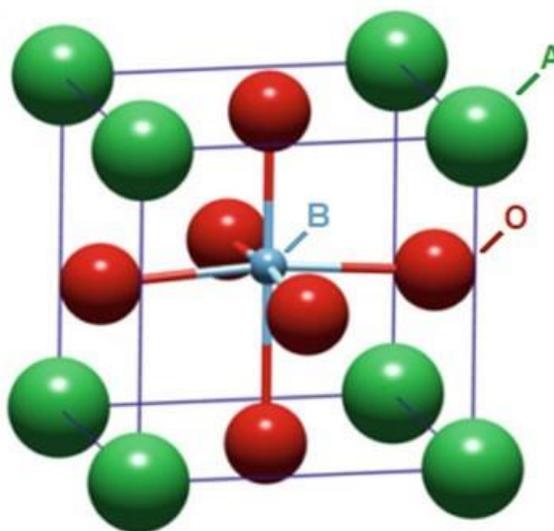


Figura 2.5 - Estrutura perovskita. Adaptado de [49]

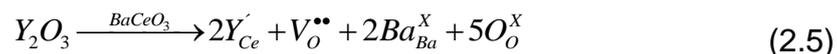
Compostos com a estrutura perovskita podem ser obtidos a partir de um grande número de combinações catiônicas, porém para formar óxidos estequiométricos com essa estrutura, a soma dos números de oxidação dos

cátions A e B deve ser 6, e seus raios devem ser compatíveis com a geometria da estrutura, definido pelo fator de tolerância de Goldschmidt (t), calculado através da equação ((2.4), onde r_A é o raio do cátion A, r_B o raio do cátion B e r_O o raio do oxigênio.

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.4)$$

Estruturas perovskitas estáveis são formadas quando o valor de t estiver entre 0,75 e 1,0 [11], altas temperaturas também são necessárias para a formação da fase, tipicamente maiores que 1000°C, em função da complexidade e do equilíbrio termodinâmico [48]. Idealmente, a estrutura perovskita será um sistema cristalino cúbico ($t=1$), mas diferentes distorções podem ocorrer formando outros sistemas como: romboédrico, tetragonal, ortorrômbico ou monoclinico [44].

A maioria desses condutores protônicos tem sítio A ocupado por elementos alcalinos-terrosos, como Ba e Sr, e o sítio B ocupado por um elemento tetravalente, como Ce e Zr, exemplos: BaCeO₃, SrCeO₃, SrZrO₃ e BaZrO₃. Para a condução de prótons em estruturas perovskitas são necessárias vacâncias de oxigênio e posterior tratamento para incorporação de prótons. As vacâncias de oxigênio são formadas a partir da substituição parcial do sítio B da estrutura perovskita com elementos trivalentes, tais como Y, Nd, Sm, Yb, In, Gd, etc [11, 44]. A reação de dopagem da perovskita BaCeO₃ para criação de vacâncias está representada na equação ((2.5) segundo a notação de Kröger-Vink:



É possível perceber que essas perovskitas podem apresentar tanto a condução de íons oxigênio quanto a condução de prótons, a temperatura para que ocorra cada tipo de condução é distinta, sendo a contribuição protônica predominante em temperaturas abaixo de 700°C [44].

2.3.1.2 Principais Condutores Protônicos

Os condutores protônicos podem ser usados como sensores de hidrogênio, na produção de hidrogênio, e em sistemas de hidrogenação, além de eletrólitos sólidos em células a combustível [50]. Os principais materiais citados na literatura como condutores protônicos de alta temperatura são os ceratos de bário (BaCeO_3) e de estrôncio (SrCeO_3) e os zirconatos de bário (BaZrO_3) e de estrôncio (SrZrO_3). No trabalho de Zajac e seus colaboradores [51], um estudo comparativo entre esses compostos dopados com gadolínio mostra o cerato de bário com condutividade elétrica total superior aos demais materiais, vide Figura 2.6.

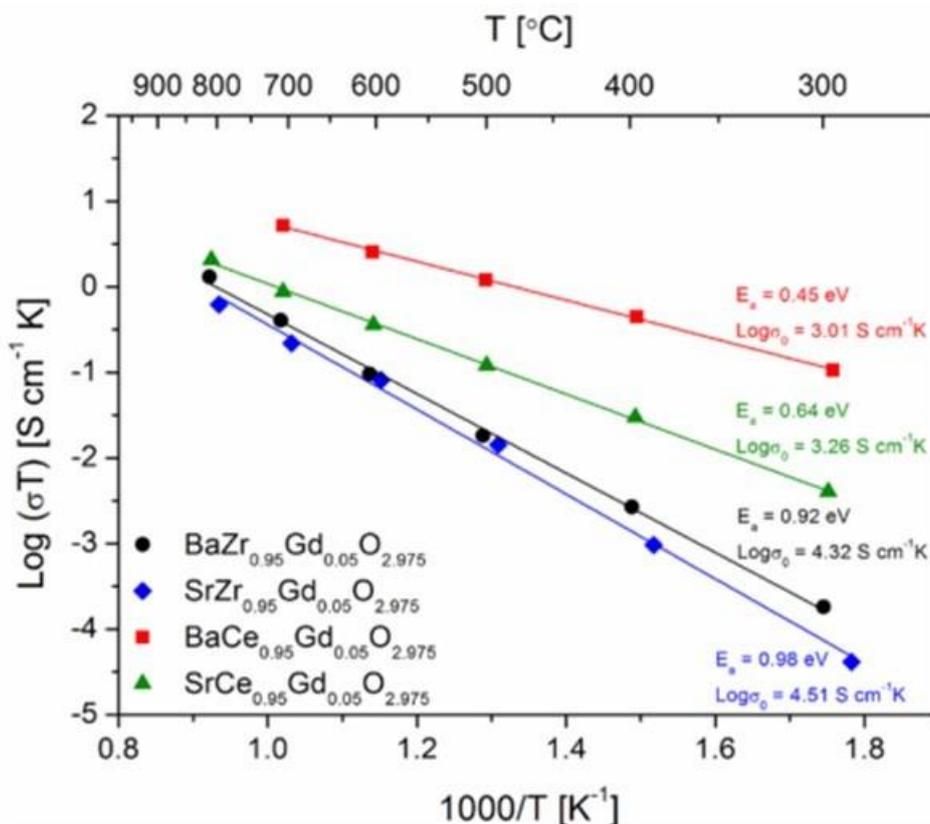
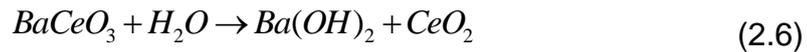


Figura 2.6 - Condutividade elétrica total versus temperatura em atmosfera de ar úmido para os condutores protônicos $\text{BaZr}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2,975}$, $\text{SrZr}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2,975}$, $\text{BaCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2,975}$, e $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2,975}$. Adaptado de [51]

Apesar da alta condutividade dos materiais a base de $BaCeO_3$, a estabilidade desses materiais é um ponto crítico, uma vez que a alta basicidade deste óxido que favorece a formação dos defeitos protônicos permite a reação com gases ácidos como o CO_2 [52]. A baixa estabilidade termodinâmica em relação ao H_2O e ao CO_2 é demonstrada nas equações ((2.6) e ((2.7).



Zakowsky, Williamson e Irvine [53] investigaram a estabilidade do $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ quando exposto a diferentes composições de gás e temperatura, estabelecendo limite de tolerância em atmosferas de CO_2 . Para melhorar a estabilidade dos ceratos, uma das formas é através da co-dopagem do sítio B, explorada na revisão de Medvedev e seus colaboradores [54], outra estratégia muito utilizada têm sido a formação de solução sólida entre o $BaCeO_3$ e o $BaZrO_3$ como nos trabalhos de Katahira e co-autores [55], Fabbri e co-autores [56] e Ryu e Haile [57].

2.4 CERATO DE BÁRIO

Em razão da alta condutividade, compostos a base de $BaCeO_3$ têm sido amplamente estudados, que, por sua vez, está relacionada ao fato da estrutura perovskita ser formada por cátions grandes e com um leve desvio da forma cúbica, da basicidade do óxido, e ainda do ponto de vista microestrutural, da resistência do contorno de grão ter baixo impacto na condutividade total [43, 54].

2.4.1 Estrutura do Cerato de Bário

O $BaCeO_3$ puro, a temperatura ambiente, é termodinamicamente mais estável para a estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, contudo,

apresenta três principais transições de fase: a primeira transição associada a mudança polimórfica da estrutura ortorrômbica ocorre entre 260 e 300°C, a segunda transição ocorre próximo a 390°C e está associada com a mudança da estrutura ortorrômbica para romboédrica, e a terceira transição ocorre entre 880 e 910°C está associada a mudanças de romboédrica para cúbica [54, 58-59]. A estrutura cristalina e as transições de fase do BaCeO₃ e seus compostos têm sido estudado por vários autores [60–64], com relação à influência dos defeitos cristalinos, bem como o tipo e o teor de dopantes, e ainda a influência da atmosfera.

2.4.2 Dopagem e Defeitos no Cerato de Bário

As modificações no BaCeO₃ permitem otimizar as propriedades desses materiais. As reações de dopagem em estruturas perovskitas e a formação de defeitos protônicos com a absorção dissociativa da água foram abordadas na seção 2.3.

Pesquisas relacionadas à seleção de dopantes em ceratos de bário são reportadas por Slade e Singh [65], H. Iwahara e co-autores [66], J. Guan e co-autores [67], J. Wu e co-autores [68], F. Giannicci e co-autores [69] e M. Amsif e co-autores [70].

No trabalho de Fu e Weng [71], onde BaCe_{0,9}M_{0,1}O_{2,95} (M=Gd, Nd, Sm, Y) são investigados, resultados de estabilidade química, condutividade e propriedades mecânicas sugerem que o ítrio seja o melhor dopante. A concentração de dopante, no entanto, está ligada tanto à concentração de vacâncias de oxigênio, como ao limite de solubilidade. O limite de solubilidade do ítrio no cerato de bário está entre 15 e 20%, enquanto para o índio e gadolínio é de 30% [72, 73].

Embora a dopagem esteja relacionada com a criação de vacâncias e melhoria das propriedades elétricas, a co-dopagem têm sido uma alternativa para otimizar outras propriedades. A estabilidade química dos zirconatos, e a solução sólida entre ceratos e zirconatos, levou Katahira e seus colaboradores [55] a investigarem a série BaCe_{0,9-x}Zr_xO_{3-α} (0,0 ≥ x ≥ 0,9) e seus efeitos na

condutividade e na estabilidade química. Também objetivando a estabilidade química do material, Bartolomeo e seus colaboradores, investigaram a concentração de Nb em $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ [74] enquanto Kui Xie e seus colaboradores [75] investigaram o comportamento do $\text{BaCe}_{0,7}\text{Ti}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Outra perspectiva da co-dopagem é melhorar a sinterabilidade dos condutores protônicos, como nos trabalhos de Shi e seus colaboradores [76] e de Wang e seus colaboradores [77], em que foram investigadas a influência da Sm em $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_x\text{Y}_{0,2-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) e do Nd em $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$), respectivamente. Em ambos os casos, a sinterabilidade, bem como o crescimento de grão, é melhorado com a incorporação do segundo dopante.

No entanto, a adição de dopantes pode ser prejudicial às propriedades elétricas, como reportado por Shimura e seus colaboradores [78] ao investigar a influência de metais de transição como dopantes, Mn, Fe e Co. A Tabela 2.2 mostra alguns valores de condutividade para compostos a base de cerato de bário.

Tabela 2.2 - Valores de Condutividade para compostos a base de cerato de bário.

Material	Temperatura	Atmosfera	Condutividade	Ref.
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	600°C	5% H_2 -95%Ar (úmida)	$2,42 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	[71]
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	700°C	H_2 (~3% H_2O)	$8,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	[75]
$\text{BaCe}_{0,7}\text{Ti}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	700°C	H_2 (~3% H_2O)	$6,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	[75]
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	600°C	H_2 (~3% H_2O)	$2,04 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	[76]
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	600°C	H_2 (~3% H_2O)	$2,37 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	[76]
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	600°C	Ar úmido	$7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	[79]
$\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	700°C	H_2 (~3% H_2O)	$1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	[80]

2.4.3 Obtenção de Compostos a base de Cerato de Bário

O método de obtenção mais comum é a reação de estado sólido, que inclui a mistura de óxidos e/ou carbonatos seguido de calcinação em temperaturas elevadas (>1200°C). Muitas pesquisas referentes a compostos a base de cerato de bário partem dessa rota de síntese [63, 79, 81, 82] pois apresenta vantagens como a disponibilidade dos óxidos precursores e, principalmente, o baixo custo. Contudo, os pós preparados a partir de mistura de óxidos são marcados por sinterização em temperaturas elevadas para atingir densificação satisfatória, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Temperatura de Sinterização e Densidade para compostos a base de BaCeO₃ obtidos por mistura de óxidos.

Material	Síntese	Temperatura de Sinterização	Densidade	Ref.
BaCe _{0,95} Y _{0,05} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1550°C – 10h	92%	[81]
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1650°C – 10h	98%	[63]
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1550°C – 10h	92%	[82]
BaCe _{0,9} Gd _{0,1} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1450°C – 3h	81%	[79]
BaCe _{0,9} Gd _{0,1} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1600°C – 3h	86%	[83]
BaCe _{0,8} Sm _{0,2} O _{3-δ}	Mistura de óxidos	1600°C – 3h	87%	[84]

A preparação dos pós a partir de reações no estado sólido passa pela mistura dos reagentes, que deve garantir a homogeneidade da mistura de óxidos a fim de evitar reações incompletas com fases indesejadas, e etapas de moagem para garantir a reatividade das partículas.

Como alternativa à síntese por mistura de óxidos, as sínteses por rotas químicas possibilitam pós de elevada pureza e com alta reatividade devido ao tamanho da partícula e à homogeneidade do produto [85–87]. Alguns dos métodos utilizados são sol-gel [88, 89], combustão [74, 76], co-precipitação [90, 91] e liofilização [70, 92]. A Tabela 2.4 mostra alguns resultados na redução da temperatura de sinterização em função da rota de síntese.

Tabela 2.4 - Temperatura de Sinterização e Densidade para compostos a base de BaCeO_3 obtidos por sínteses químicas.

Material	Síntese	Temperatura de Sinterização	Densidade	Ref.
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Sol-gel	1400°C – 6h	>95%	[88]
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Sol-gel	1350°C – 8h	94%	[89]
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Combustão	1500°C – 5h	85,5%	[76]
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Precipitação	1400°C – 48h	90,7%	[90]
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	Liofilização	1400°C – 4h	98%	[92]

Na literatura algumas pesquisas apresentam a influência da rota de preparação dos pós nas propriedades finais do material sinterizado. Sawant e seus colaboradores [93] relatam na obtenção de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ por mistura de óxidos e pelo processo químico sol-gel, que as estruturas cristalinas obtidas foram diferentes, sendo uma cúbica e outra ortorrômbica, além das diferenças nas temperaturas de calcinação, densificação, expansão térmica e condutividade elétrica. Chiodelli e seus colaboradores [94] destacaram que as densidades resultantes de partículas nanométricas (obtidas por processo sol-gel (Pechini)) são superiores às resultantes de partículas micrométricas (obtidas por mistura de óxidos) na série $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,15$ e $0,2$). Cai e seus colaboradores [95] investigaram o método de preparação e o dopante nas propriedades do BaCeO_3 , sendo a temperatura de calcinação, o tamanho de

partícula e a homogeneidade química das amostras influenciados pelo método de preparação.

2.4.4 Sinterização de Compostos a base de Cerato de Bário

Como mencionado no item anterior, o processo de sinterização é fortemente influenciado pelo processo de preparação dos pós. A sinterização é o processo em que ocorre a consolidação do corpo cerâmico promovendo a formação da microestrutura final, e esta por sua vez, afeta muitas propriedades.

A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial através de processos de difusão que promovem a densificação e o crescimento de grão. Basicamente, a sinterização pode ser dividida em dois tipos: no estado sólido ou via fase líquida. A Figura 2.7 mostra um esquema simplificado de sinterização, onde em (a) ocorre sinterização no estado sólido, e em (b) a sinterização ocorre com a presença de fase líquida na temperatura de sinterização [38, 85, 96].

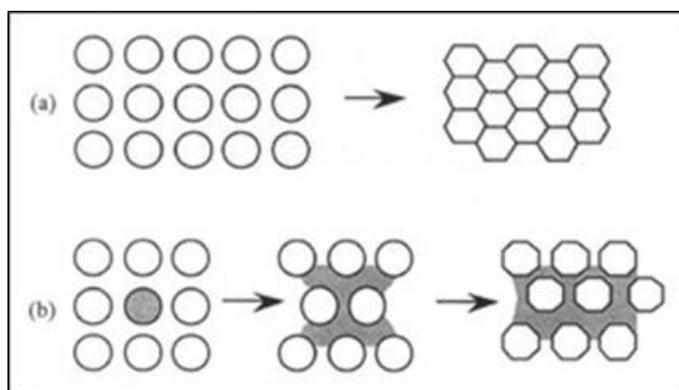


Figura 2.7 - Tipos de Sinterização: (a) Sinterização por estado sólido; (b) Sinterização via fase líquida. Adaptado de [38]

Quanto à sinterização de compostos a base de BaCeO_3 , uma investigação do sistema binário BaO-CeO_2 feito por Guha e Kolar [97] um único composto é formado, BaCeO_3 , o qual funde incongruentemente a 1480°C com formação de CeO_2 e fase líquida, e em 1440°C têm-se a presença de um ponto eutético entre BaO e BaCeO_3 , conforme o diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 2.8. A

adição de dopantes e o processamento podem alterar a previsão de formação dessa fase líquida.

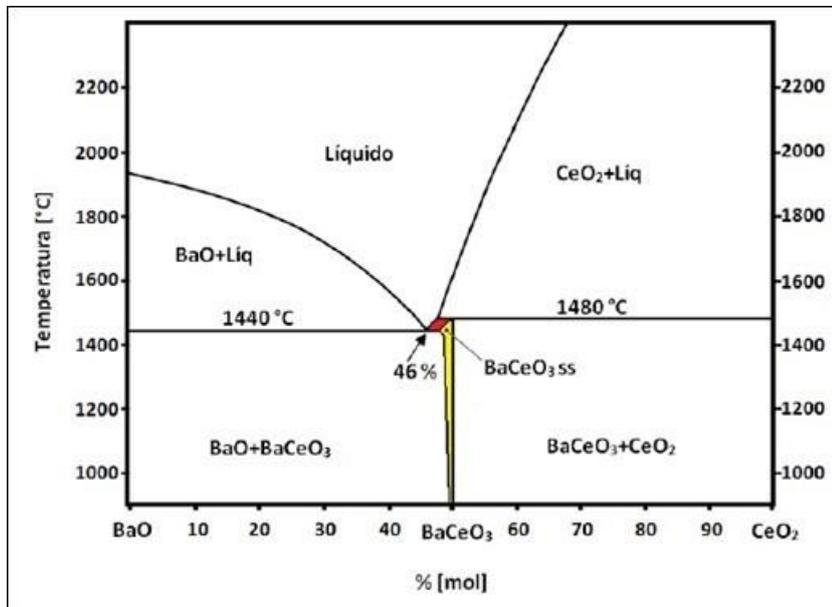


Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio BaO-CeO₂. Adaptado de [97]

O processo de sinterização via fase líquida é dividido em três etapas: rearranjo das partículas, solução-reprecipitação (nem sempre presente) e densificação final, mostrados na Figura 2.9. Na primeira etapa, com o surgimento da fase líquida, o líquido forma uma fina camada entre as partículas resultando em forças de capilaridade que ajudam na densificação pelo rápido rearranjo das partículas, o aumento de contato entre as partículas aumenta a taxa de transferência de material na etapa de solução-reprecipitação. Para solução-reprecipitação, é necessário que haja solubilidade do sólido no líquido, esta etapa é caracterizada pelo crescimento de grão, dissolução de pequenos grãos, densificação e desenvolvimento de um esqueleto rígido. Três diferentes processos levam à densificação, mostrados na Figura 2.10, o primeiro em (a) por achatamento de contato, o segundo em (b) que envolve dissolução de pequenos grãos e reprecipitação em grãos maiores e o terceiro em (c) por difusão no estado sólido. A etapa final da sinterização via fase líquida corresponde ao período em que o crescimento de grão continua sem densificação significativa, e ainda ocorre a estabilização ou eliminação dos poros [98–100].

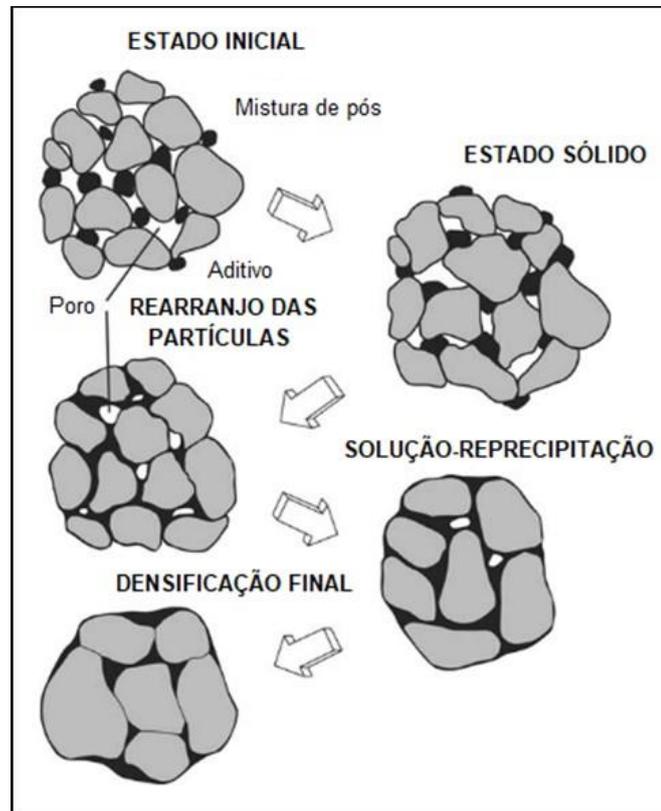


Figura 2.9 - Representação das etapas da sinterização via fase líquida. Adaptado de [99]

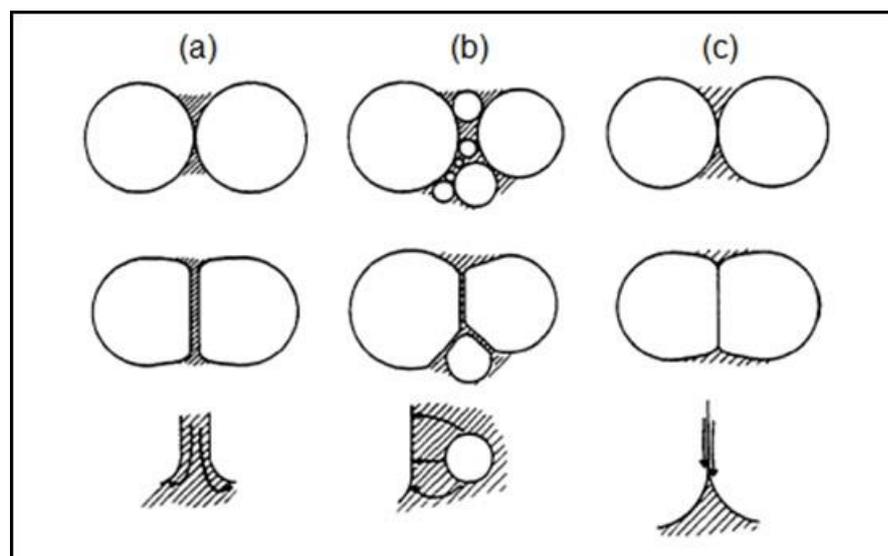


Figura 2.10 - Mecanismos de densificação durante a etapa de solução-reprecipitação na sinterização via fase líquida. (a) Achatamento de contato; (b) Dissolução de grãos pequenos; e (c) Difusão no estado sólido. [98]

De modo geral, a sinterização via fase líquida é mais rápida e resulta em uma densificação mais uniforme que a sinterização por estado sólido, uma vez que o líquido formado fornecer molhabilidade suficiente para as partículas sólidas durante o processo [38,85].

Contudo, de acordo com a literatura são necessárias altas temperaturas de sinterização para se obter eletrólitos densos de compostos de BaCeO_3 , como mostrado nas tabelas Tabela 2.3 e Tabela 2.4. Por isso, alguns estudos de síntese objetivam a obtenção de nanopartículas para redução da temperatura de sinterização [101–104].

Em geral, a sinterização de nanopartículas segue o mesmo princípio das partículas micrométricas, sendo a força motriz para sinterização de partículas de qualquer tamanho a redução da energia superficial. Porém, é notável que a alta área superficial específica de nanopartículas, responsável por sua alta reatividade, “forneça” força motriz para sinterização significativamente maior que para partículas micrométricas [105–107].

A aproximação linear a respeito de força motriz e difusão utilizada em sinterização convencional, não é válida para nanopartículas. O transporte de massa impulsionado pela diferença de vacâncias obedece a uma função não-linear, e aumenta exponencialmente quando a partícula diminui para nanoescala, afetando a cinética da sinterização [105].

Alguns mecanismos que contribuem para a densificação são a rápida difusão devido à concentração de defeitos na superfície das partículas, e possível fusão de nanopartículas. Enquanto que os possíveis mecanismos que contribuem para crescimento de grão são difusão interpartículas, migração do contorno de grão, solução-reprecipitação, e coalescência [105].

Na prática, o comportamento de densificação de nanopartículas é afetado não somente pela natureza intrínseca da nanoescala, mas também pelas condições de processamento. A aglomeração de nanopartículas tem um impacto crítico na sinterização, devido ao tamanho e a forte interação entre as partículas, estando propensas à formação de agregados [105]. Essa interação entre partículas com alta reatividade pode levar ao crescimento de grão anormal

durante o estágio de aquecimento, resultando em uma retração heterogênea na presença de aglomerados [106].

A redução da temperatura de sinterização desses materiais é de suma importância, pois a exposição do cerato de bário em elevadas temperaturas por longos tempos induz a vaporização do bário, afetando as propriedades elétricas e a estabilidade do material. Ademais, em processos de fabricação de células, uma redução na temperatura permitiria a sinterização simultânea do eletrólito com outros componentes da célula, evitando reatividade excessiva com o material do eletrodo, e ainda reduziria os processos e custos de fabricação [108–111].

2.4.4.1 Aditivos de Sinterização

Outro método utilizado e bastante efetivo para reduzir a temperatura de sinterização é o uso de aditivos de sinterização. Nesse sentido, pequenas quantidades de metais de transição têm sido adicionadas para melhorar a sinterabilidade de compostos a base de BaCeO_3 e a influência desses nas propriedades e/ou na microestrutura. Os autores divergem quanto à forma como os aditivos agem na sinterização, sendo abordado que o aditivo entra na estrutura perovskita, ou através da formação de uma fase líquida que auxilia na sinterização.

Gorbova e seus colaboradores [112] investigaram diferentes metais de transição (Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Ti) como aditivos de sinterização e sua influência nas propriedades elétricas do cerato de bário dopado com gadolínio obtido por reação no estado sólido, $\text{BaCe}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{M}_{0,01}\text{O}_3$ sendo $\text{M}=\text{Cu}$ apresentou a mais alta condutividade. O óxido de cobre é um aditivo de sinterização favorável para cerâmicas contendo bário porque nesse sistema o Cu_2O tem baixa temperatura de fusão a 1030°C , pode ocorrer a formação de óxidos binários BaCuO_2 e Ba_2CuO_3 com fusão em 1000°C e 800°C , respectivamente, e ainda a formação do eutético entre BaCuO_2 e CuO em aproximadamente 900°C [113]. Presto e Viviani [113] relataram que a adição de 075% em peso de CuO em pós finos de $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_3$ obtidos por reação do estado sólido modificado [101] permitiu

obter uma densidade relativa acima de 96% da teórica quando sinterizado a 1000°C, porém a condutividade total das amostras foi limitada pelo tamanho de grão.

Tendo em vista que anodos de cermeto a base de níquel são normalmente utilizados em CaCO₃, Costa e seus colaboradores [114] utilizaram NiO em pós de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O₃ obtidos por co-precipitação. O óxido de níquel foi eficiente em auxiliar a densificação, porém após a sinterização grãos de NiO foram detectados na microestrutura.

O cobalto como aditivo de sinterização foi estudado por Ma e seus colaboradores [115], a adição de 1 e 2% em mol de Co no BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃ foi efetivo na densificação, porém com o aumento da concentração de cobalto diminui-se a condutividade. No trabalho de Amsif e seus colaboradores [108] a influência de 0,5 a 5% em mol de aditivo (Co, Cu, Ni, Zn e Fe) na microestrutura e na condutividade foi investigada para o cerato de bário dopado com gadolínio obtido por liofilização, nesse, BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{2,925} com 2% em mol de Zn apresentou o melhor resultado.

Entre os aditivos de sinterização, o ZnO mostra-se como candidato promissor na redução de temperatura de sinterização de zirconatos de bário e de ceratos de bário co-dopados com zircônio devido ao baixo ponto de fusão do zinco, e a capacidade de entrar em solução sólida na perovskita devido ao raio iônico similar do Zn⁺² (0,74Å) e do Zr⁺⁴ (0,72Å) [110, 116–118].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO E CONFORMAÇÃO DOS PÓS

Os pós do sistema cerâmico utilizados neste estudo, com composição nominal $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$, foram obtidos por mistura de óxidos em ultrassom e em moinho vibratório descritos nas seções 3.1.1 e 3.1.2 respectivamente. Na Tabela 3.1 estão descritos os reagentes utilizados em ambas.

Tabela 3.1 - Matérias primas utilizadas na preparação de pós dos sistemas cerâmicos

Matéria prima	Fornecedor
Carbonato de bário, $BaCO_3$	Sigma-Aldrich P.A. ACS $\geq 99\%$
Óxido de cério, CeO_2	Sigma-Aldrich 99,99%
Óxido de ítrio, Y_2O_3	Alfa Aesar REacton 99,99%
Óxido de zinco, ZnO	Sigma-Aldrich 99,99%
Triton X-100	Merck
Polivinil Butiral, PVB	Solutia Butvar B98
Álcool Isopropílico, C_3H_8O	LabSynth 99,5%; Qhemis 99,8%

Quantidades estequiométricas de carbonato de bário, de óxido de cério e de óxido de ítrio foram misturadas em álcool isopropílico utilizando 0,5% em massa de triton X-100 como dispersante. Após a mistura, seja em ultrassom ou em moinho vibratório, as suspensões foram secas em fluxo de ar quente e o pó resultante desaglomerado em malha de nylon 50 mesh. Em seguida, os pós foram calcinados a $1100^\circ C$ por 1,5 horas. Foram realizadas duas etapas de calcinações sucessivas alternadas com moagem/mistura. Após a segunda calcinação, adicionou-se 1% em massa de polivinil butiral, utilizado como dispersante na mistura e como ligante durante a conformação, e também o aditivo de sinterização quando utilizado.

A conformação das pastilhas foi feita em molde de 10 mm de diâmetro com prensagem uniaxial de 100 MPa seguida de prensagem isostática de 200 MPa.

As sinterizações foram realizadas após a prensagem das amostras utilizando o processo de sinterização convencional, como mostra a Figura 3.1. Para eliminação do ligante PVB adicionou-se um patamar a 600°C de 30 minutos com taxa de aquecimento até esse patamar de 5°C/min, e a partir dele até o patamar de sinterização a taxa de aquecimento utilizada foi de 13°C/min. O patamar de sinterização foi mantido em 10 horas para todas as amostras variando a temperatura de 1200 a 1600°C. A taxa de resfriamento utilizada foi de 13°C/min.

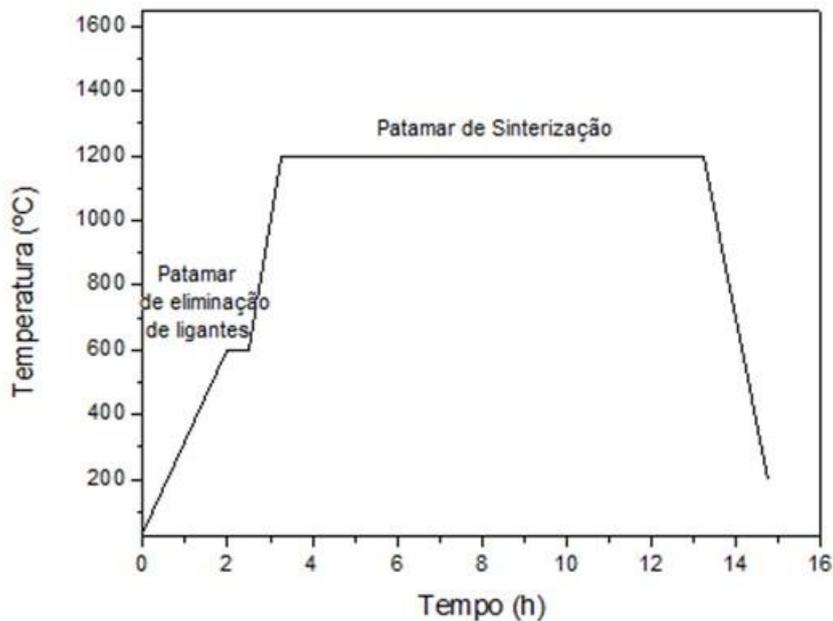


Figura 3.1 - Curva de Sinterização.

Durante as sinterizações, as amostras foram recobertas com pó base de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ calcinado a 1250°C, no intuito de evitar a reação química da amostra com a barquinha de alumina, bem como para evitar a vaporização do bário em altas temperaturas. [119]

3.1.1 Mistura de Óxidos em Ultrassom

Para mistura de óxidos em ultrassom, em um béquer foram adicionados o álcool isopropílico, o triton X-100 e os reagentes. Um ultrassom SONICS vibra cell modelo VC505, com frequência de 20 KHz foi utilizado com amplitude de 40% para sonicar por 1,5 horas com intervalo a cada 10 segundos.

3.1.2 Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório

Para mistura de óxidos utilizando moinho vibratório foram utilizados jarros de polietileno de alta densidade e esferas de zircônia de 3 mm de diâmetro como meio de moagem. O tamanho do jarro utilizado variou de acordo com a quantidade em massa de esferas de zircônia utilizada, garantindo ocupação de apenas 50% do volume do jarro.

Na etapa de moagem foram variados dois parâmetros: o tempo e a relação em massa entre o meio de moagem e o material a ser moído. Os tempos de moagem utilizados foram 4, 8 e 24 horas e as relações massa do meio de moagem : massa do material a ser moído utilizadas foram 5:1 e 20:1, conforme mostra a Figura 3.2.

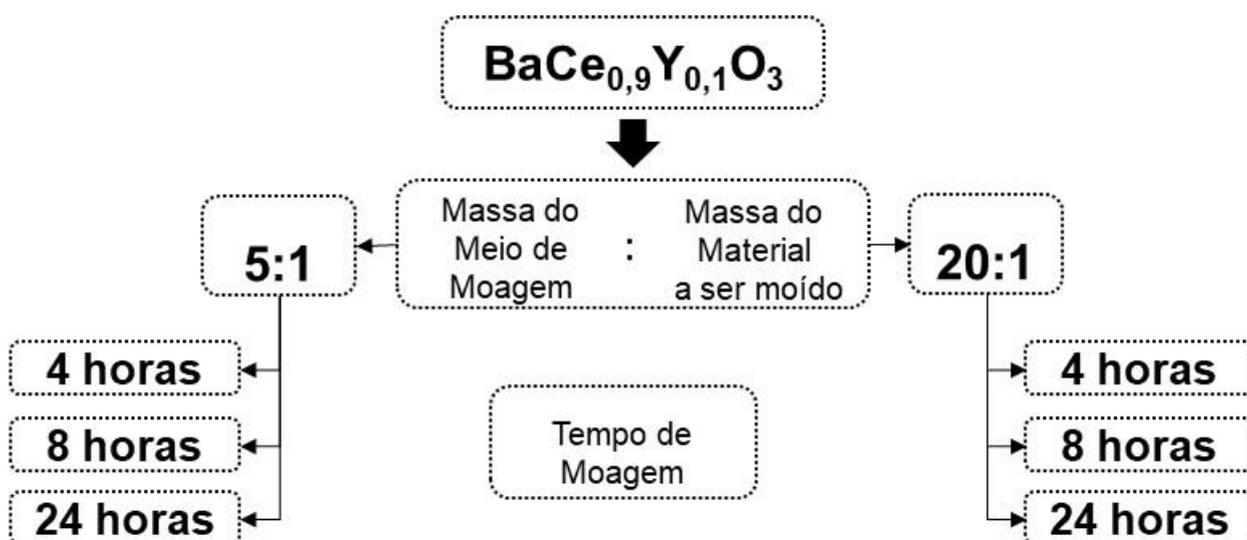


Figura 3.2 - Representação das condições de moagem.

3.1.3 Aditivos de Sinterização

Para verificar a influência do óxido de zinco como aditivo de sinterização no $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ foram adicionados 0,5% em massa de foi adicionada ao pó de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ preparado em duas condições de moagem:

- 8 horas – meio de moagem/material 5:1;
- 8 horas – meio de moagem/material 20:1.

A mistura do aditivo ao pó se deu na última etapa de mistura/moagem com 1% em massa de PVB.

As sinterizações foram realizadas após a prensagem das amostras como nos pós sem aditivo, em temperaturas de 1100 a 1600°C com patamar de 10 horas.

3.1.4 Identificação das Amostras

A identificação das amostras foi feita pela identificação do composto, seguido pelo método de preparação, e por fim pela temperatura que a amostra foi sinterizada. O composto $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ é identificado como BCY, e quando utilizados aditivo de sinterização seguido de Zn, conforme a identificação da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Identificação das amostras com utilização de aditivos de sinterização.

Aditivo	Denominação
Sem aditivo	BCY
0,5% em massa de ZnO	BCY_Zn

O método utilizado na preparação foi identificado como US para ultrassom e M para moagem, sendo para moagem seguido do tempo e da relação entre a massa do meio de moagem e a massa do material a ser moído, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Identificação das amostras pelo método de preparação.

	Tempo	Relação em massa Meio de moagem/Material
M4h5:1	4 horas	5:1
M8h5:1	8 horas	5:1
M24h5:1	24 horas	5:1
M4h20:1	4 horas	20:1
M8h20:1	8 horas	20:1
M24h20:1	24 horas	20:1

A temperatura de sinterização foi indicada pela letra S seguida da temperatura em que a amostra foi sinterizada, por exemplo: S1500 (temperatura de sinterização: 1500°C).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS COMPACTOS A VERDE

Os pós do sistema cerâmico foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, ambos realizados no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados após as calcinações sucessivas, em um difratômetro Brüker Avance D8 Eco à temperatura ambiente com alvo de Cu e radiação $K\alpha$, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ e 2θ variando de 20 a 90° com velocidade de 0,033°/s.

A microscopia eletrônica de varredura foi feita no microscópio MEV FEI Magellan 400L. Os pós, também após calcinações sucessivas, são dispersos em álcool e gotejados em porta amostra para análise. As medidas de tamanho de partícula foram feitas manualmente pelo software ImageJ.

A densidade a verde dos pós compactados foi calculada através da relação entre a massa e o volume das pastilhas. A massa foi medida em balança

de precisão Mettler-Toledo AX204, e as dimensões para cálculo do volume medidas com um micrômetro Mitutoyo 0,01mm.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

3.3.1 Medidas de densidade

As densidades das amostras sinterizadas foram medidas utilizando o método de imersão empregando o princípio de Arquimedes, no qual o cálculo da densidade é feito com os valores de massa das pastilhas secas, úmidas e imersas em fluido. O fluido utilizado foi o álcool isopropílico e para obtenção das massas utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,0001g (Mettler Toledo – AX204). O cálculo da densidade foi feito de acordo com a equação ((3.1):

$$\rho = \left[\frac{m_s}{m_u - m_i} \right] \cdot \rho_{\text{fluido}} \quad (3.1)$$

onde, ρ é a densidade da amostra, m_s corresponde à massa da amostra seca, m_u a massa da amostra úmida, m_i a massa da amostra imersa no fluido e ρ_{fluido} a densidade do fluido utilizado. A densidade do álcool isopropílico, utilizado como fluido, varia com a temperatura, para a faixa de temperatura em que as amostras foram medidas utilizou-se as densidades da referência [120].

3.3.2 Difratomia de raios X

As amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios X. Os ensaios foram realizados no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar. Os equipamentos Siemens D5005 e Brüker Avance D8 Eco foram utilizados empregando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) no intervalo de 2θ variando de 20 a 90° com velocidade de 0,033°/s.

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente nas superfícies das amostras lixadas com grana 600. Em alguns casos, a superfície polida das amostras foi submetida a ataque térmico, e então o ensaio realizado nessa superfície. Para as amostras contendo Zn como aditivo de sinterização, o ensaio foi realizado no pó desagregado em almofariz de ágata.

Os picos de difração foram identificados por comparação com as fichas padrão ICSD utilizando o software PANalytical X'pert HighScore Plus.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas das amostras sinterizadas foram analisadas em microscópios eletrônicos de varredura (Philips XL-30 FEG, FEI Inspect S50 e FEI Magellan 400L) equipados com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar.

Imagens de superfície de fratura, com e sem ataque térmico, e imagens de superfície polida e atacada termicamente foram analisadas. As amostras foram fraturadas por impacto em um entalhe produzido com disco de corte. E o polimento da superfície de fratura foi feito utilizando lixas d'água de grana 400, 600, 1200 e 2000 com posterior polimento em politriz (Buehler, Minimet 1000) utilizando pasta de diamante com granulometria de 1 μm e de 0,25 μm . Os ataques térmicos foram nas temperaturas: 950 e 1200°C durante 15 minutos e 100°C abaixo da temperatura de sinterização da respectiva amostra por 5 minutos.

As amostras analisadas no Philips XL-30 FEG e no FEI Inspect S50 foram recobertas com ouro através de deposição por plasma.

3.3.4 Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas no impedancímetro HP4292A *Impedance Analyzer* em um intervalo de frequência de 5Hz a 13MHz. Para realização das medidas foram pintados eletrodos de prata

(Degussa ES29) em ambas as faces das amostras lixadas em grana 600 e, em seguida queimadas a 750°C por 30 minutos. As medidas elétricas foram realizadas em atmosfera ambiente, atmosfera seca e em atmosfera contendo vapor de água numa faixa de temperatura de 160 a 600°C. As medições em atmosfera com fluxo de ar seco e de vapor de água foram feitas após tratamento térmico descritos na seção 3.3.5.

A análise dos espectros de impedância foi feita por software ZView® Versão 3.5a que calcula os elementos do circuito equivalente fornecendo os valores de resistência elétrica e capacitância elétrica do grão e do contorno de grão separadamente, ou a resistência total. As condutividades foram calculadas de acordo com a equação ((3.2):

$$\sigma = \frac{\ell}{R.A} \quad (3.2)$$

onde σ é a condutividade elétrica, R a resistência elétrica, ℓ a espessura da amostra e A a área da superfície do eletrodo metálico.

As condutividades microscópicas do contorno de grão foram calculadas de acordo com a equação ((3.3):

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g}{R_{cg}.C_{cg}} \cdot \frac{\ell}{A} \quad (3.3)$$

onde σ_{cg}^{micro} é a condutividade microscópica do contorno, C_g a capacitância do grão, R_{cg} a resistência do contorno de grão, C_{cg} a capacitância do contorno de grão, ℓ a espessura da amostra e A a área da superfície do eletrodo metálico.

Sendo calculada a condutividade para cada temperatura de ensaio, um gráfico de Arrhenius foi obtido plotando $\sigma.T$ versus $1000/T$. A partir desses gráficos foram calculadas as energias de ativação das amostras.

3.3.5 Tratamento Térmico em Atmosferas Seca e Úmida

As medições em atmosfera seca foram realizadas após tratamento térmico de 12 horas a 600°C em fluxo de ar seco. Um cilindro de ar sintético foi acoplado ao forno contendo porta-amostras devidamente vedado, conforme mostra a Figura 3.3.

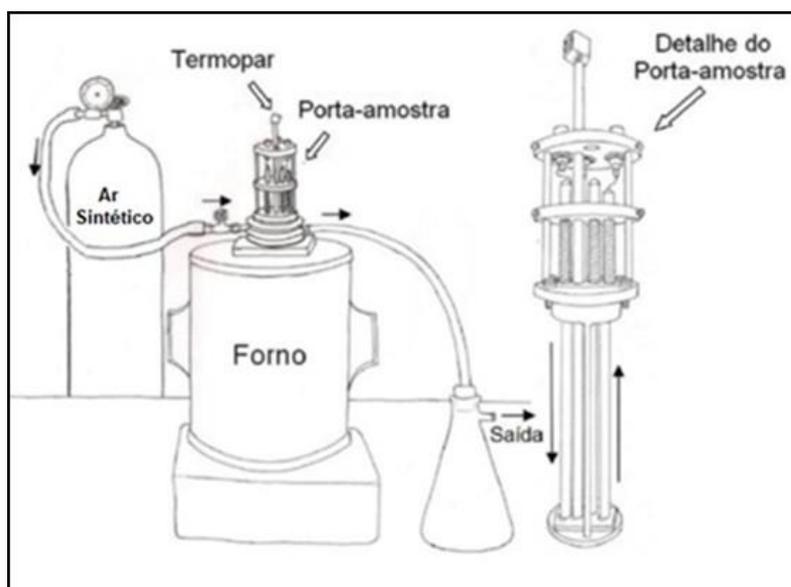


Figura 3.3 - Ilustração da montagem experimental utilizada para desidratação das amostras e medidas em atmosfera seca.

O tratamento térmico das amostras em atmosferas contendo vapor de água foi realizado para incorporação dos defeitos protônicos. Os portadores de carga, H^+ , são introduzidos na rede cristalina conforme equação ((2.3) descrita na seção 2.3. A hidratação das amostras foi realizada conforme mostra a Figura 3.4. Um fluxo de argônio passando através de um kitassato contendo água destilada a temperatura constante em 80°C, saindo do kitassato o fluxo de argônio agora úmido, foi forçado a passar pelo porta amostra de medida acoplado ao forno entrando em contato com amostra. Esse tratamento foi feito a 600°C por 12 horas antes das medidas em atmosfera úmida.

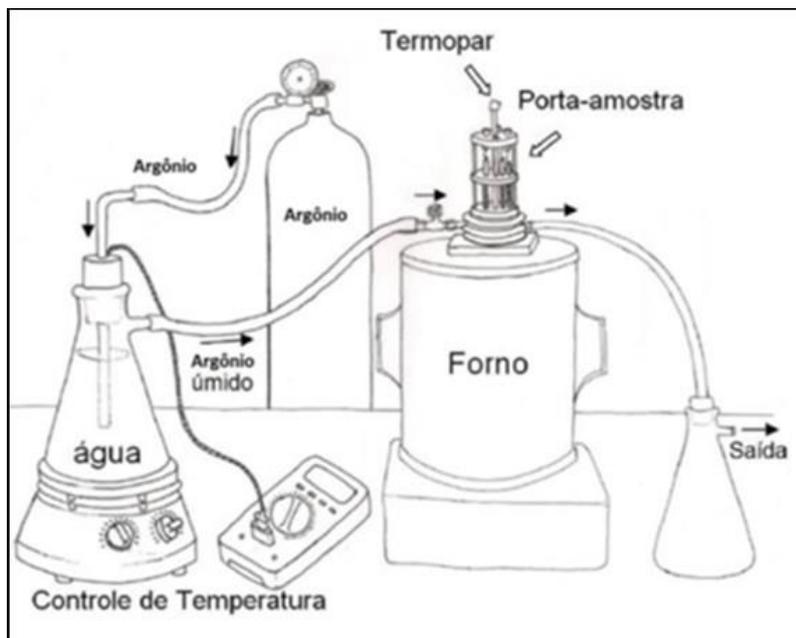


Figura 3.4 - Ilustração da montagem experimental utilizada para hidratação das amostras e medidas em atmosfera úmida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Os reagentes, óxido de cério e óxido de ítrio, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para obtenção de informações sobre tamanho de partículas e também o estado de aglomeração. As figuras Figura 4.1 e Figura 4.2 mostram que ambos possuem elevado grau de aglomeração.

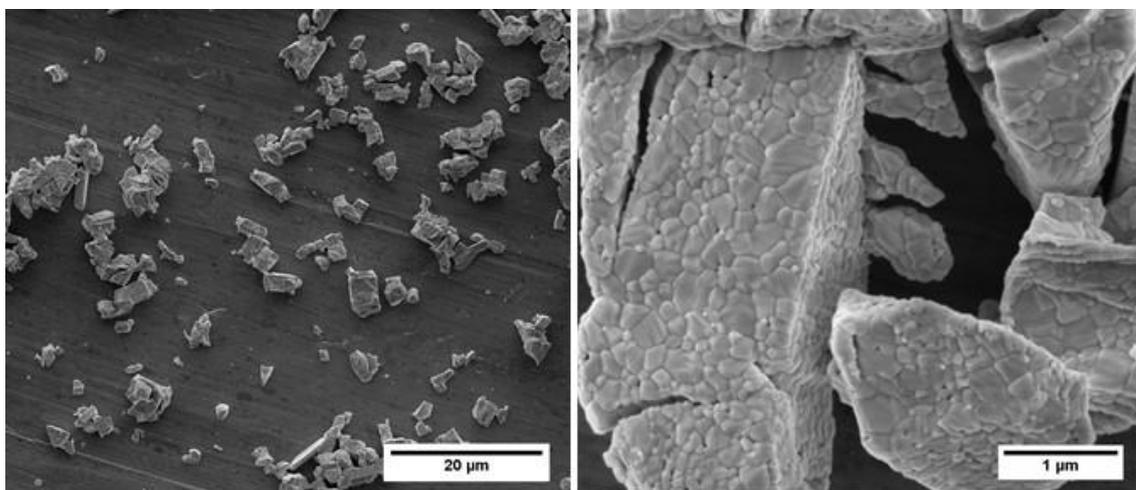


Figura 4.1 - Microscopia eletrônica de varredura de CeO_2 .

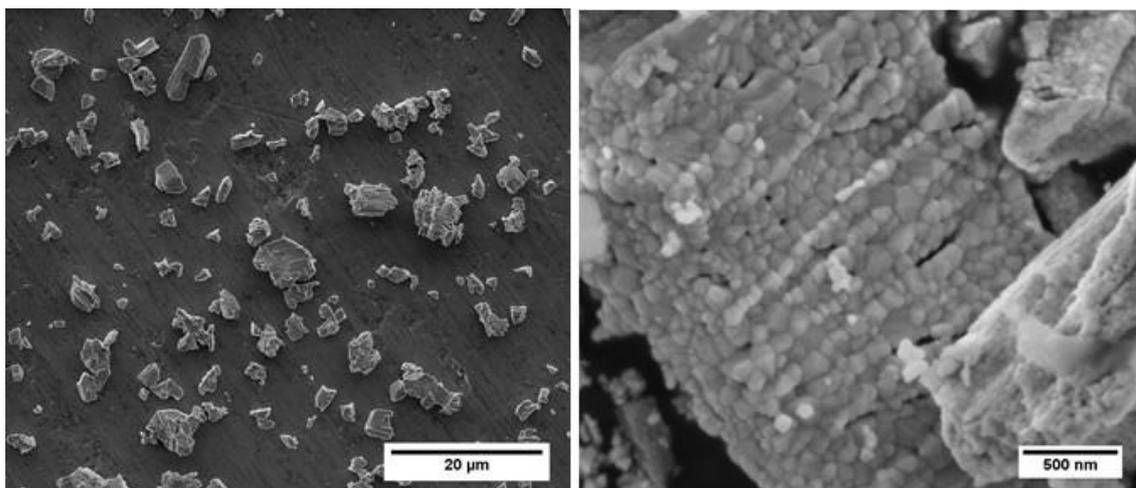


Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura de Y_2O_3 .

As características dos pós de um sistema cerâmico dependem do método de síntese que, por sua vez, influenciam no desenvolvimento da microestrutura

final. O tamanho de partícula, o formato e o grau de aglomeração das partículas são importantes na etapa de compactação dos pós. Durante a sinterização, o tamanho de partícula e o grau de homogeneidade da mistura dos reagentes tem maior efeito, visto que a reatividade de pós é benéfica para obtenção de corpos com alta densidade em menores temperaturas de sinterização [38,85,96].

De modo geral, a reação no estado sólido para a formação de estruturas complexas como a perovskita está associada a altas temperaturas, além de apresentar baixa homogeneidade química e tamanhos de partícula grosseiros com ampla distribuição granulométrica [86,87]. A literatura diverge quanto a temperatura e tempo de calcinação em cerâmicas baseadas em BaCeO_3 obtidas por mistura de óxidos. Medvedev e seus colaboradores [58], em um trabalho de revisão da literatura, citam trabalhos nos quais a temperatura de calcinação para obtenção da estrutura perovskita varia entre 900 e 1500°C e o tempo de calcinação de 2 a 24 horas. A escolha da temperatura de 1100°C com o tempo de 1,5 horas para este trabalho baseou-se em trabalhos anteriores do grupo que mostraram que nestas condições a fase perovskita já se forma [121,122].

4.1.1 Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório

A preparação da mistura em moinho vibratório teve como propósito obter uma mistura homogênea dos reagentes e a redução do tamanho de partícula através da moagem. Dois parâmetros de moagem foram avaliados: o tempo de moagem e a relação em massa entre o meio de moagem e o material a ser moído, conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos item 3.1.1. Para todas as combinações de tempo de moagem e relação meio de moagem/material, os pós sofreram duas calcinações sucessivas a 1100°C por 1,5 horas intercaladas por moagem, como também descrito em Materiais e Métodos no item 3.1.

A influência do tempo na redução do tamanho de partículas, mantendo a relação meio de moagem/material 5:1, foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. As figuras Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5 mostram imagens dos pós após as calcinações sucessivas e após moagem em tempos

de 4, 8 e 24 horas, respectivamente. O aumento do tempo de moagem favoreceu a redução do tamanho de partícula, e ainda a quebra de agregados.

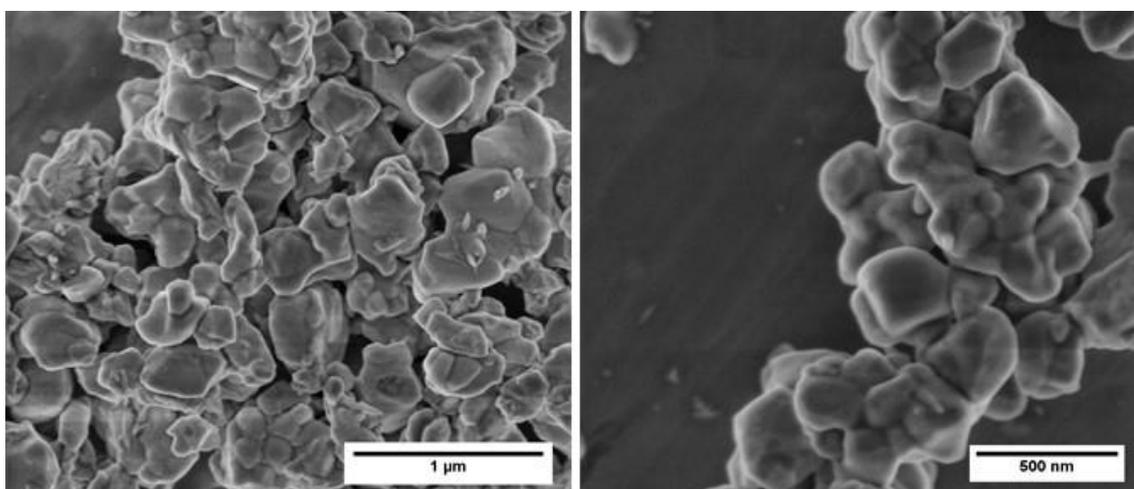


Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 4 horas com meio de moagem/material 5:1.

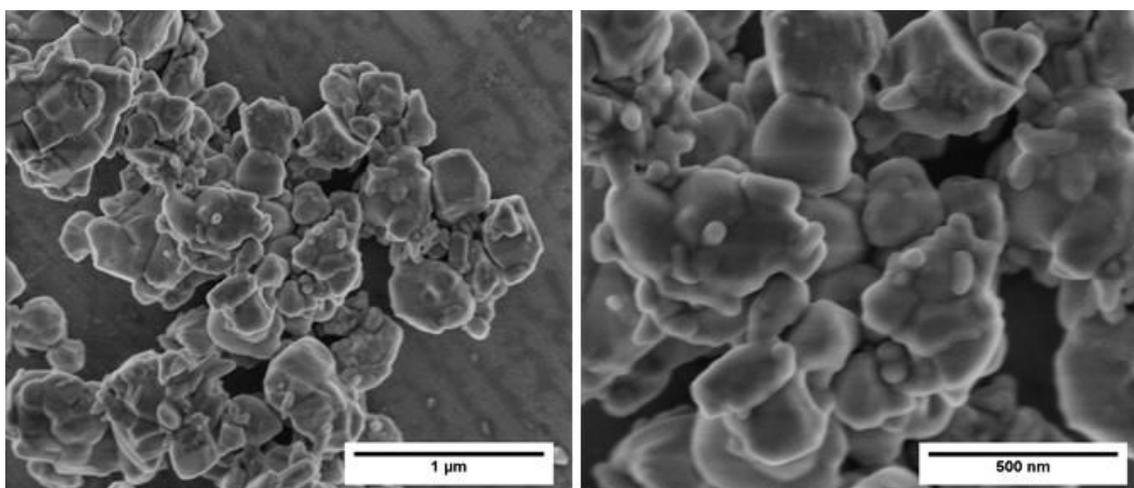


Figura 4.4 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 8 horas com meio de moagem/material 5:1.

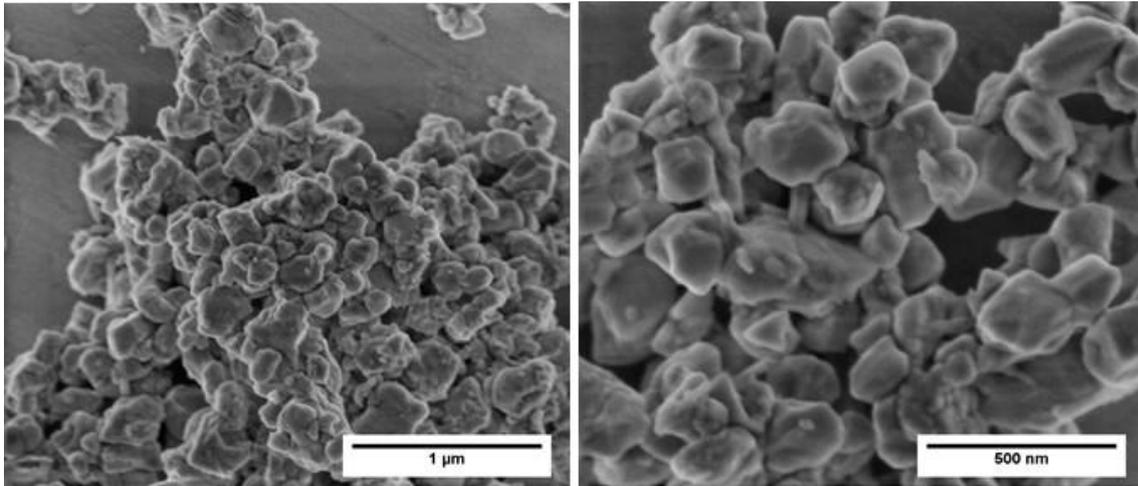


Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1.

As figuras Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8 mostram os histogramas obtidos a partir do tamanho de partículas medidos pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós calcinados e moídos com meio de moagem/material 5:1 em 4, 8 e 24 horas, respectivamente. Para todos os histogramas, uma curva de distribuição granulométrica monomodal foi obtida e o aumento do tempo de moagem proporcionou um estreitamento na distribuição.

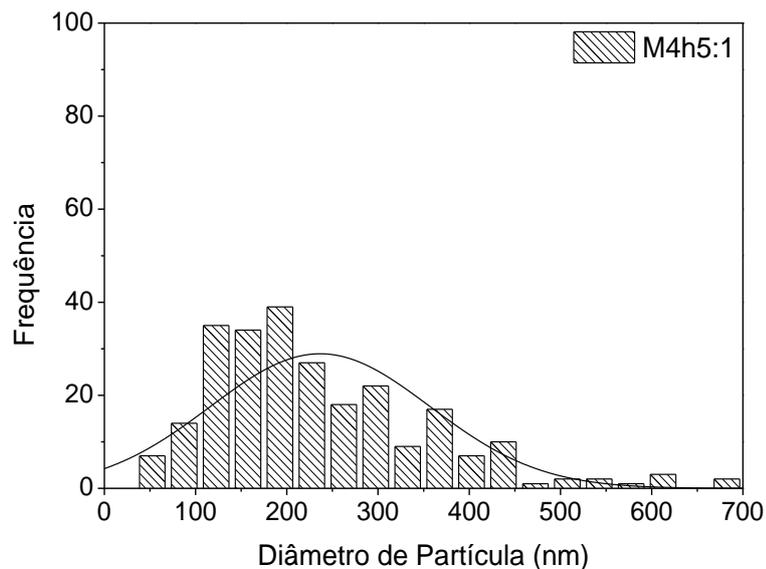


Figura 4.6 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 4 horas com meio de moagem/material 5:1.

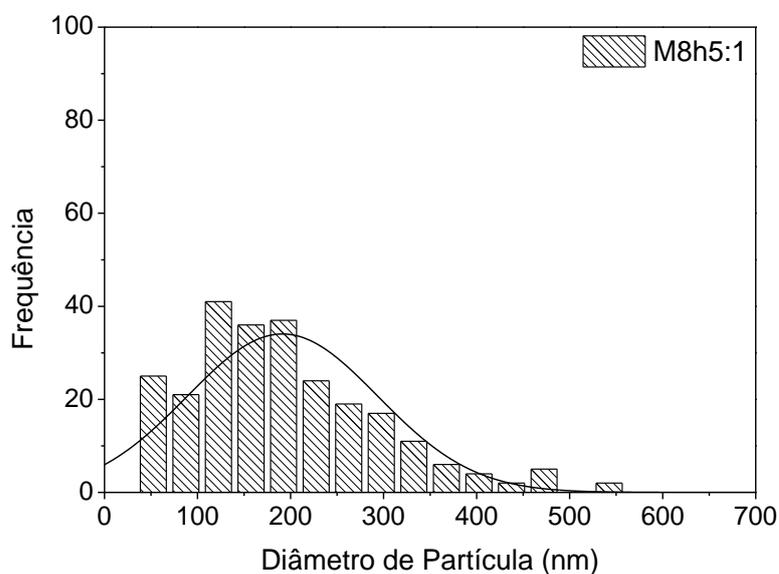


Figura 4.7 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 8 horas com meio de moagem/material 5:1.

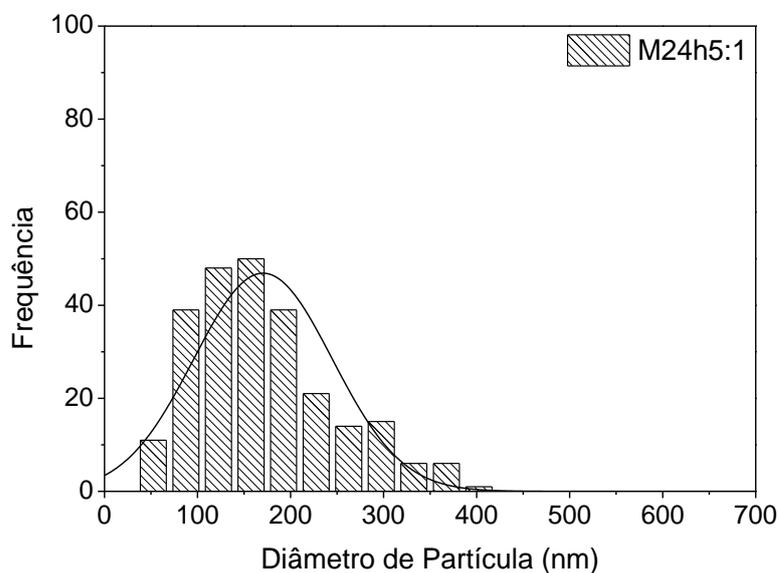


Figura 4.8 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 24 horas com meio de moagem/material 5:1.

A Figura 4.9 mostra uma comparação entre os tamanhos médio de partícula, onde a redução do tamanho médio foi maior em 24 horas de moagem, reduzindo em 28% com o aumento de 4 para 24 horas.

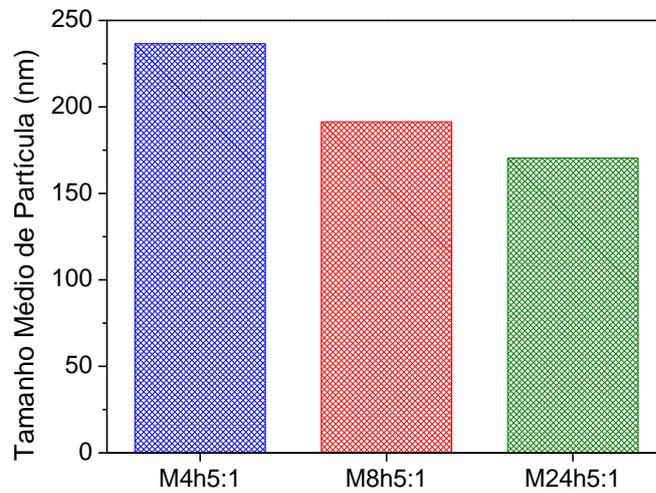


Figura 4.9 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula em função do tempo de moagem dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 5:1.

A redução no tamanho de partícula obtida pelo aumento do tempo de moagem não afetou a densidade a verde dos pós compactados isostaticamente a 200 MPa, uma vez que a distribuição granulométrica tem maior impacto na compactação. A Figura 4.10 mostra os valores de densidade a verde dos compactados.

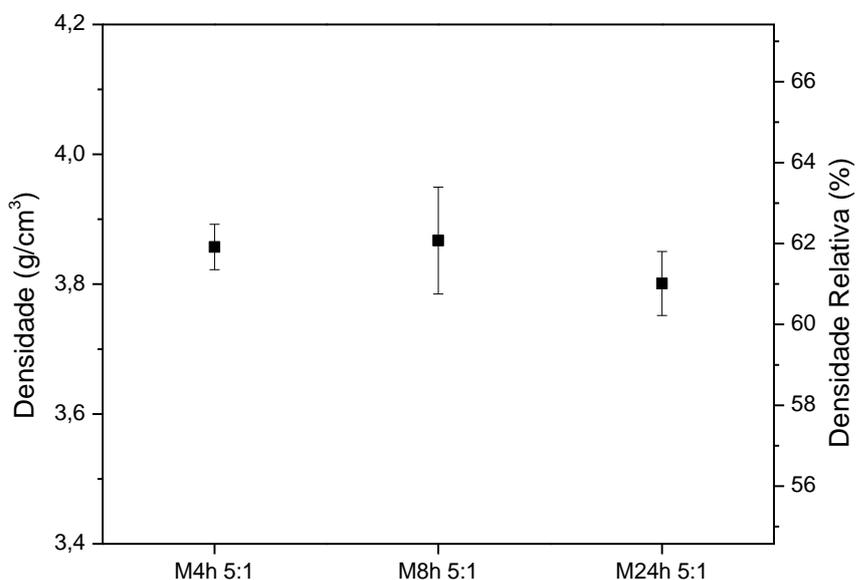


Figura 4.10 - Densidade a verde dos pós compactados calcinados a 1100°C por 1,5h e moídos com meio de moagem/material 5:1 por 4, 8 e 24 horas.

Os difratogramas dos pós após calcinações sucessivas a 1100°C por 1,5h e após moagem com meio de moagem/material 5:1 em tempos de 4, 8 e 24 horas são mostrados na Figura 4.11. Como mostra a indexação do padrão ICSD 92274 do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, foi identificada apenas a fase perovskita da composição nominal, sem a presença de picos relacionados aos reagentes utilizados.

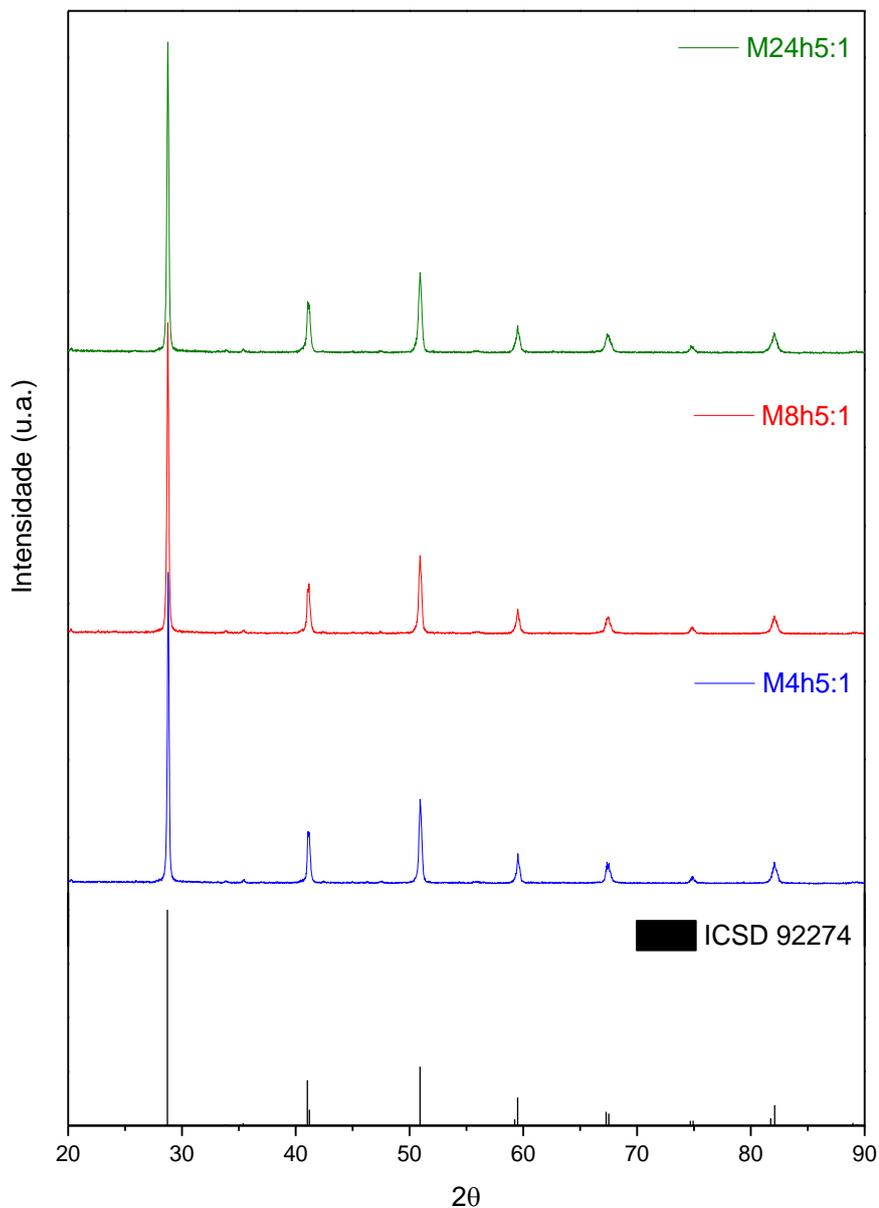


Figura 4.11 - Difractogramas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 5:1 em 4, 8 e 24 horas acompanhados do padrão ICSD 92274.

Além do tempo de moagem, o tamanho de partícula e a homogeneidade da mistura também são influenciados pela proporção em massa entre o meio de moagem e o pó a ser moído. Na literatura, as sínteses de condutores protônicos que utilizam moagem na mistura de óxidos não citam informações sobre a proporção do meio de moagem utilizado com o material a ser moído [64,79,123–127].

Aumentando a relação em massa do meio de moagem com o material a ser moído para 20:1, e variando o tempo de moagem, nos mesmos tempos utilizados anteriormente (4, 8 e 24 horas), foi analisado o tamanho das partículas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens das figuras Figura 4.12, Figura 4.13 e Figura 4.14 mostram que o aumento do tempo de moagem, com a condição de meio de moagem/material 20:1, também favoreceu a redução do tamanho das partículas e a quebra dos agregados.

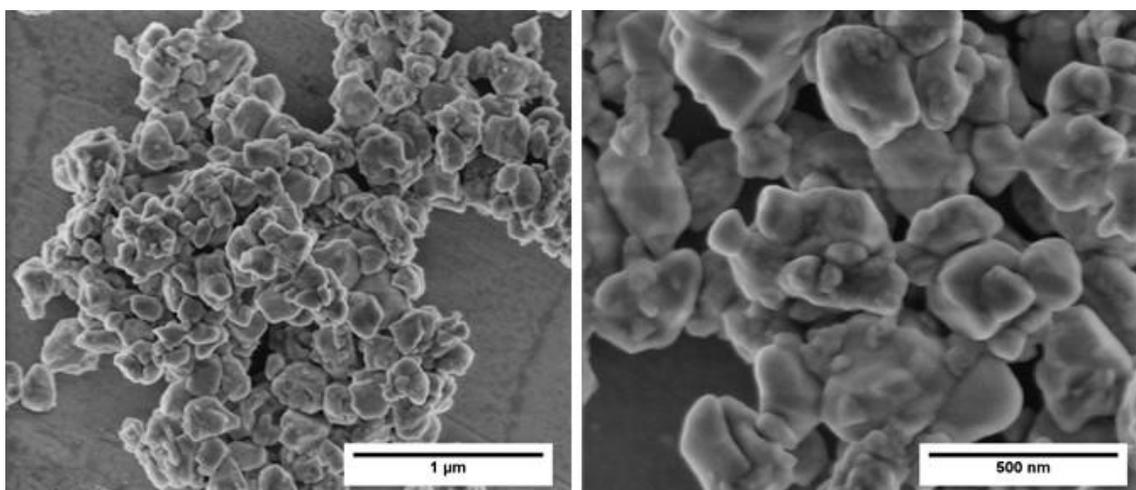


Figura 4.12 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 4 horas com meio de moagem/material 20:1.

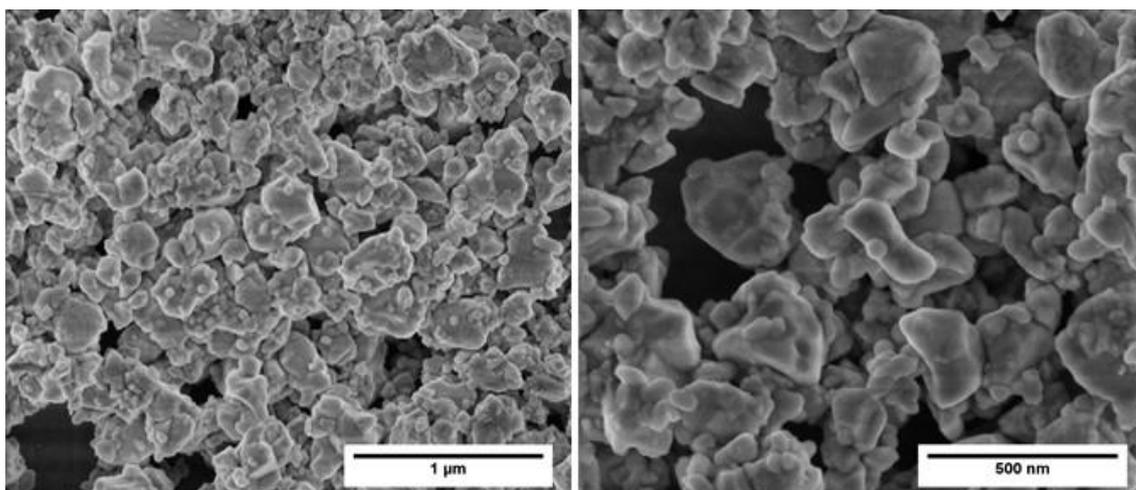


Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1.

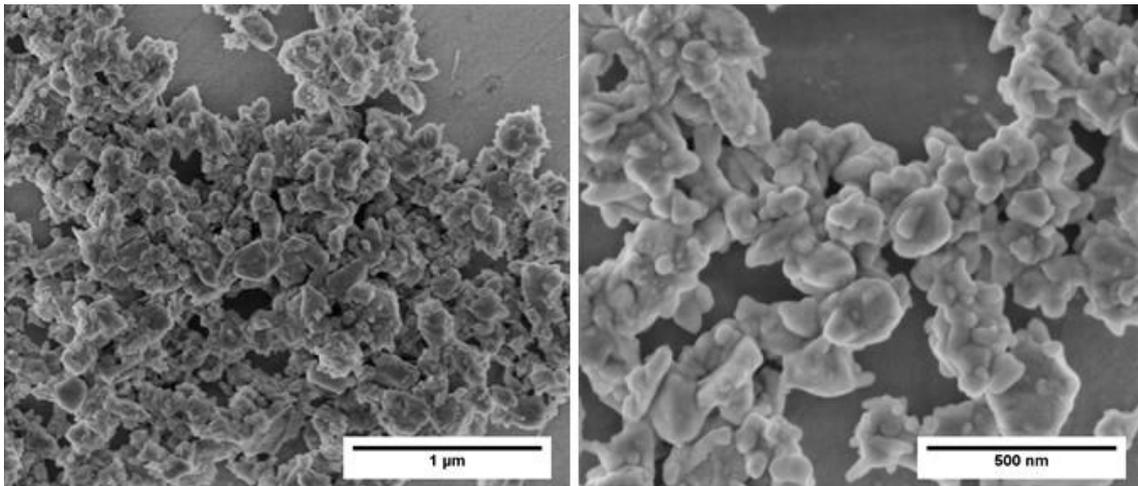


Figura 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados após moagem de 24 horas com meio de moagem/material 20:1.

As figuras Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17 mostram os histogramas com os valores de tamanho de partícula obtidos, bem como a distribuição granulométrica. Similarmente à moagem com meio de moagem/material 5:1, as curvas formadas apresentam uma distribuição granulométrica unimodal com estreitamento da distribuição com o aumento do tempo de moagem.

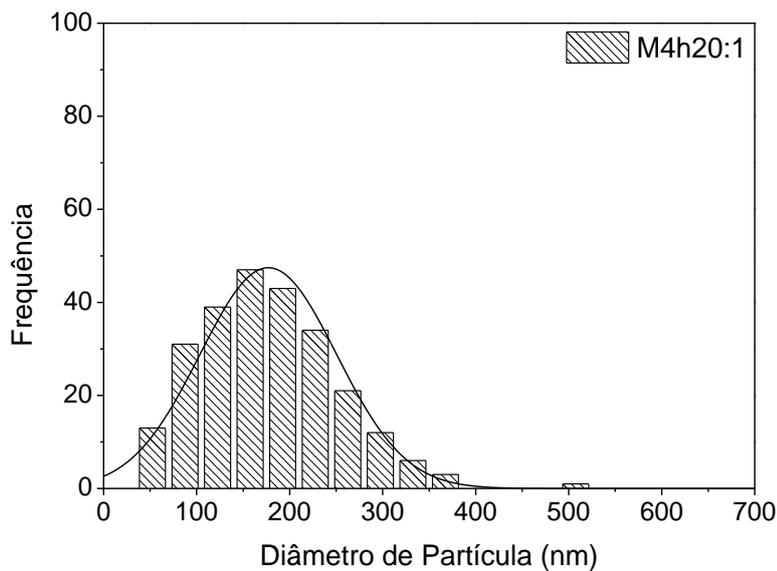


Figura 4.15 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 4 horas com meio de moagem/material 20:1.

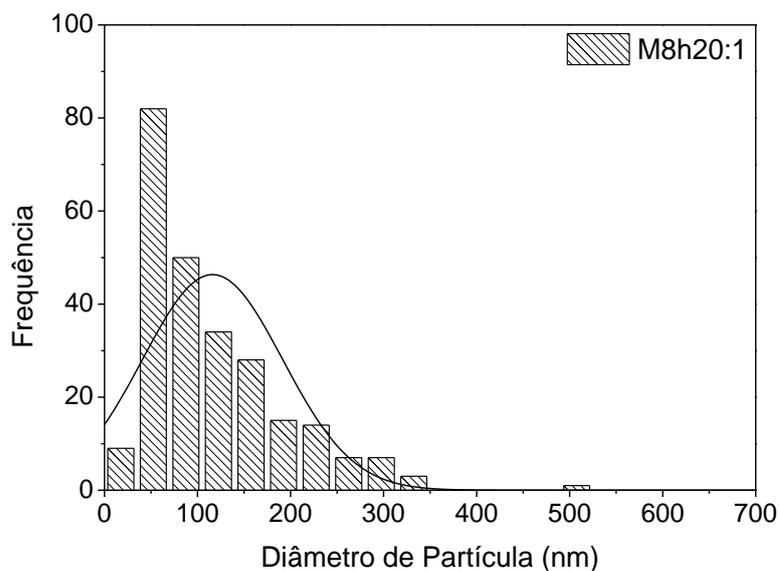


Figura 4.16 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 8 horas com meio de moagem/material 20:1.

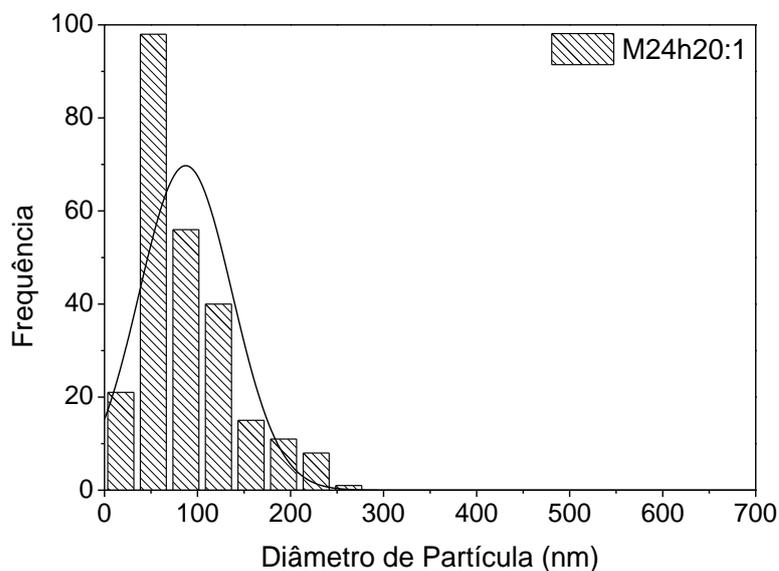


Figura 4.17 - Histograma e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído por 24 horas com meio de moagem/material 20:1.

O gráfico da Figura 4.18 mostra o tamanho médio de partícula, onde o menor tamanho médio de partícula, inferior a 100nm, foi para moagem de 24 horas, com uma redução de 51% com o aumento de 4 para 24 horas.

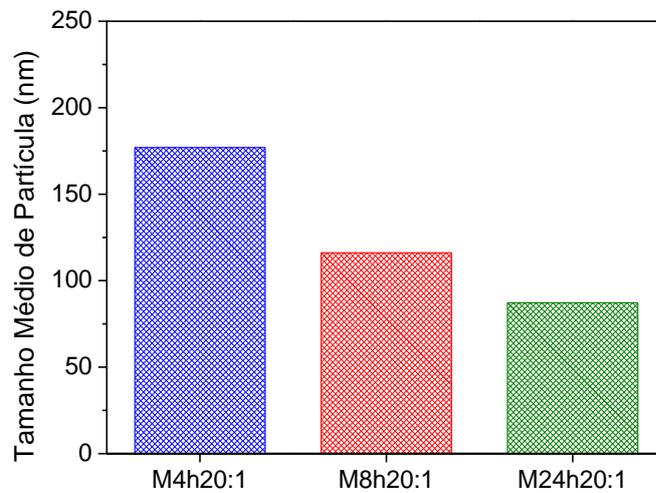


Figura 4.18 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula em função do tempo de moagem dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 20:1.

As densidades dos compactados verdes de todos os pós foram maiores que 60% da densidade teórica, como mostra a Figura 4.19, não sendo, portanto, uma variável na análise do desenvolvimento microestrutural. A Figura 4.20 mostra uma imagem de MEV do compacto a verde do pó obtido por moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1 onde pode-se observar excelente homogeneidade.

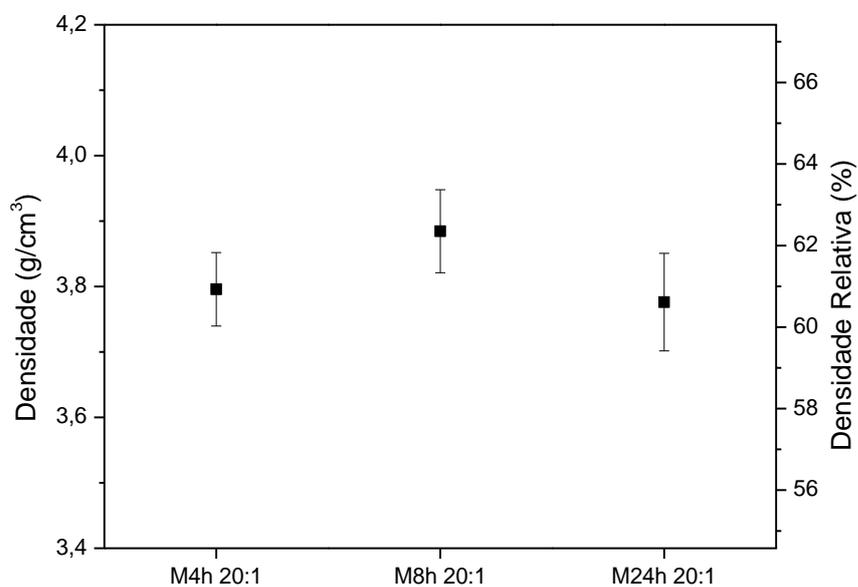


Figura 4.19 - Densidade a verde dos pós compactados calcinados a 1100°C por 1,5h e moídos com meio de moagem/material 20:1 por 4, 8 e 24 horas.

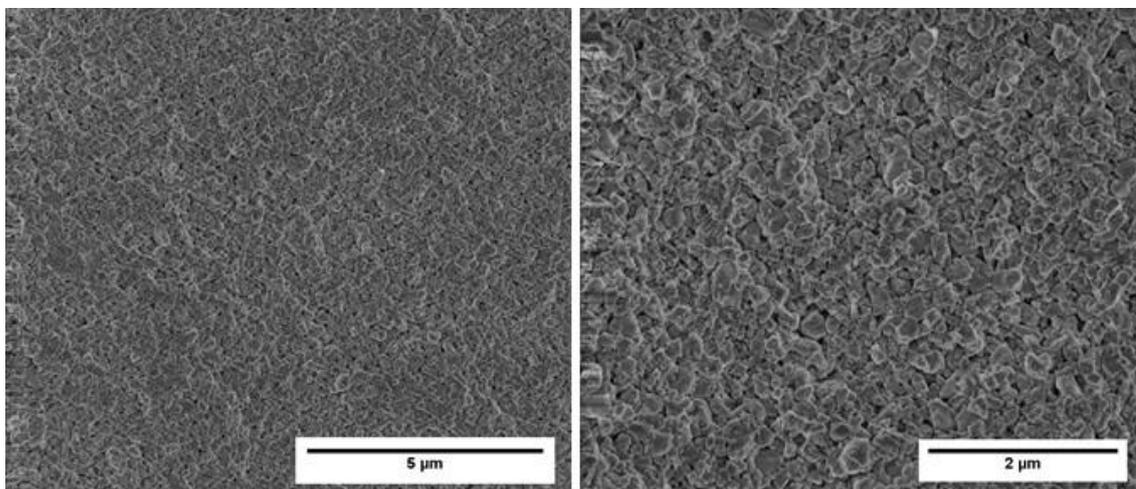


Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura do compacto a verde de pós de BCY obtidos por moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1.

Os difratogramas dos pós obtidos com meio de moagem/material 20:1 são mostrados na Figura 4.21. De acordo com o padrão ICSD 92274 do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, apenas a fase perovskita de interesse foi obtida.

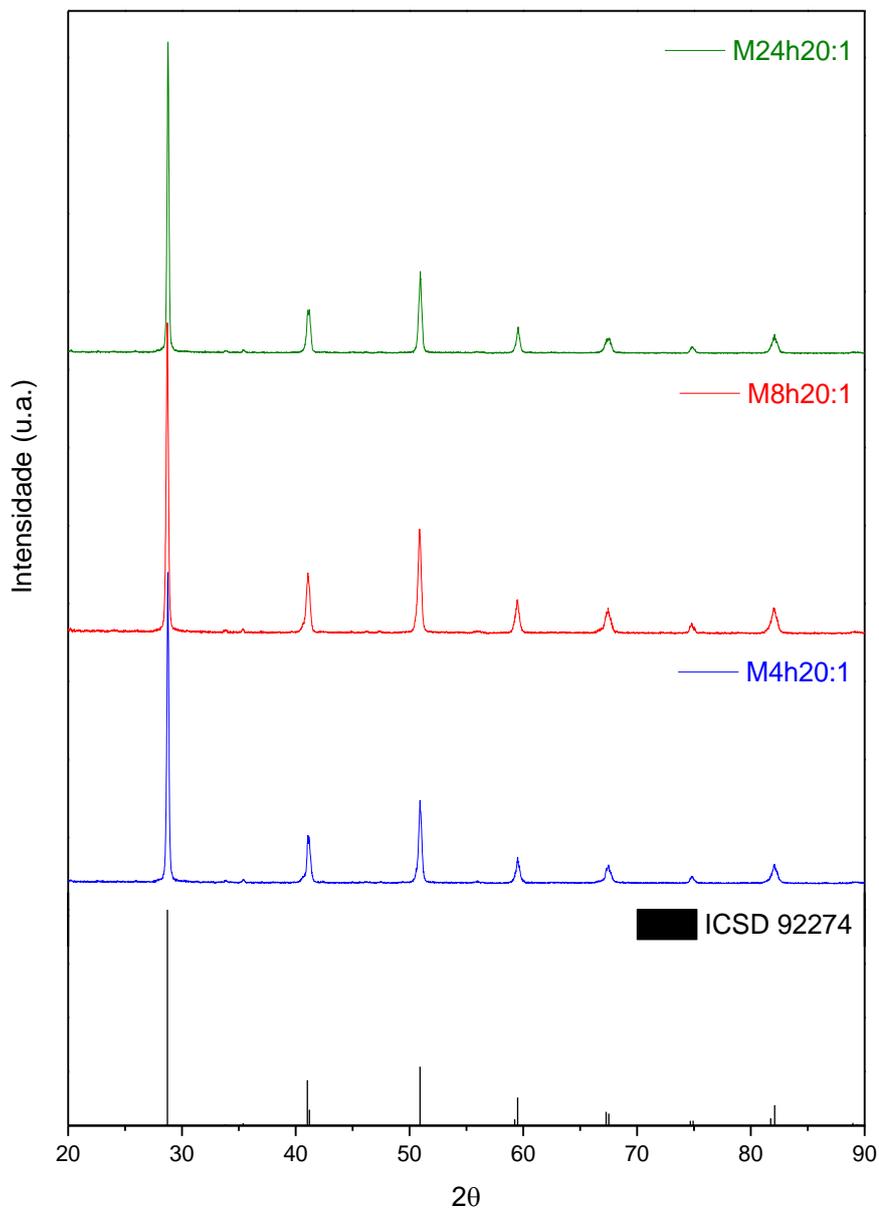


Figura 4.21 - Difractogramas dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h e moído com meio de moagem/material 20:1 em 4, 8 e 24 horas acompanhados do padrão ICSD 92274.

4.1.2 Mistura de Óxidos em Ultrassom

Considerando o estado de aglomeração do CeO_2 e Y_2O_3 , figuras Figura 4.1 e Figura 4.2, a preparação da mistura dos reagentes por ultrassom teve como propósito obter baixa homogeneidade e baixo grau de desaglomeração para

simular resultados da literatura que mostram que a sinterabilidade do BCY é baixa, mas cujos métodos de preparação da mistura/moagem dos reagentes é realizada de maneira não rigorosa, muitas vezes utilizando almofariz [83,84,128,129]. Quantidades estequiométricas dos reagentes, óxido de ítrio, óxido de cério e carbonato de bário, foram dispersos em álcool isopropílico por meio de sonicação por 1,5 horas com amplitude de 40%. As suspensões foram secas, os pós resultantes desaglomerados e calcinados a 1100°C por 1,5 horas visando a obtenção da fase perovskita. Repetiu-se o processo de sonicação e calcinação.

A análise por microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado por duas vezes, e desaglomerado em ultrassom detectou a presença de agregados densos e com microestrutura definida como mostra a Figura 4.22. Este resultado é interessante, pois mostra acentuada sinterabilidade da mistura em temperatura tão baixa quanto 1100°C, o que contradiz a literatura que classifica a composição em investigação como de baixa sinterabilidade [84,130–132]. Este aspecto será discutido mais adiante nesta tese.

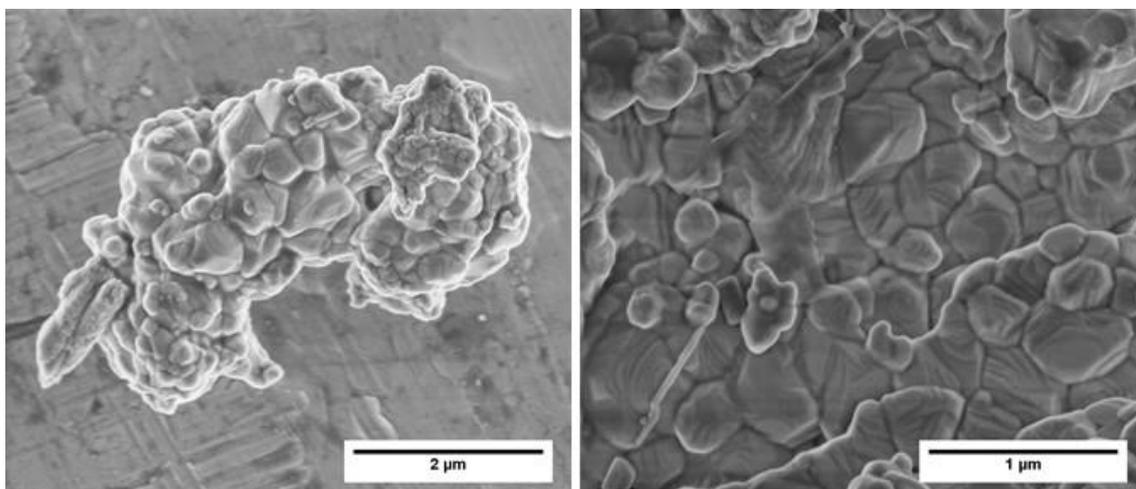


Figura 4.22 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós calcinados obtidos em ultrassom.

Usando as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi medido o tamanho dos grãos que compõem o agregado. A Figura 4.23 mostra o histograma dos valores obtidos formando uma curva de distribuição

granulométrica monomodal muito mais larga que as obtidas nos processos de moagem, com tamanho médio de grão de 260nm.

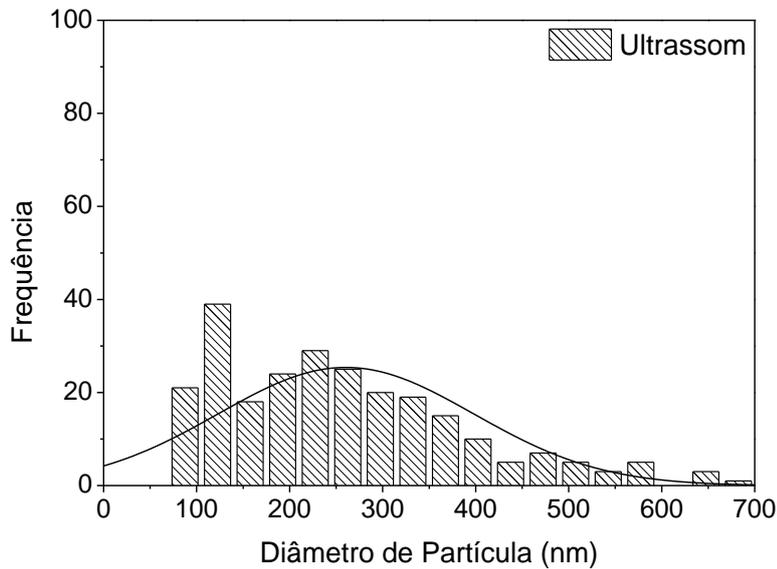


Figura 4.23 - Histograma e distribuição dos tamanhos de grão dos agregados dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h obtidos em ultrassom.

O pó fortemente agregado foi compactado por prensagem isostática e os corpos de prova atingiram densidade a verde de $3,89\text{g/cm}^3$, correspondente a 62,44% da densidade teórica. A Figura 4.24 mostra o empacotamento dos agregados.

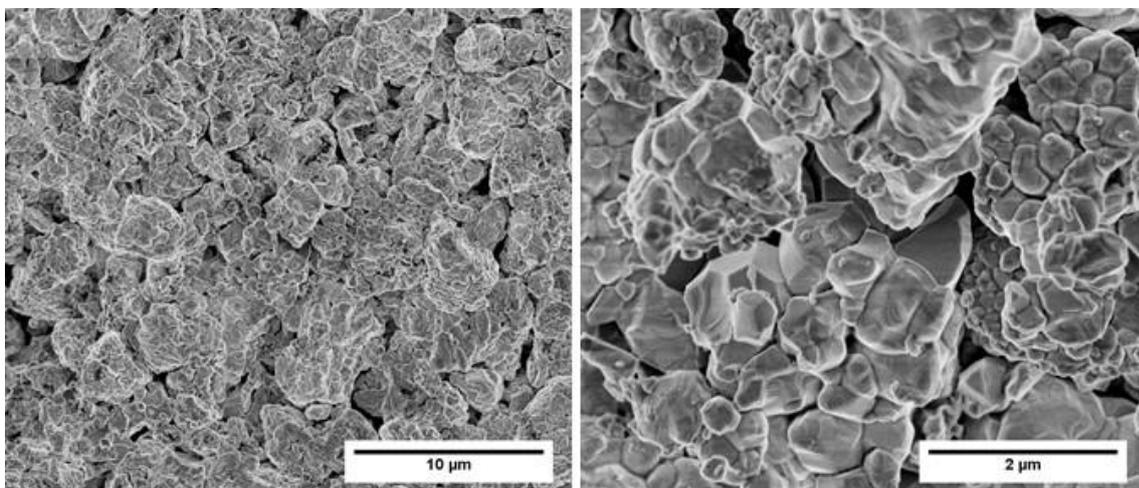


Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura do compacto verde de agregados do pó calcinado a 1100°C por 1,5h obtido em ultrassom.

A Figura 4.25 mostra a difração de raios X do pó preparado por ultrassom após a última etapa de calcinação e também foi identificada apenas a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ ortorrômbica como ocorreu com os pós obtidos por moagem em moinho vibratório mostrados nas Figura 4.11 e Figura 4.21. O “split” do pico de difração em torno de 41° é devido à difração da radiação $K_{\alpha 2}$.

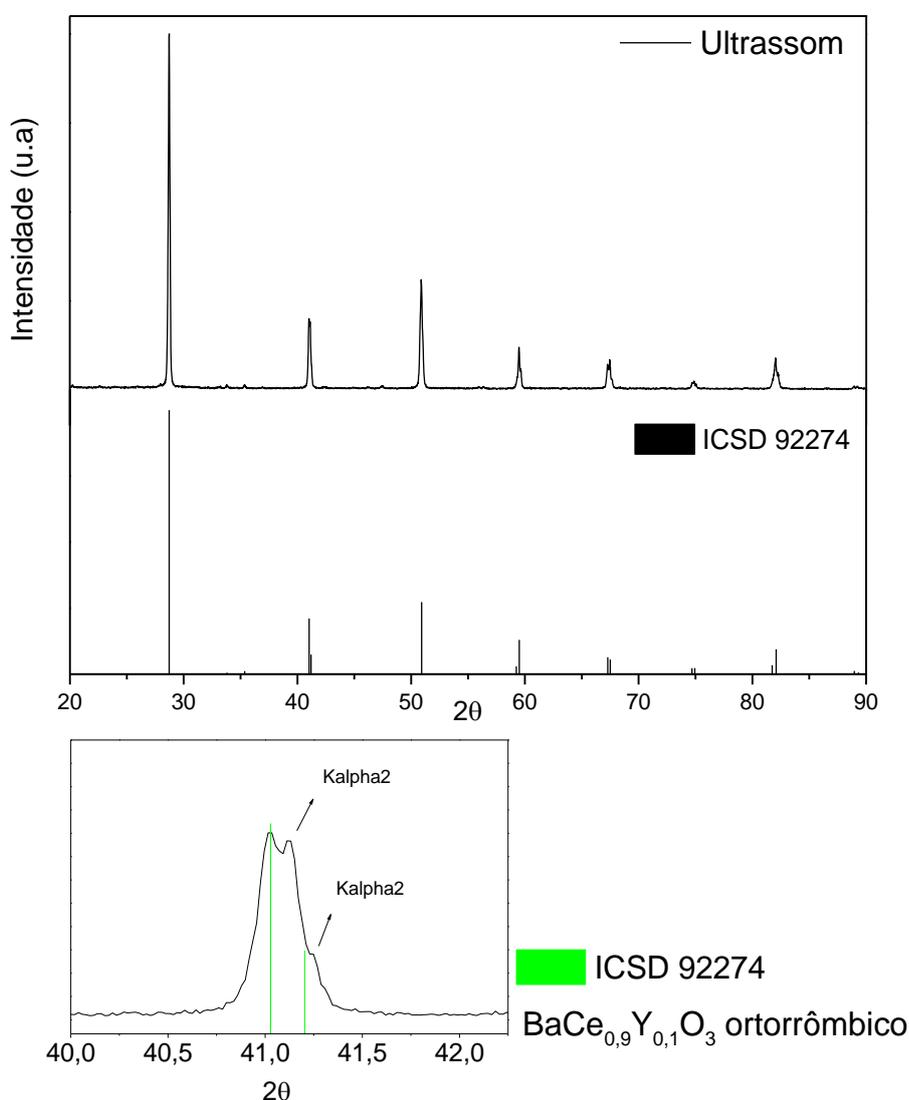


Figura 4.25 - Difratoograma do pó calcinado a 1100°C por 1,5h obtido em ultrassom acompanhado do padrão ICSD 92274 com ampliação de picos.

4.1.3 Resumo sobre Síntese e Caracterização dos Pós

As misturas preparadas em moinho vibratório se mostraram bastante reativas e a estrutura de interesse foi obtida para todas as condições de moagem mostrando que homogeneidade mínima necessária para favorecer a formação de solução sólida foi conseguida, mesmo para a menor relação meio de moagem/material e menor tempo de moagem. Contudo, o tamanho médio de partículas foi fortemente dependente tanto da relação meio de moagem/material como do tempo de moagem. A condição meio de moagem/material 20:1 e 24 horas de moagem forneceu uma distribuição de tamanho de partículas estreita com todas as partículas inferiores a 250nm e tamanho médio de 87nm.

A mistura preparada em ultrassom também apresentou apenas a estrutura perovskita de interesse, porém forneceu pó fortemente agregado, sendo este denso e com microestrutura própria, isto é, grão e contorno de grão muito bem definidos e com tamanho médio dos grãos formadores dos agregados de 260 μ m.

A Figura 4.26 compara o tamanho médio de partícula obtido para as diferentes condições de obtenção de pós de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$.

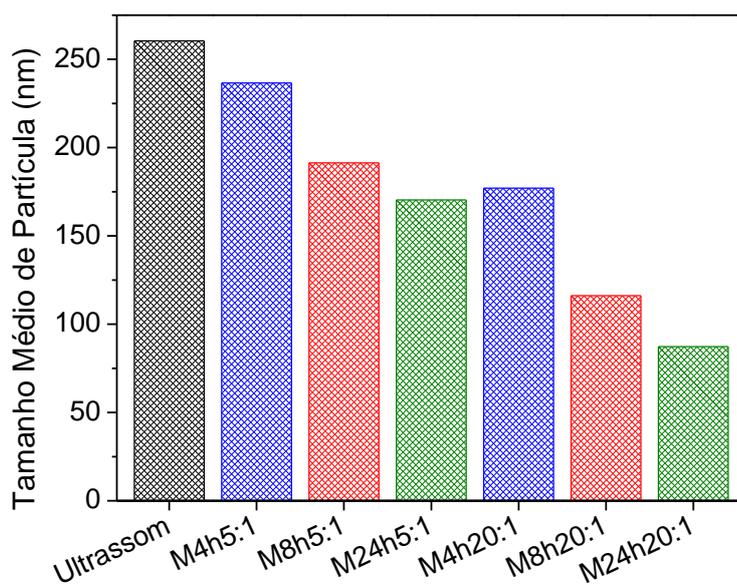


Figura 4.26 - Gráfico comparativo entre os tamanhos médio de partícula dos pós calcinados a 1100°C por 1,5h em diferentes métodos de preparação.

A Figura 4.27 compara os valores de densidade a verde obtidos para os pós compactados sendo que todos os pós apresentaram excelente empacotamento com a densidade do corpo verde maior que 60% da densidade teórica. Contudo, a qualidade do empacotamento dos pós obtidos por moagem no moinho vibratório foi muito mais homogêneo como mostram as figuras Figura 4.20 e Figura 4.24.

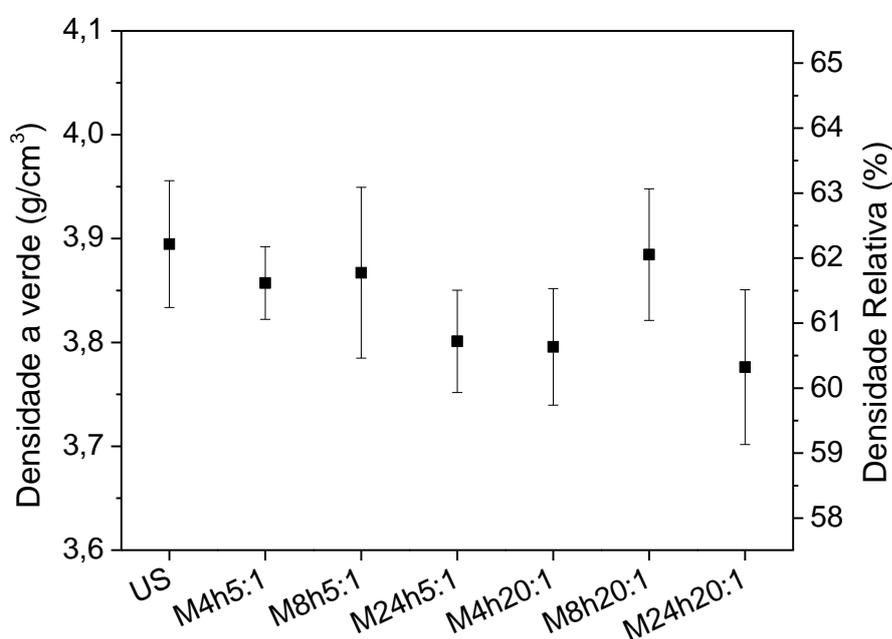


Figura 4.27 - Densidade a verde dos pós de BCY compactados obtidos por mistura de óxidos por diferentes métodos de mistura.

4.2 SINTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS

Os pós calcinados e conformados por prensagem uniaxial com 100 MPa seguido de prensagem isostática com 200 MPa foram então sinterizados. Nesta etapa o objetivo foi investigar a influência do método de preparação do pó na sinterabilidade da composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) e no desenvolvimento microestrutural. Nesse contexto, apenas a temperatura de sinterização foi

variada, mantendo-se fixo o patamar de 10 horas, assim como a taxa de aquecimento e o patamar de eliminação de ligantes.

4.2.1 Sinterização dos pós obtidos por Mistura de Óxidos em Ultrassom

Como já mencionado no item 4.1.2, este tipo de preparação de pó foi adotado para obter pós com baixo grau de mistura e desaglomeração na tentativa de reproduzir resultados da literatura sobre sinterabilidade. Um levantamento cuidadoso da literatura nos chamou a atenção sobre a possibilidade de que a baixa sinterabilidade do BCY poderia estar associada aos processamentos cerâmicos adotados e não devido à sua refratariedade.

A Figura 4.28 mostra a curva de densificação de compactados de BCY obtidos com a mistura preparada em ultrassom cuja microestrutura verde está mostrada na Figura 4.24. Observou-se um crescimento gradual da densidade com o aumento da temperatura atingindo apenas 91,4% da densidade teórica após sinterização a 1600°C. Do nosso ponto de vista, este resultado já era esperado devido a presença de agregados no pó, pois agregados promovem empacotamento a verde heterogêneo, dificultando a densificação [85,133]. Contudo, este resultado está em pleno acordo com a literatura [58,108,134,135] e que, por esta razão o BCY é classificado como de baixa sinterabilidade, necessitando de aditivos de sinterização para atingir densidade superior a 95% da densidade teórica em temperatura abaixo de 1400°C.

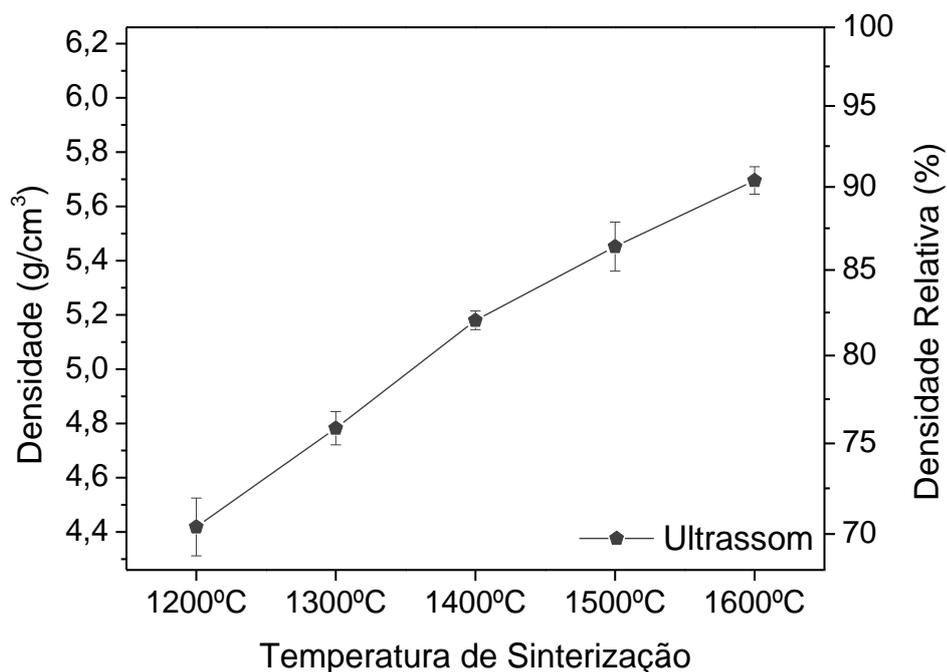


Figura 4.28 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para BCY obtido em ultrassom.

Na literatura não consta análise do desenvolvimento microestrutural do BCY. Na totalidade das publicações são apenas apresentadas imagens da microestrutura para determinadas temperaturas de sinterização mas não uma análise minimamente aprofundada.

A Figura 4.29 compara imagens de MEV de amostras sinterizadas a 1200, 1300, 1400 e 1600°C com patamar de 10 horas, onde foi observado uma redução gradativa dos macroporos com o aumento de temperatura. Acentuado crescimento de grão ocorreu na amostra sinterizada a 1600°C que resultou em poros esféricos intragranulares.

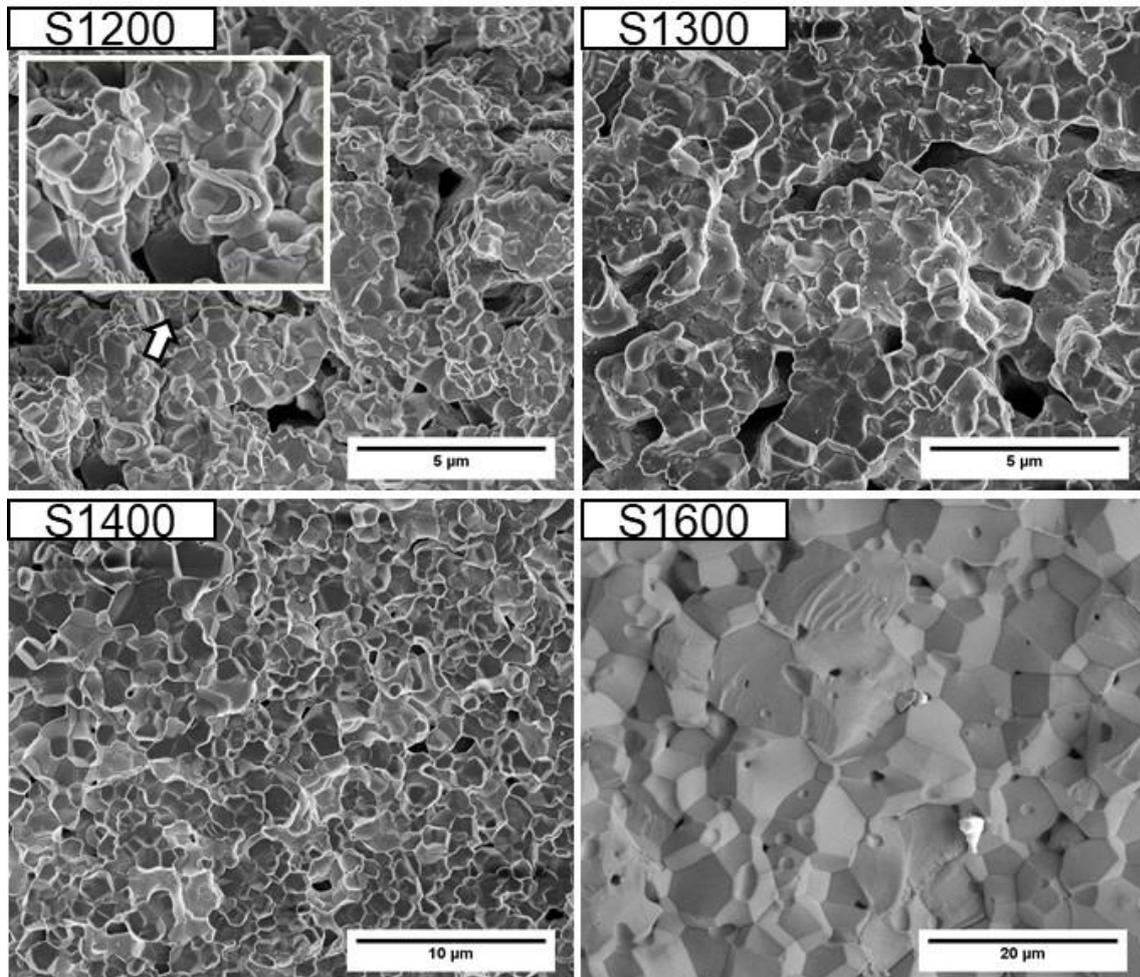


Figura 4.29 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1200, 1300, 1400 e 1600°C.

A Figura 4.30, em maior magnificação, mostra superfícies de fratura das amostras sinterizadas a 1300, 1500 e 1600°C. Foi observada fase secundária com morfologia esférica nas amostras sinterizadas a 1300 e 1500°C indicando que durante a sinterização ocorreu a formação de fase líquida já em quantidade significativa entre 1200 e 1300°C. Na amostra sinterizada a 1600°C não foi observada a fase secundária de morfologia esférica. Para verificar sua localização, ou não, em contorno de grão, esta amostra foi atacada termicamente a 1200°C por 15 minutos. A Figura 4.31 mostra a imagem de MEV obtida onde foi observada a fase em contorno de grão.

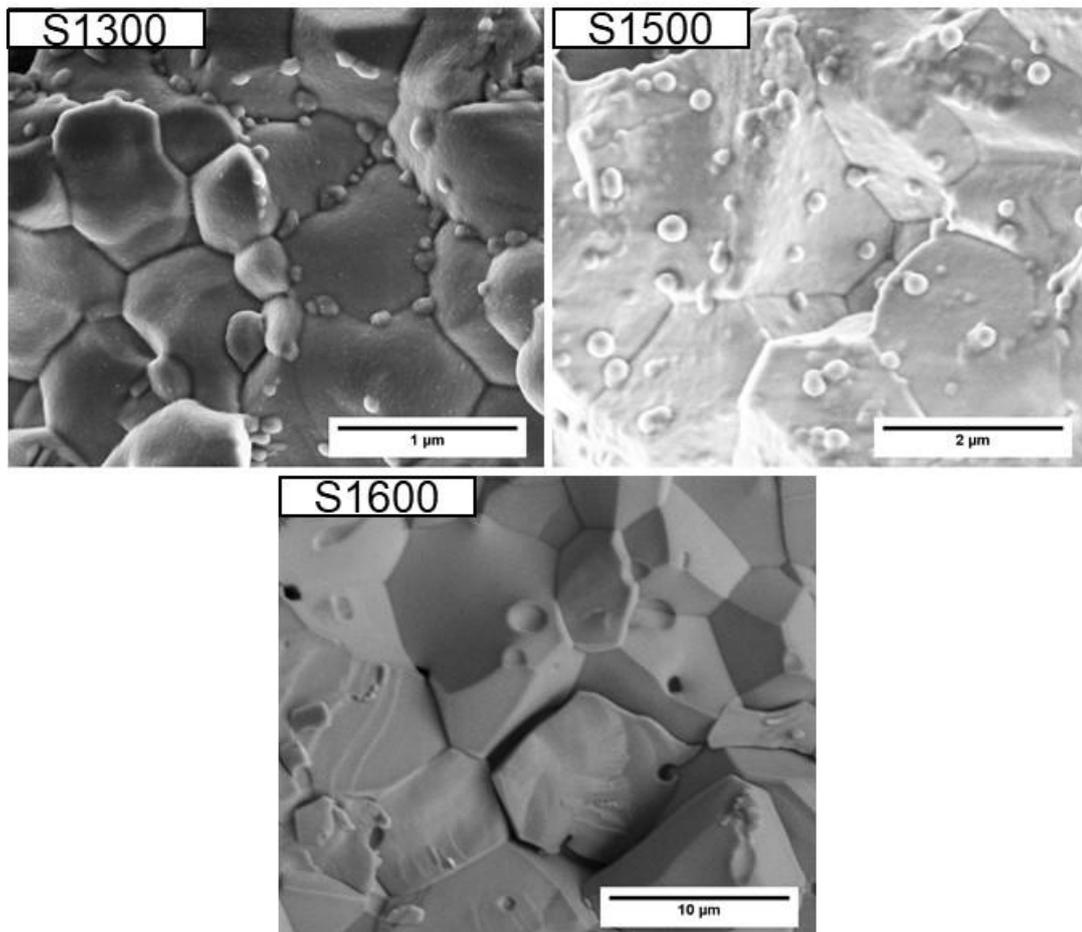


Figura 4.30 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1300, 1500 e 1600°C.

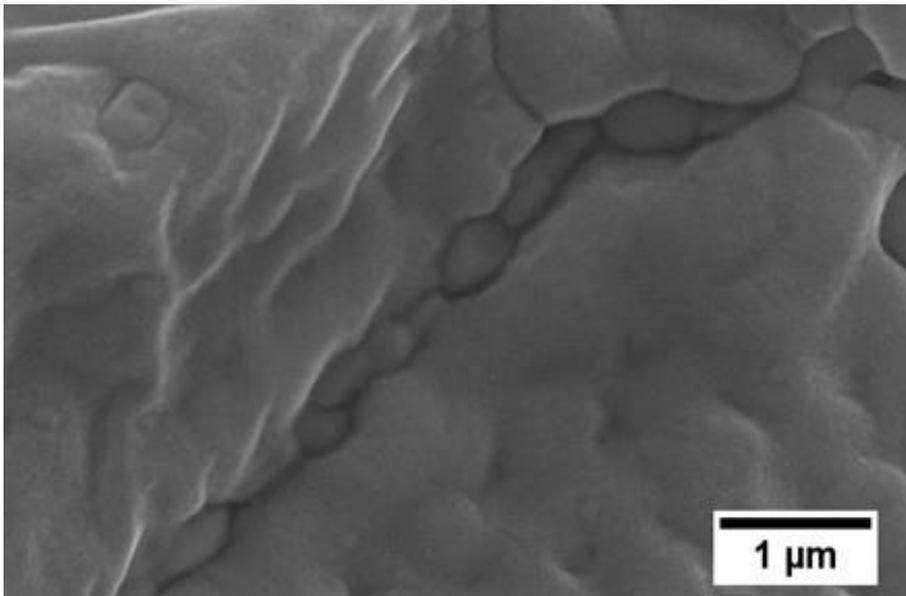


Figura 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.

Uma vez que o mapeamento por EDS em superfícies de fratura não é eficiente, para obter informações adicionais sobre a fase secundária a amostra sinterizada a 1600°C foi polida e atacada termicamente a 950°C por 15 minutos para revelar a fase secundária. A Figura 4.32 mostra o resultado do mapeamento por EDS onde não foi observado diferença dos elementos entre matriz e fase secundária. Este resultado é um indicativo que a fase secundária, que é a responsável pela fase líquida durante a sinterização, é intrínseca do sistema BCY.

Na busca de mais informações, a superfície polida da amostra sinterizada a 1600°C foi atacada termicamente a 1500°C por 5 minutos, isto é, 100°C abaixo da temperatura de sinterização, e analisada por EDS. A Figura 4.33 mostra o resultado obtido, onde foi observado que a fase secundária ficou deficiente em Ba e, por consequência, levemente rica em ítrio. Portanto, durante o ataque a 1500°C, onde a fase secundária estava na fase líquida, a perda de Ba por volatilização foi muito maior que a perda de Ba do grão da perovskita.

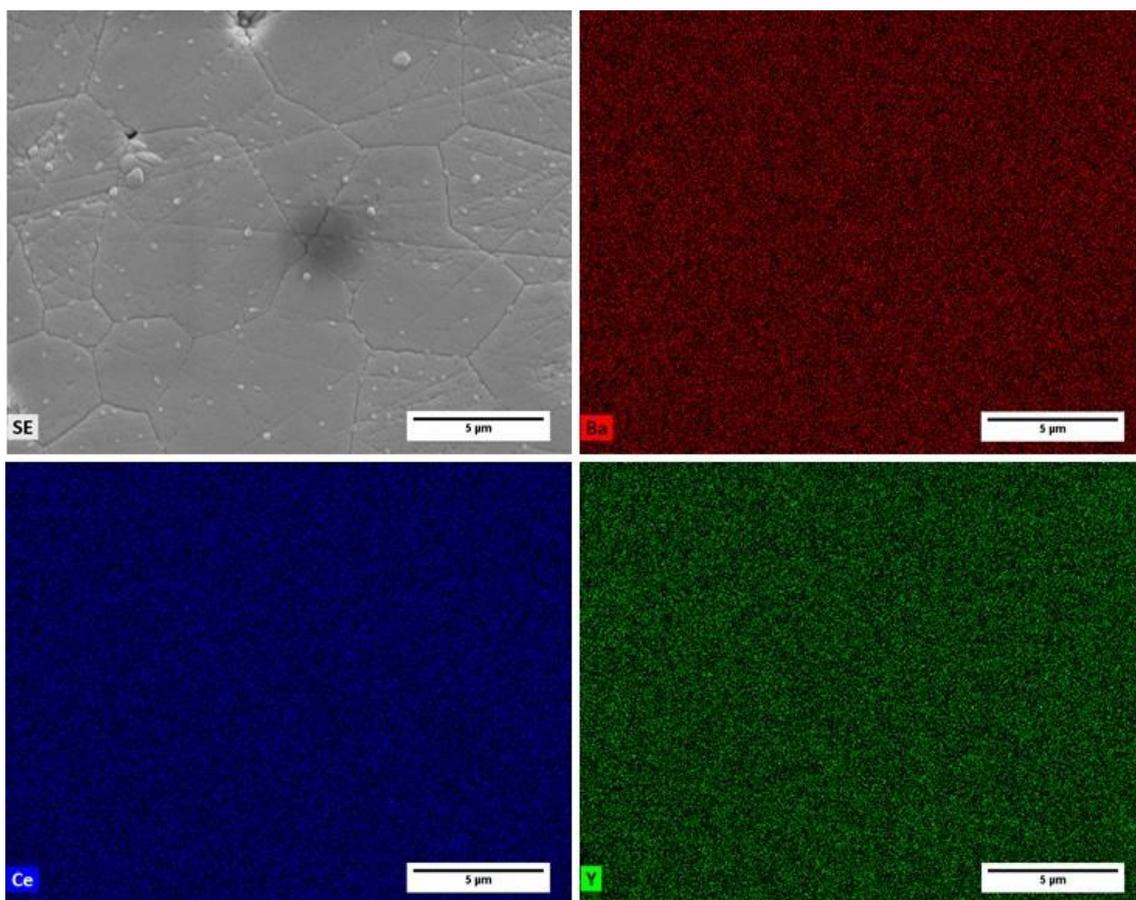


Figura 4.32 - Mapeamento químico por EDS da superfície polida e atacada termicamente (950°C por 15 min) de BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.

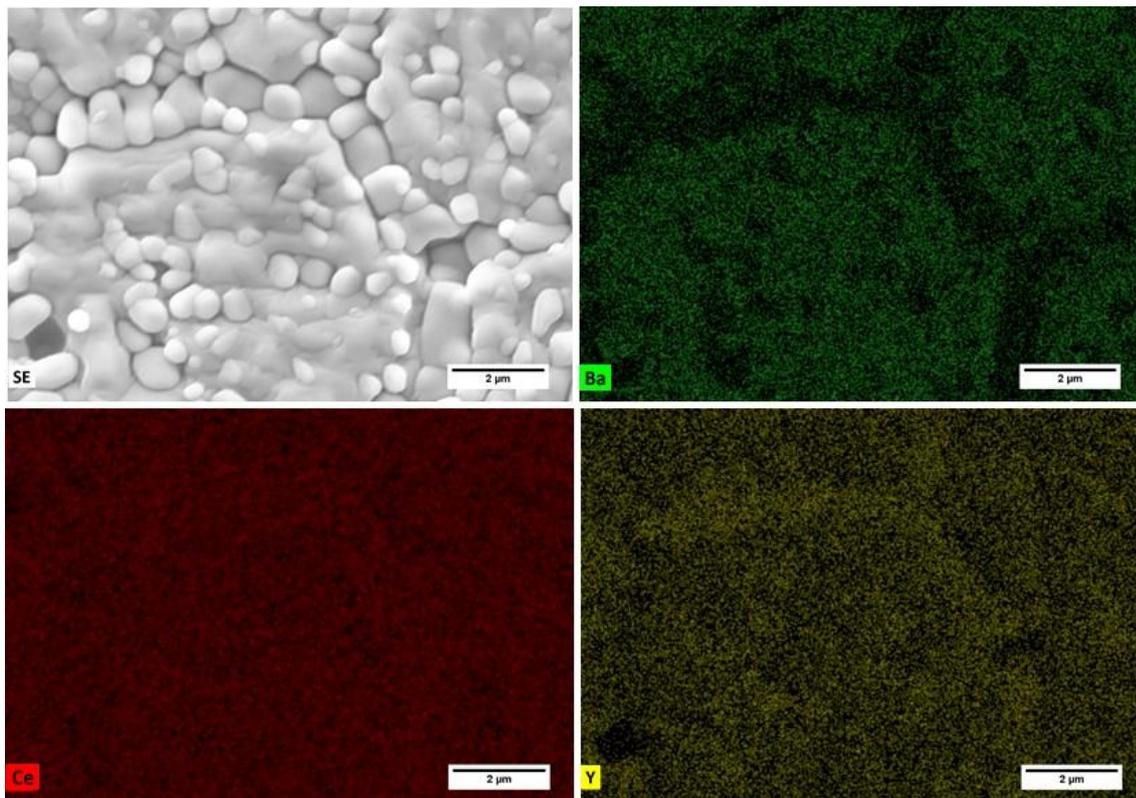


Figura 4.33 - Mapeamento químico por EDS da superfície polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C.

Portanto, durante a sinterização da composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ ocorre a formação de fase líquida em torno de 1200°C contendo Ba, Ce e Y, ainda não comentada na literatura, cuja distribuição na microestrutura altera em função da temperatura de sinterização. Após resfriamento, esta fase se mantém amorfa, visto que não foi detectada nos ensaios de difração de raios X, como mostra a Figura 4.34, da amostra sinterizada a 1600°C.

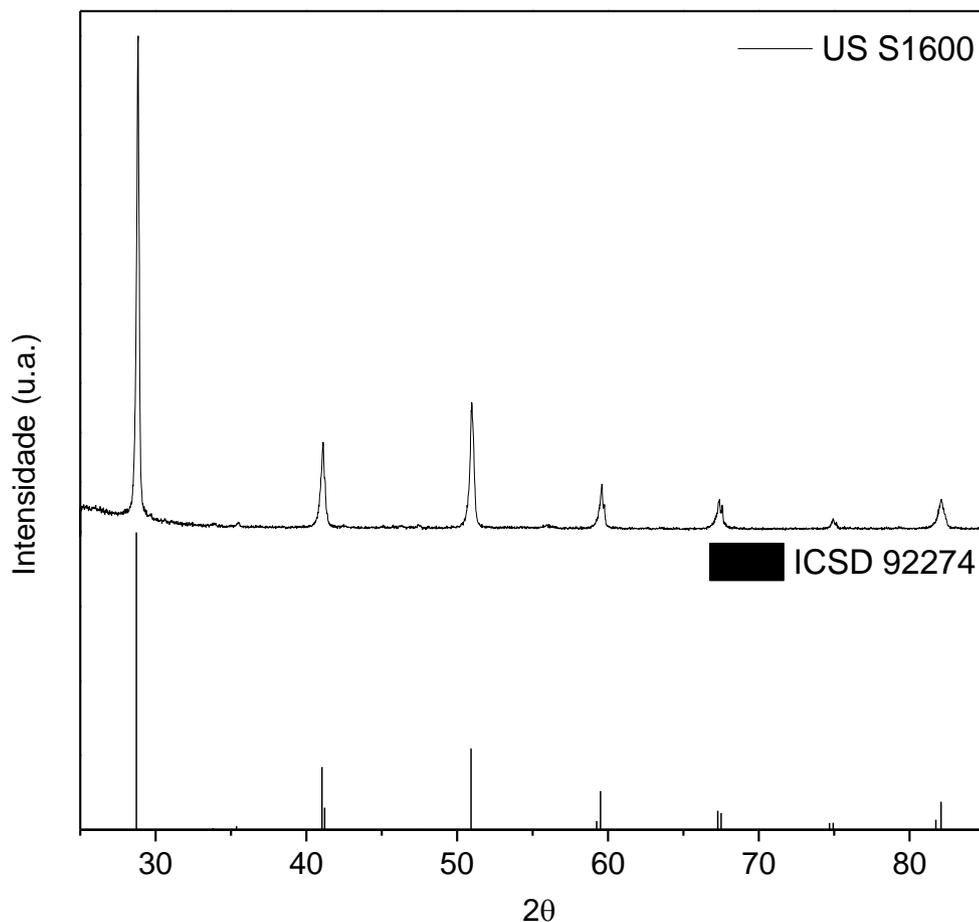


Figura 4.34 - Difratograma de raios X do BCY obtido em ultrassom sinterizado a 1600°C acompanhado do padrão ICSD 92274.

Uma busca detalhada na literatura mostra que a fase secundária está presente em microestruturas obtidas a partir de pós preparados por vários métodos [84,91,101,112,136] mas ela nunca foi associada com fase secundária, ou melhor, ela nunca recebeu a devida atenção. Isso pode ter ocorrido pelo fato da difração de raios X apresentar apenas a fase perovskita BCY e pouca atenção dada à análise da microestrutura. Aliás, não foi encontrado na literatura um estudo sobre o desenvolvimento microestrutural do BCY como foi feito nesta tese.

Os resultados apresentados neste item mostram com clareza que:

- a sinterabilidade do BCY é realmente baixa como menciona a literatura, porém é consequência do estado de aglomeração da mistura. Vários autores mostram que mesmo pós preparados por processo químico necessitam de

elevada temperatura de sinterização [74,92,104,137], fato este atribuído por nós ao elevado grau de aglomeração.

- durante a sinterização, em temperaturas entre 1200 e 1300°C, o sistema apresenta fase líquida, fato este não comentado na literatura apesar de microestruturas de vários autores contê-las [84,91,101,112,136].

Então, se o sistema apresenta fase líquida intrínseca por que na literatura não foram ainda apresentadas amostras densas em temperaturas inferiores a 1600°C? Na verdade, a literatura é rica em investigações sobre aditivos de sinterização para viabilizar a obtenção de amostras densas em temperaturas inferiores a 1600°C [108,113,114,135].

Encontrar a resposta para esta questão é o principal objetivo desta tese. Os resultados obtidos para atingir este objetivo serão apresentados e discutidos no próximo item.

4.2.2 Sinterização de compactados dos pós obtidos por Mistura de Óxidos em Moinho Vibratório

Os pós preparados por mistura de óxidos em moinho vibratório e com calcinações sucessivas cujas características foram apresentadas no item 4.1.1 foram compactados e sinterizados como descrito no capítulo 3 – Materiais e Métodos. O desenvolvimento microestrutural será discutido a seguir tendo como variáveis o tempo de moagem e a relação entre a massa de meios de moagem e a massa do material a ser moído.

4.2.2.1 Influência do Tempo de Moagem com a relação 5:1 (Massa do Meio de Moagem : Massa do Material a ser moído)

A Figura 4.35 mostra os valores de densidade em função da temperatura de sinterização para os pós preparados por mistura de óxidos em moinho vibratório utilizando a relação meio de moagem/material 5:1 em 4, 8 e 24 horas de moagem, sinterizados com taxa de aquecimento de 13°C/min e patamar de

10 horas. Comparando-se as curvas de densificação do pó preparado por ultrassom, Figura 4.28, observa-se acentuada diferença da sinterabilidade.

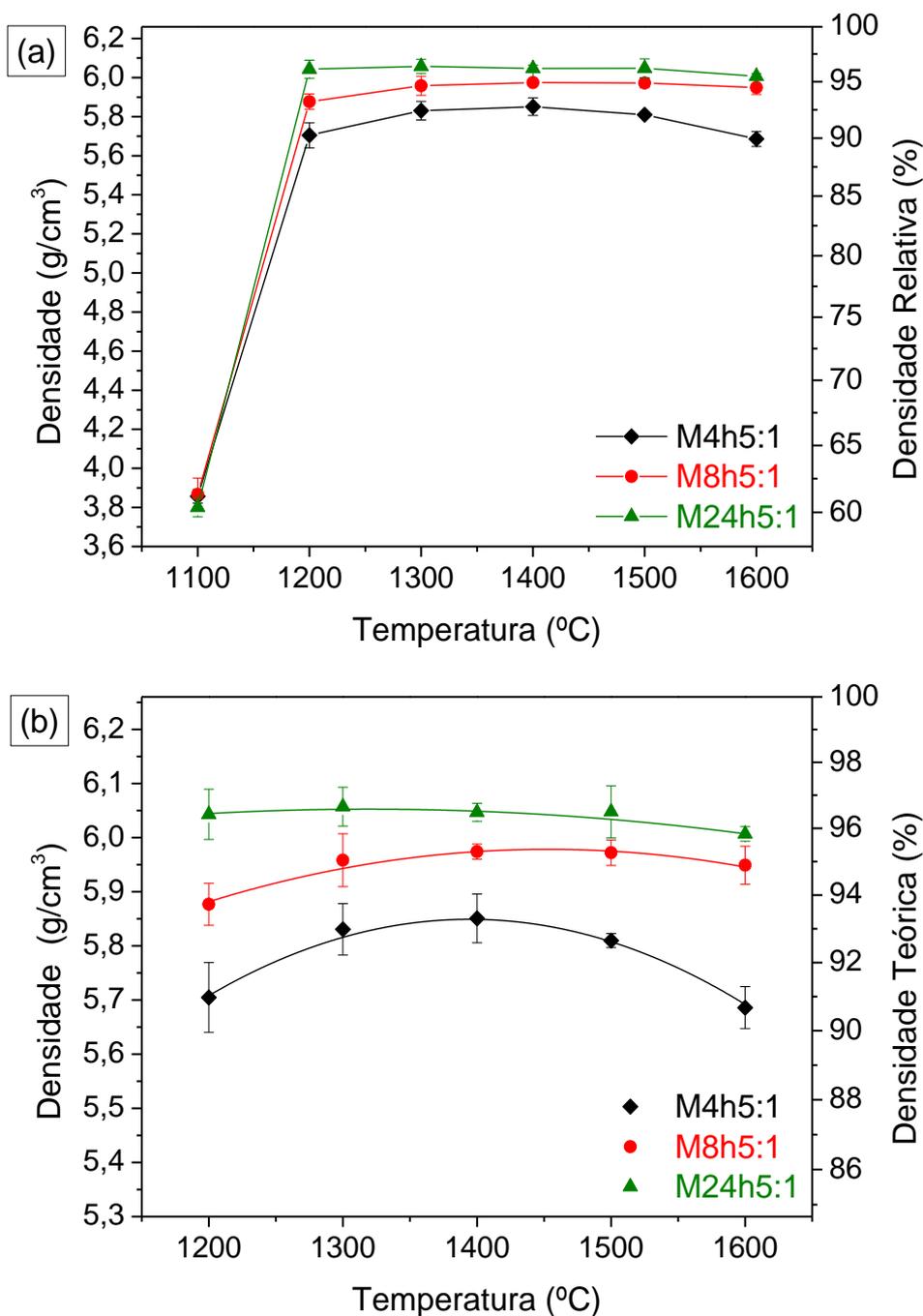


Figura 4.35 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY obtido em moagem com meio de moagem/material 5:1. Em (b) ampliação de (a) na faixa de temperatura 1200 a 1600°C.

No item 4.1.1 foi mostrado que na síntese dos pós, o aumento do tempo de moagem tornou a distribuição granulométrica significativamente mais estreita com aumento da fração granulométrica inferior a 200nm, ver figuras Figura 4.6 com o tamanho médio de partículas diminuindo de 236nm com 4 horas de moagem para 170nm com 24 horas de moagem. Essas características contribuíram para a densificação de 96,5% da densidade teórica em temperatura tão baixa quanto 1200°C para a condição de moagem por 24 horas, M24h5:1, enquanto que para a moagem de 4 horas, M4h5:1 a densificação foi de 91,0%. Além disso, o aumento no tempo de moagem alterou de forma significativa o comportamento das curvas de densificação. Amostras obtidas com 4 horas de moagem apresentaram crescimento gradativo entre 1200 e 1400°C nos valores de densidade seguido de uma queda em maiores temperaturas de sinterização, a partir de 1500°C. Porém não atingiram densidades maiores que 95% da densidade teórica. Para as amostras obtidas com 8 horas de moagem, houve uma pequena queda na densidade quando sinterizada a 1600°C enquanto que, amostras obtidas em 24 horas mantiveram os valores de densidade praticamente constantes, dentro do erro experimental, em todas as temperaturas de sinterização.

O expressivo aumento de densificação entre 1100 e 1200°C, para todos os tempo de moagem aponta para um mecanismo de sinterização via fase líquida enquanto que o comportamento das curvas da Figura 4.35 (b) acima de 1200°C aponta para fases líquidas de diferentes composições. A diminuição da densidade para temperaturas de sinterização superiores a 1400°C para amostras M4h5:1 sugere um processo de super queima com a presença de poros. A análise do desenvolvimento microestrutural deve ratificar essas suposições. Serão apresentados os resultados relativos aos extremos do tempo de moagem, isto é, 4 e 24 horas. Para o tempo de moagem de 8 horas o comportamento foi intermediário.

A Figura 4.36 mostra a superfície de fratura original, isto é, sem ataque, obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra BCY M4h5:1 sinterizada a 1200°C. A imagem mostra presença de uma fase secundária indicada por seta que, devido sua morfologia esférica, pode ser atribuída à

presença de fase líquida durante a sinterização. Comparando a Figura 4.36 com a Figura 4.29 observa-se o grande efeito da moagem no desenvolvimento microestrutural.

Nesta tese, o ataque térmico, tanto de superfície de fratura como de superfícies polidas, foi adotado como uma ferramenta não só para revelar contornos de grão mas principalmente para identificar fases de baixo ponto de fusão. A Figura 4.37 mostra a superfície de fratura atacada termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização de uma amostra irmã daquela mostrada na Figura 4.36. Observa-se que a microestrutura não é monofásica. Possui uma população de grãos maiores e outra de grãos menores, a qual apresenta coloração mais clara e com morfologia arredondada. Contudo, a difração de raios X detectou apenas a fase BCY como fase cristalina como mostra a Figura 4.38.

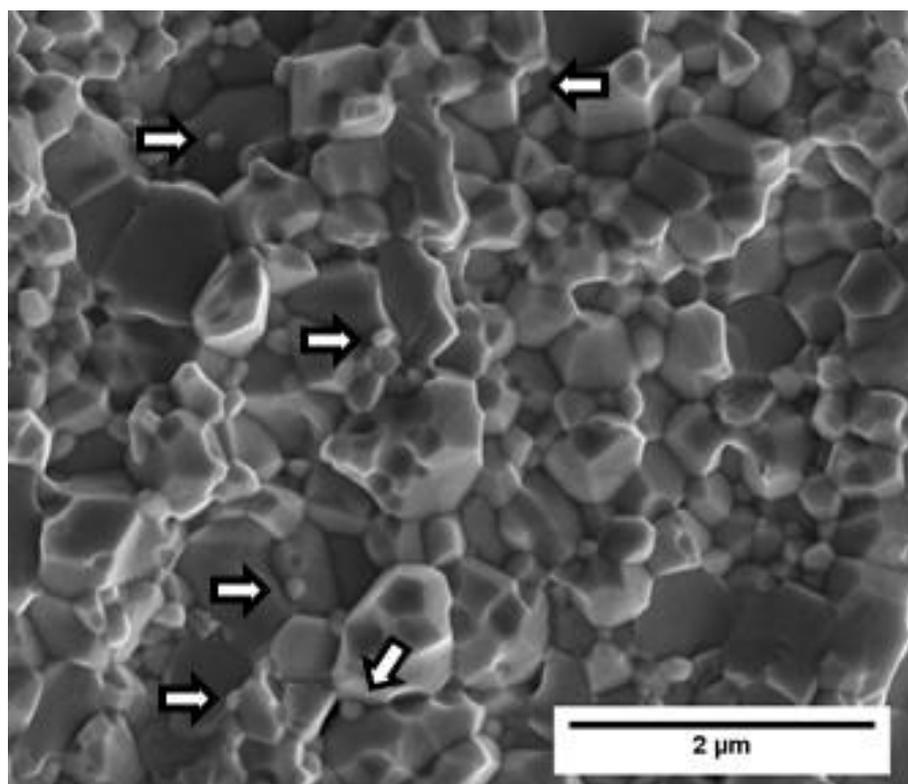


Figura 4.36 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.

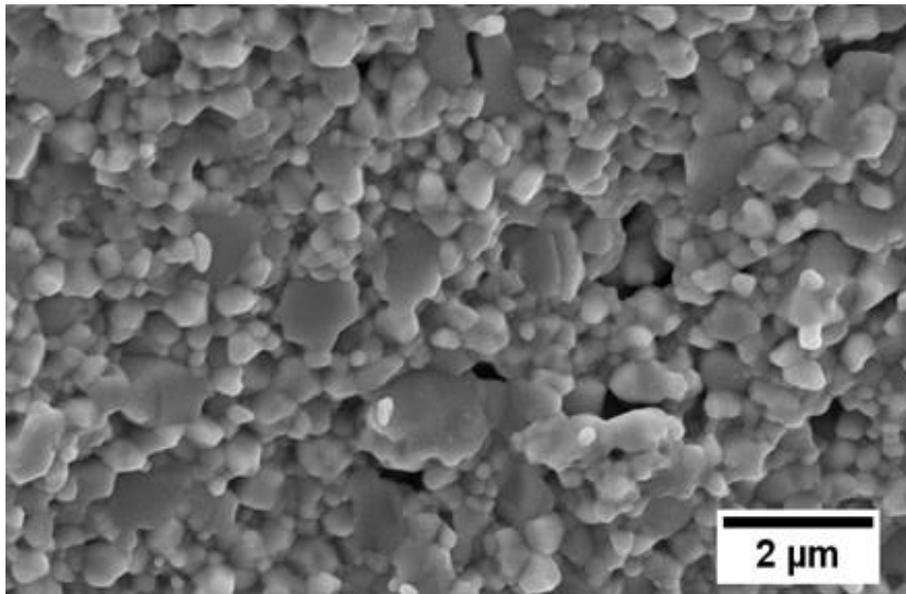


Figura 4.37 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1100°C por 5 min) do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.

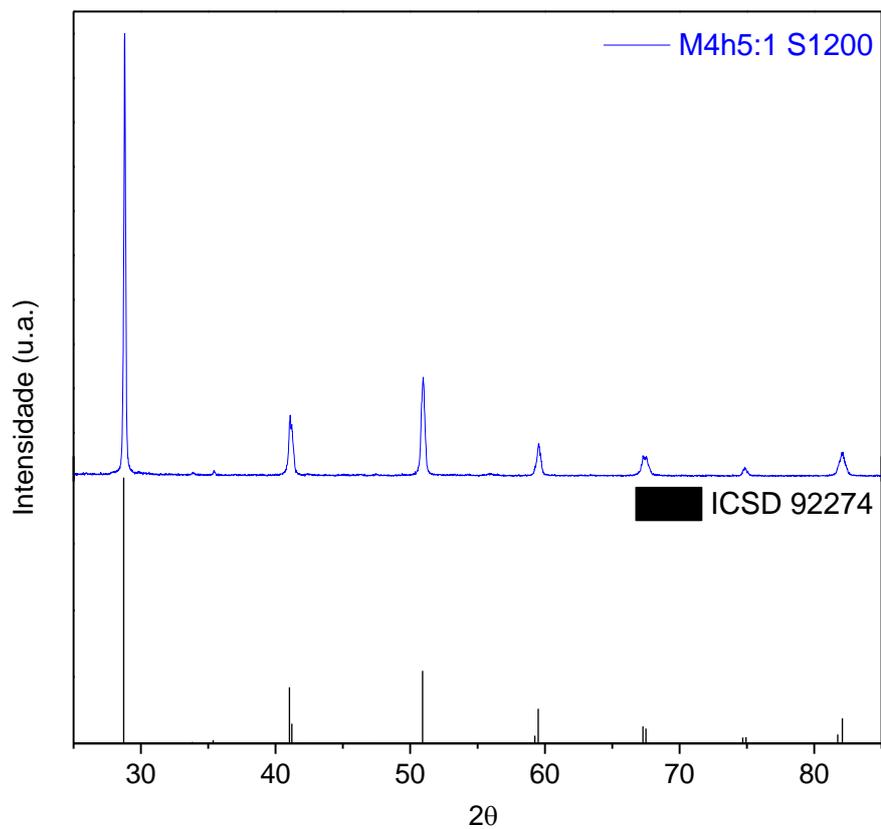


Figura 4.38 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1200 acompanhado do padrão ICSD 92274.

A título de comparação, a Figura 4.39 mostra a microestrutura da referência [101] obtida de pó preparado por precipitação e sinterizada a 1450°C por 8 horas, a qual também apresenta a fase mais clara e de morfologia arredondada. Consideramos comparações com a literatura, especialmente com amostras obtidas com pós obtidos por processo químico, para descartar qualquer dúvida a respeito de possíveis contaminações durante o processo de mistura de óxidos.

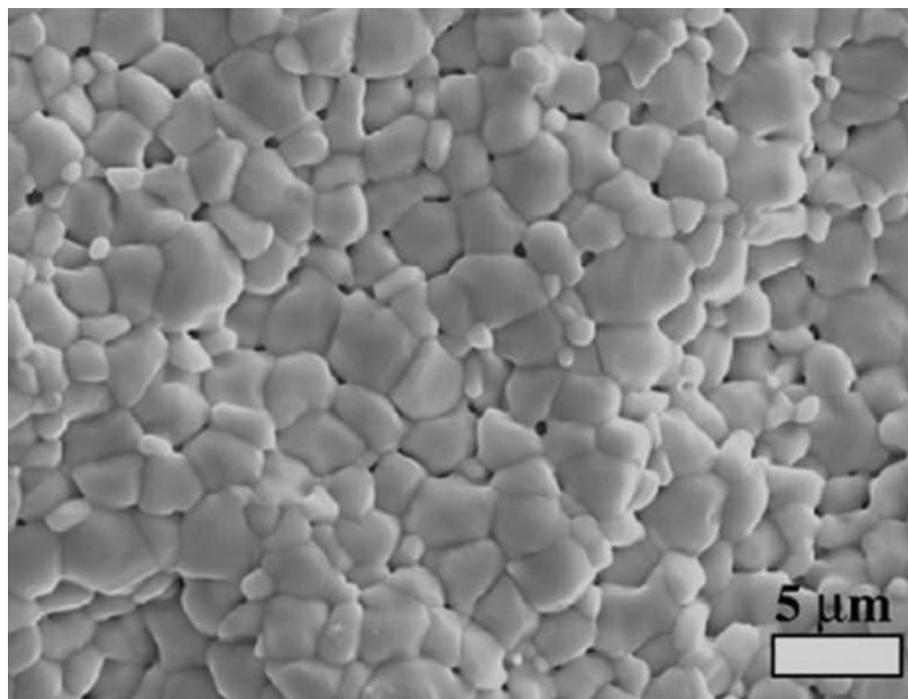


Figura 4.39 - Microestrutura apresentada em [101] obtida de pó preparado por precipitação e sinterizada a 1450°C por 8 horas.

A Figura 4.40 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura original, isto é, em ataque, da amostra BCY M4h5:1 sinterizada a 1400°C onde observou-se grande quantidade de fase secundária de morfologia esférica. Para esta condição de moagem, a máxima densificação, 93,5%, foi atingida nesta temperatura de sinterização, ver Figura 4.35. A Figura 4.41 mostra imagem de MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra M4h5:1 sinterizada a 1400°C. O ataque térmico, realizado a 1300°C por 5 minutos, revelou a fase secundária localizada preferencialmente em contorno de grão. Esta superfície foi submetida à difração

de raios X que detectou apenas a fase perovskita BCY apesar da significativa concentração da fase secundária na superfície analisada. A Figura 4.42 mostra a superposição dos difratogramas da superfície apenas polida e da superfície polida e atacada, sendo rigorosamente iguais.

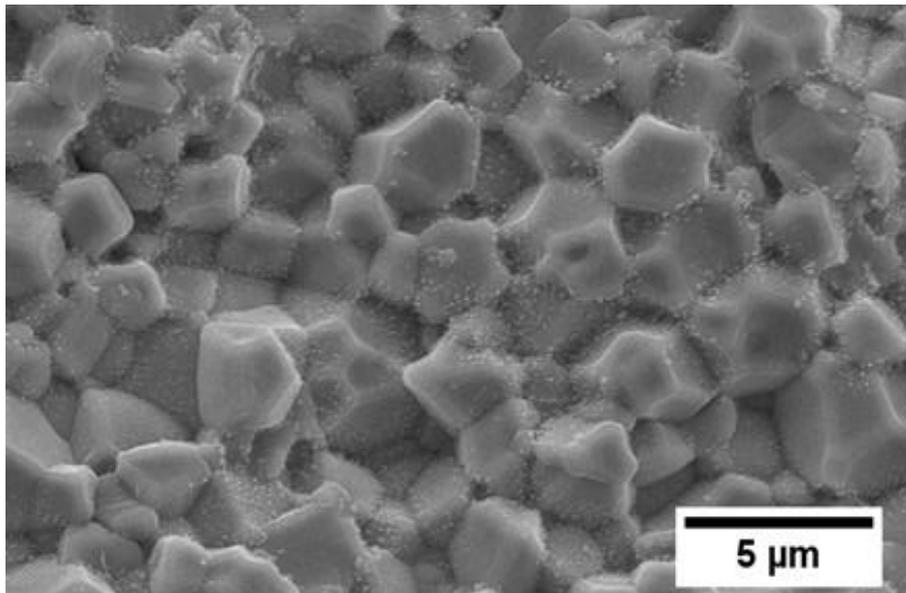


Figura 4.40 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1400°C.

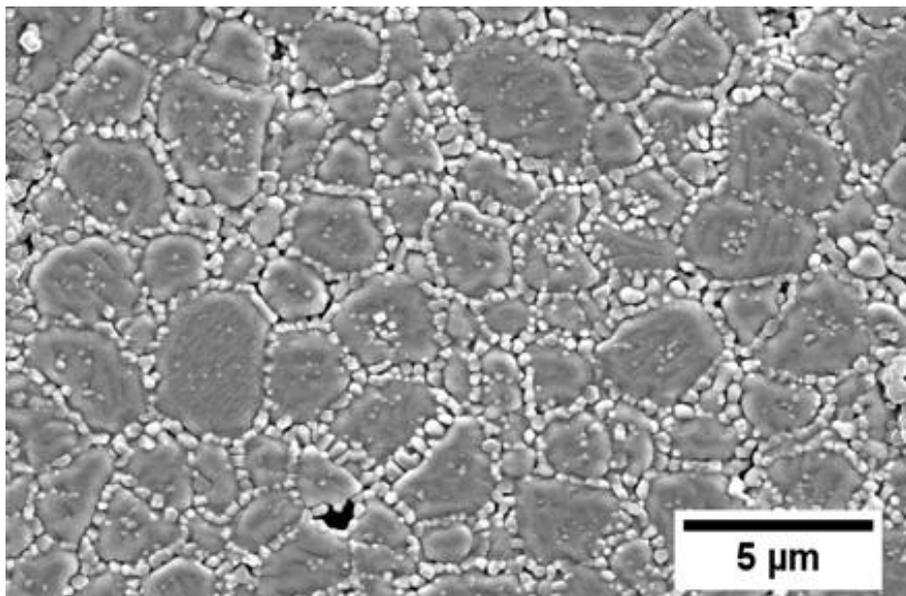


Figura 4.41 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1400°C.

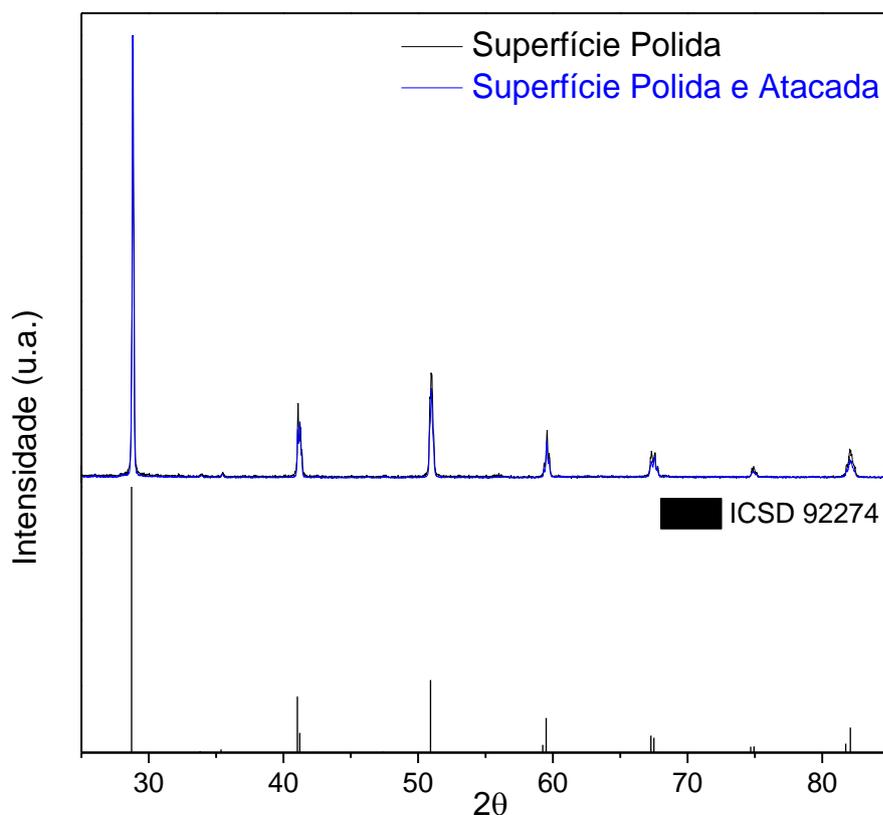


Figura 4.42 - Superposição dos difratogramas de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400°C com e sem ataque térmico (1300°C por 5 min).

Com o aumento da temperatura de sinterização para 1600°C, houve uma queda no valor da densidade, ver Figura 4.35. A Figura 4.43 mostra a superfície de fratura original obtida por MEV da qual pode-se destacar duas características: presença muito pequena de fase secundária e elevada quantidade de poros esféricos intragranulares. Contudo, o ataque térmico a 1200°C da superfície de fratura foi suficiente para revelar a presença de fase secundária molhando a superfície dos grãos como mostra a Figura 4.44. Portanto, a distribuição da fase secundária na microestrutura e sua morfologia são dependentes da temperatura de sinterização, provavelmente devido à mudança da composição química da fase líquida com o aumento da temperatura.

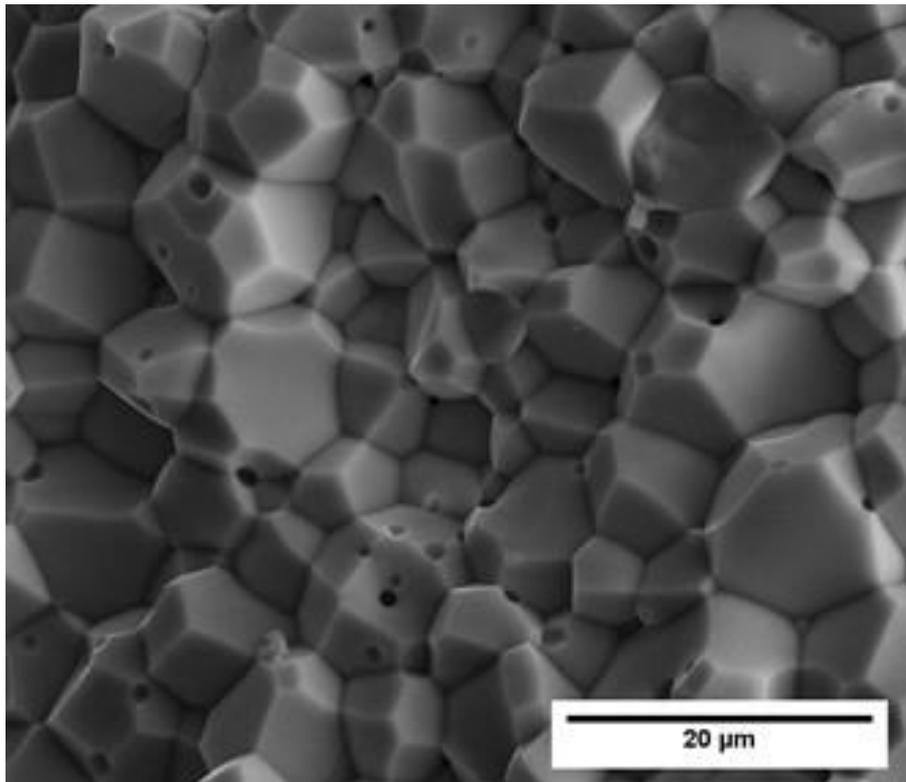


Figura 4.43 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.

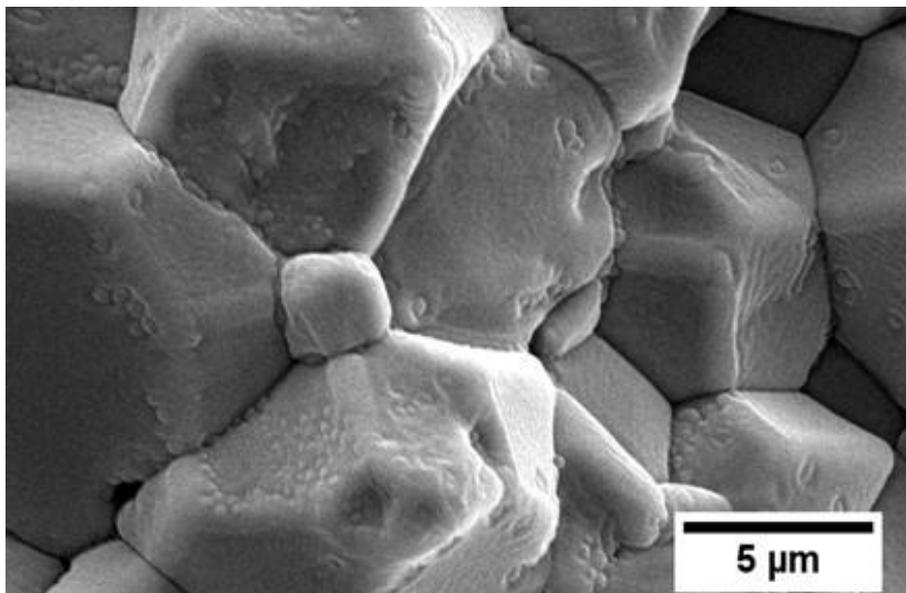


Figura 4.44 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.

Aumentando a temperatura do ataque para 1500°C por 5 minutos, foi observada elevada quantidade de fase secundária em contorno de grão, inclusive com modificação de sua morfologia como mostra a Figura 4.45. Esta figura mostra também a presença de outra fase sobre a superfície dos grãos com morfologia distinta da fase do contorno. Portanto, podemos supor que a temperatura de ataque a 1500°C para o BCY é excessiva levando à degradação da superfície. O mapeamento químico por EDS da região em destaque na Figura 4.45 mostra deficiência de bário em toda região ocupada pela fase secundária como mostra a Figura 4.46. A volatilização do Ba durante o ataque térmico em alta temperatura ocorre acentuadamente na fase secundária que está líquida durante o ataque como já havia sido observado nas amostras preparadas com pós obtidos por mistura em ultrassom. Contudo, a influência da atmosfera na acentuada degradação não deve ser desconsiderada, isto é, toda a fase secundária observada após o ataque não deve ser associada ao grande volume de fase líquida.

Os difratogramas de raios X das amostras de BCY obtido em 4 horas de moagem e relação 5:1 sinterizados em 1600°C, com e sem ataque térmico 100°C abaixo da temperatura de sinterização não apresentaram diferenças significativas mostrando que a fase secundária não foi detectada, isto é, ela é desprovida de cristalinidade, como pode ser visto na Figura 4.47.

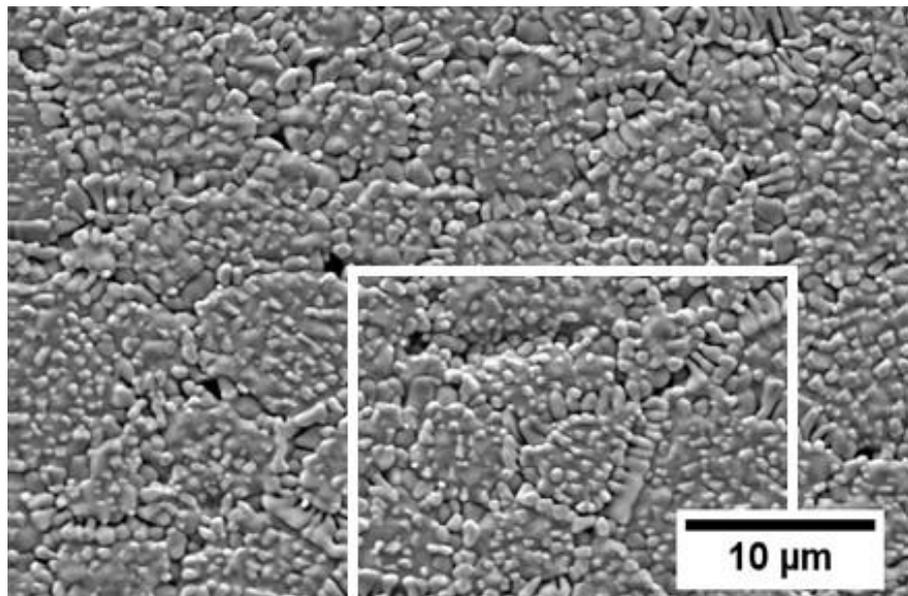


Figura 4.45 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C.

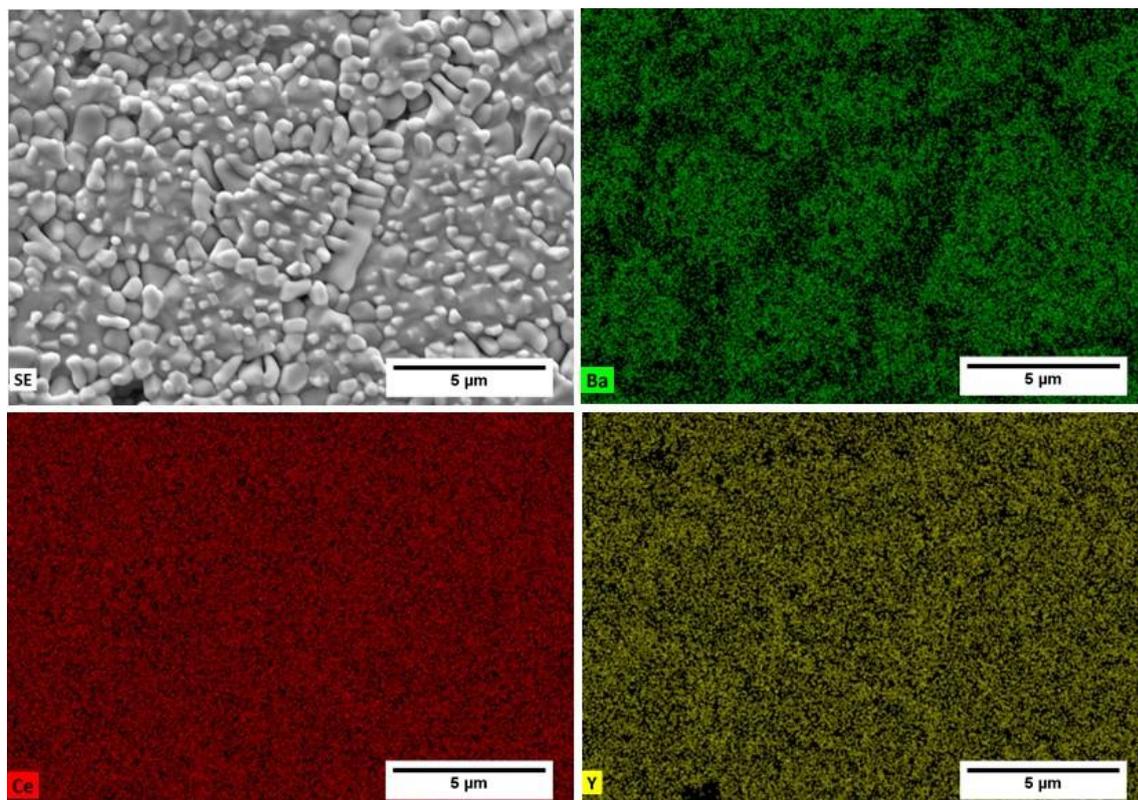


Figura 4.46 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 4 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C.

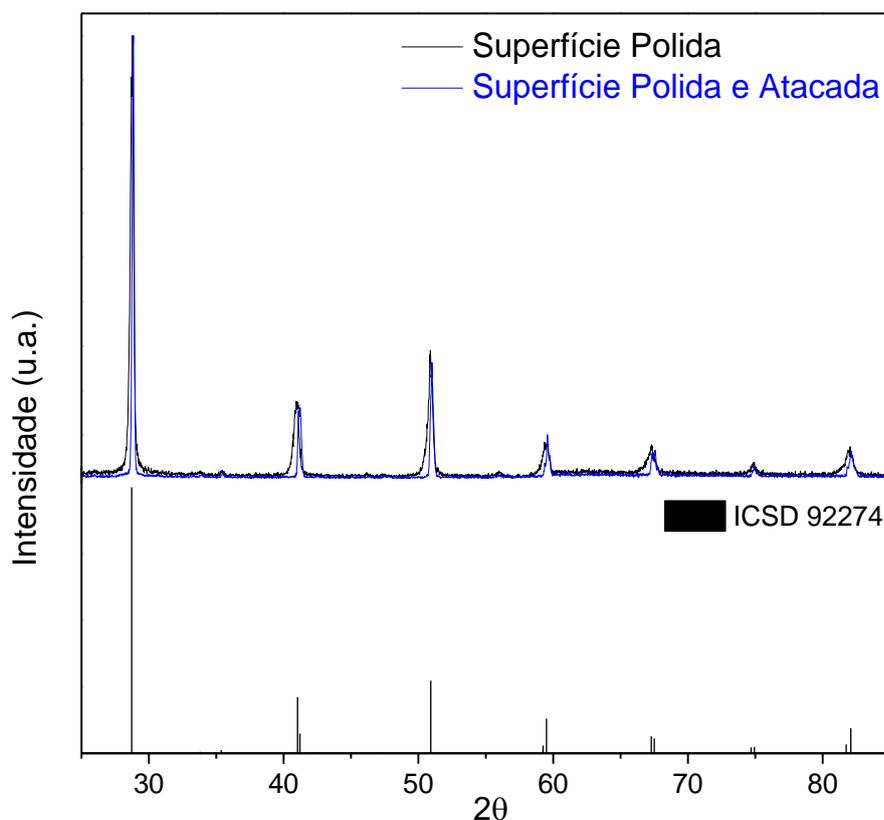


Figura 4.47 - Superposição dos difratogramas de raios X do BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C com e sem ataque térmico (1500°C por 5 min).

Portanto, o desenvolvimento microestrutural do compactado de pó com tamanho médio de partícula de 236nm e com distribuição de tamanho de partículas mostrada na Figura 4.6 e estado de aglomeração mostrado na Figura 4.3 pode ser resumido da seguinte forma: o surgimento de fase líquida favorece densificação de 91% após sinterização a 1200°C e a microestrutura é formada pela fase BCY e fase secundária amorfa advinda de fase líquida. Com aumento da temperatura de sinterização a quantidade de fase secundária aumenta, assim como sua distribuição na microestrutura, devido à mudança da molhabilidade da fase BCY pela fase líquida. Quando sinterizada a 1600°C ocorre queda da densidade devido à grande quantidade de fase secundária e também à presença de poros intragrãos remanescentes devido ao elevado crescimento de grão.

O aumento do tempo de moagem de 4 para 24 horas reduziu o tamanho médio de partícula em 28%, como já mencionado anteriormente. Além disso, com o aumento de tempo de moagem, aumenta-se o grau de homogeneidade da mistura, e isso influenciou diretamente a sinterização dos corpos cerâmicos. A Figura 4.48 mostra a superfície de fratura original, isto é, sem ataque, obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de BCY M24h5:1 sinterizada a 1200°C onde já pode ser observada a fase secundária de morfologia arredondada indicada por setas.

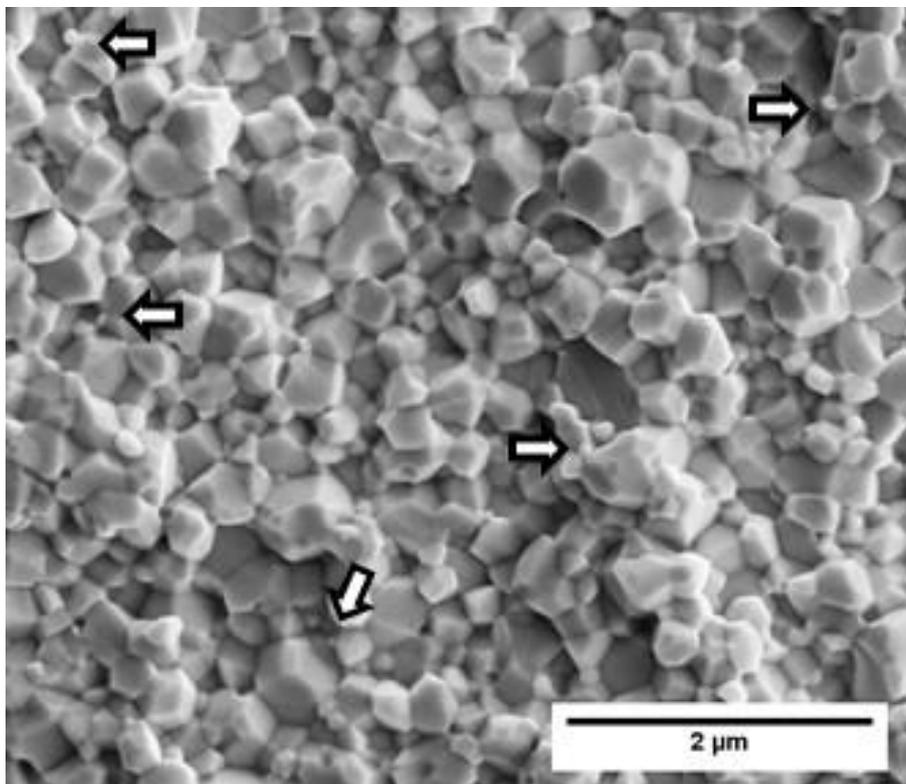


Figura 4.48 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1200°C.

A Figura 4.49 mostra a superfície de fratura obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1400°C, onde não é observada a fase secundária de morfologia arredondada como ocorreu na amostra preparada com pó obtido com 4 horas de moagem, ver Figura 4.40.

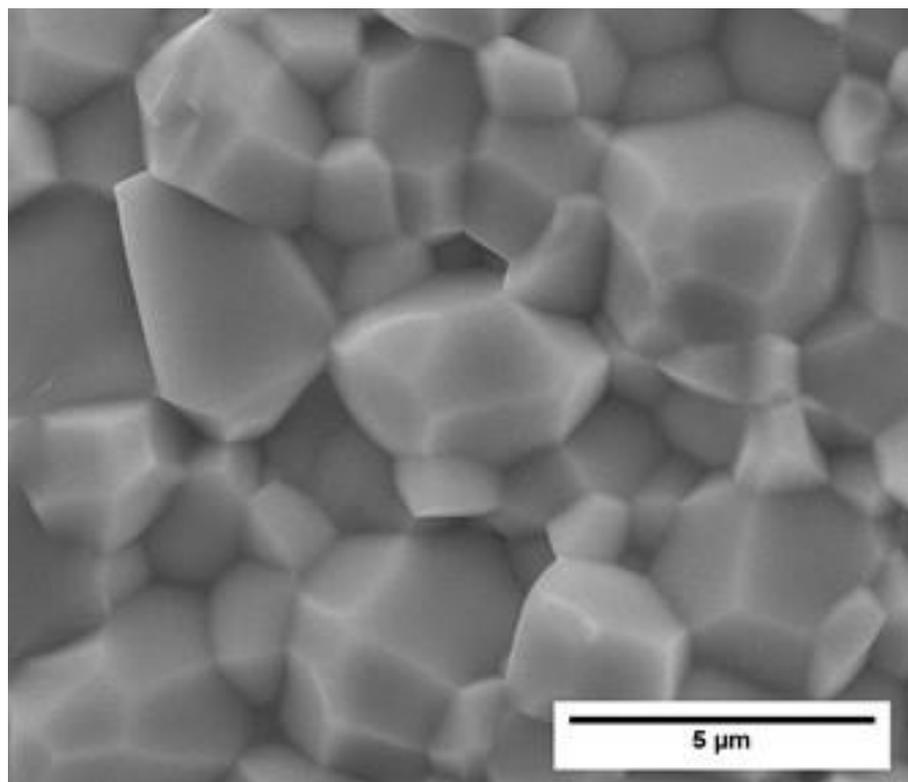


Figura 4.49 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizada a 1400°C.

A Figura 4.50 mostra a superfície de fratura da amostra sinterizada a 1600°C, onde também não é observada a fase secundária e nem os poros intragrãos como observado na amostra preparada com o pó obtido com 4 horas de moagem, ver Figura 4.43. Portanto, poderíamos supor que, para o pó de 170nm a sinterização ocorreu via fase líquida reativa. Contudo, uma observação mais detalhada da microestrutura, Figura 4.50 (b), mostra contornos de grão bastante espessos mostrando a presença de fase secundária distribuída ao longo do contorno de grão.

Para confirmar a presença de fase secundária no contorno de grão foi realizado ataque térmico, em 100°C abaixo da temperatura de sinterização, da superfície polida das amostras sinterizadas a 1400 e 1600°C, como mostram as Figura 4.51 e Figura 4.52, respectivamente. Ambas amostras apresentam fase secundária bastante reduzida em comparação com as amostras preparadas com o pó moído por 4 horas, ver Figura 4.41 e Figura 4.45.

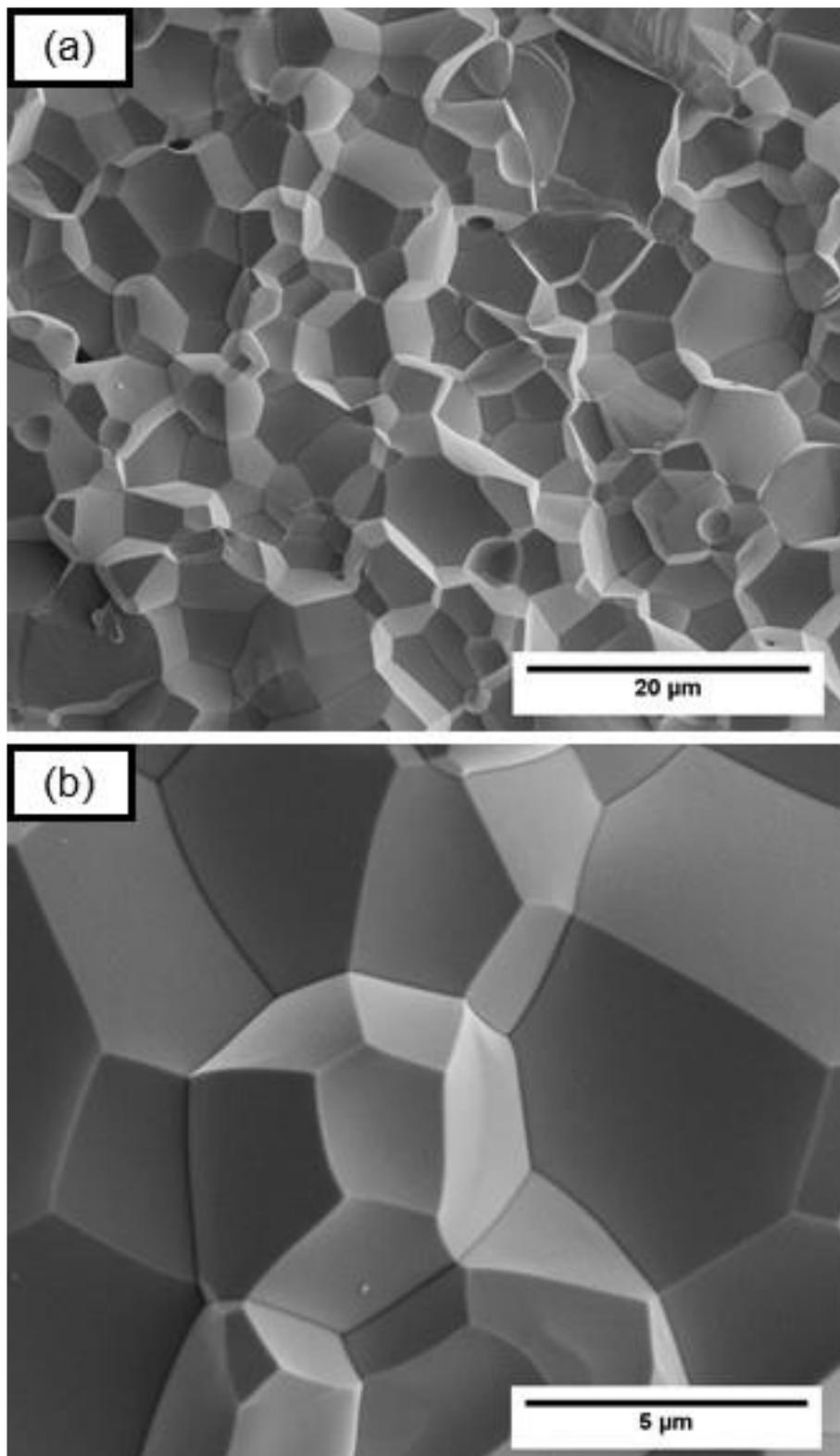


Figura 4.50 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado a 1600°C. Em (b) com maior magnificação.

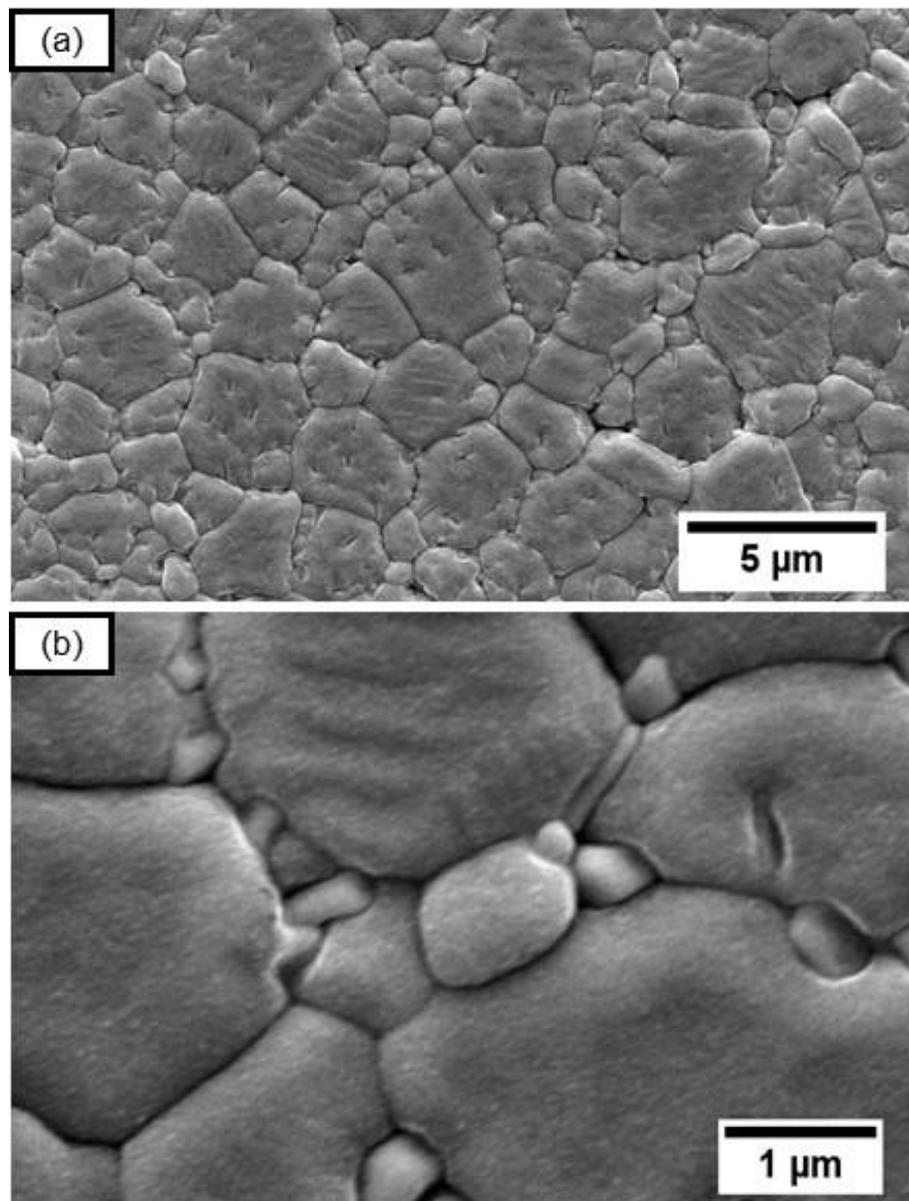


Figura 4.51 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado em 1400°C. Em (b) com maior magnificação.

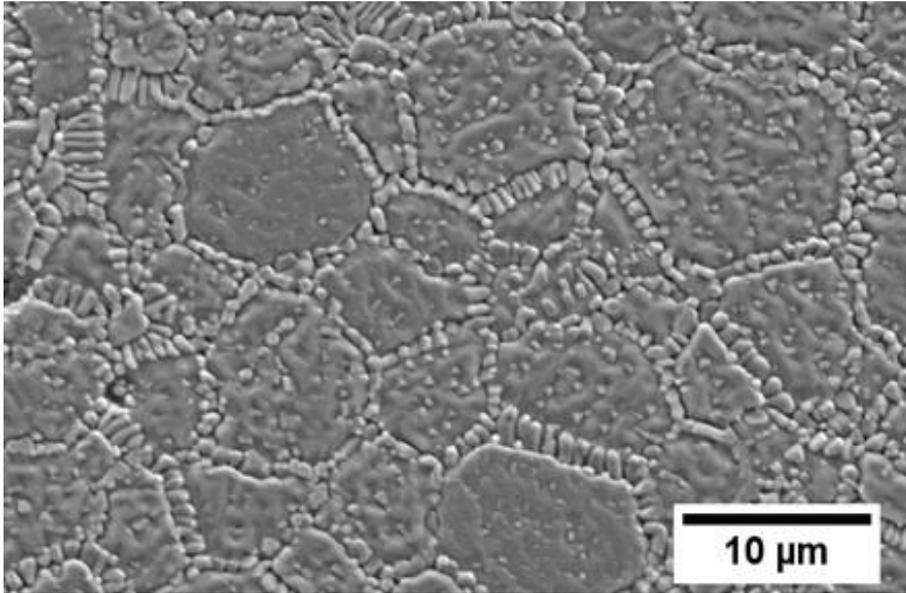


Figura 4.52 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 e sinterizado em 1600°C.

O mapeamento químico por EDS da amostra de BCY sinterizada a 1400°C e atacada termicamente a 1300°C, mostrado na Figura 4.53, revela que a fase secundária é mais rica em ítrio que a fase BCY e não mostra alteração significativa para o bário. A Figura 4.54 mostra o mapeamento químico por EDS da amostra sinterizada a 1600°C e atacada termicamente a 1500°C. Novamente foi detectado que a fase secundária é rica em ítrio. Devido à elevada temperatura do ataque, ocorreu volatilização do bário da fase secundária como já comentado anteriormente.

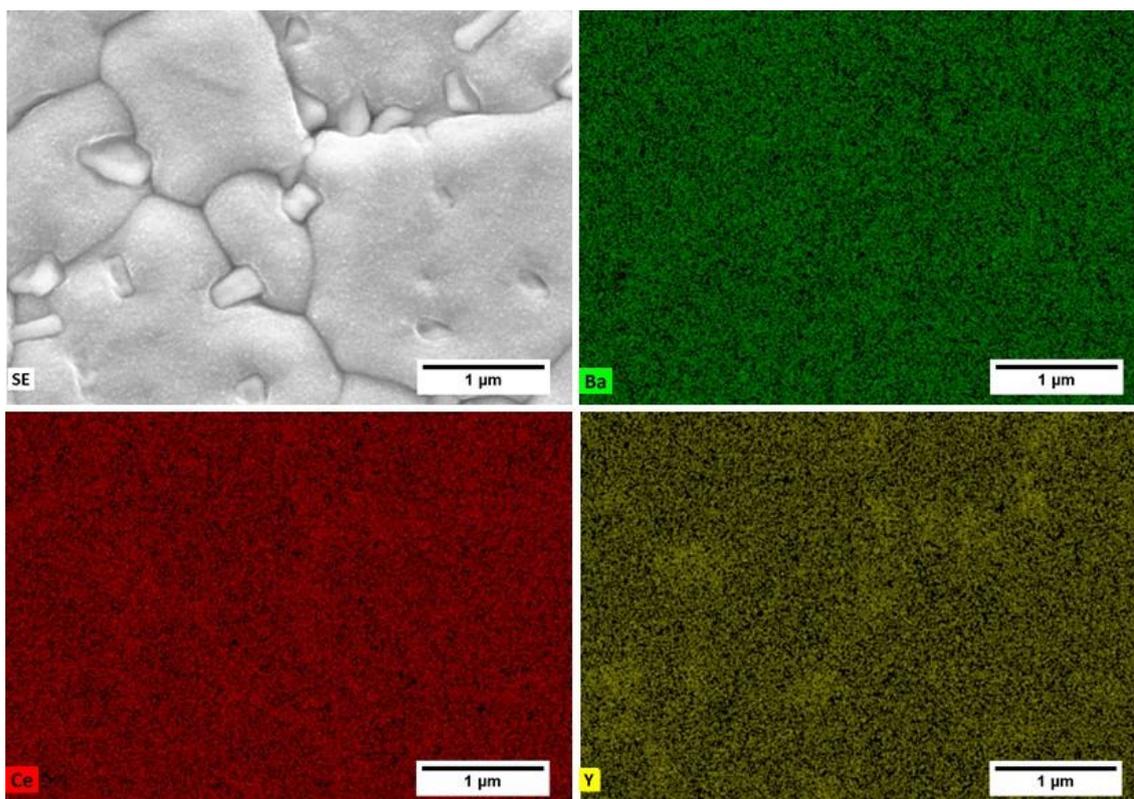


Figura 4.53 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400°C.

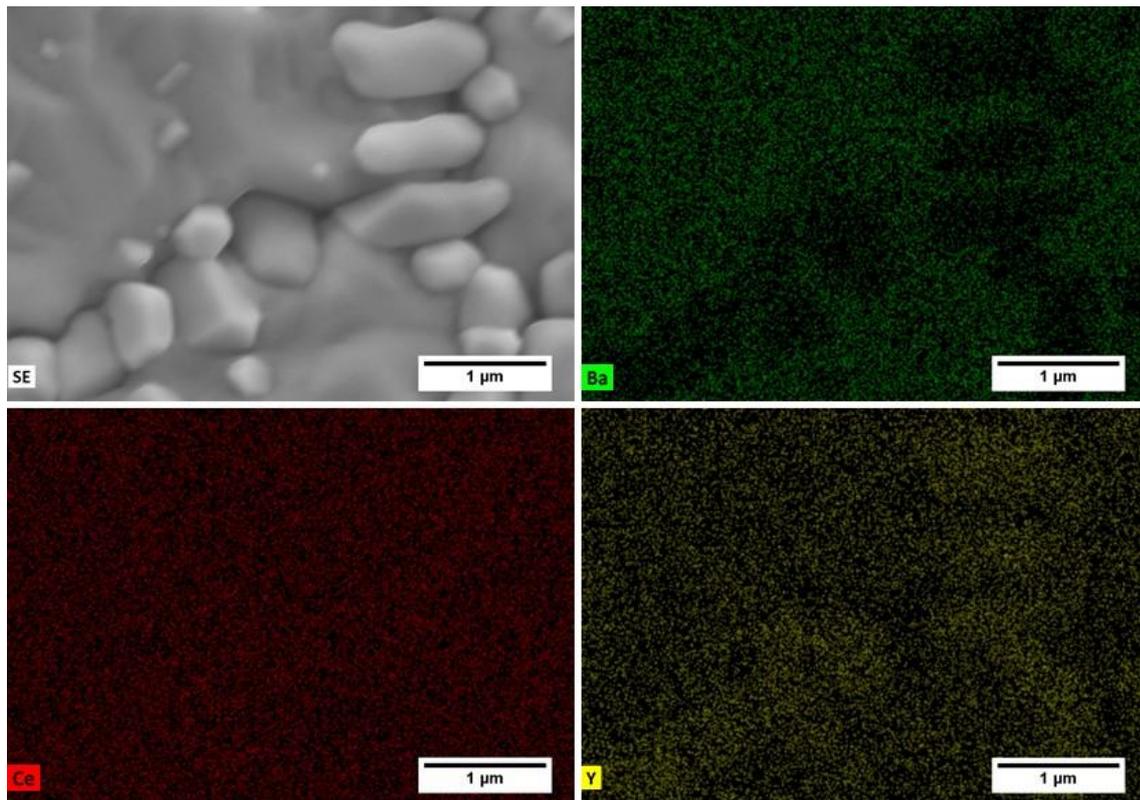


Figura 4.54 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1500°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 24 horas com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1600°C.

A difração de raios X das amostras sinterizadas a 1400 e 1600°C detectou apenas a fase BCY como fase cristalina, como mostra a Figura 4.55.

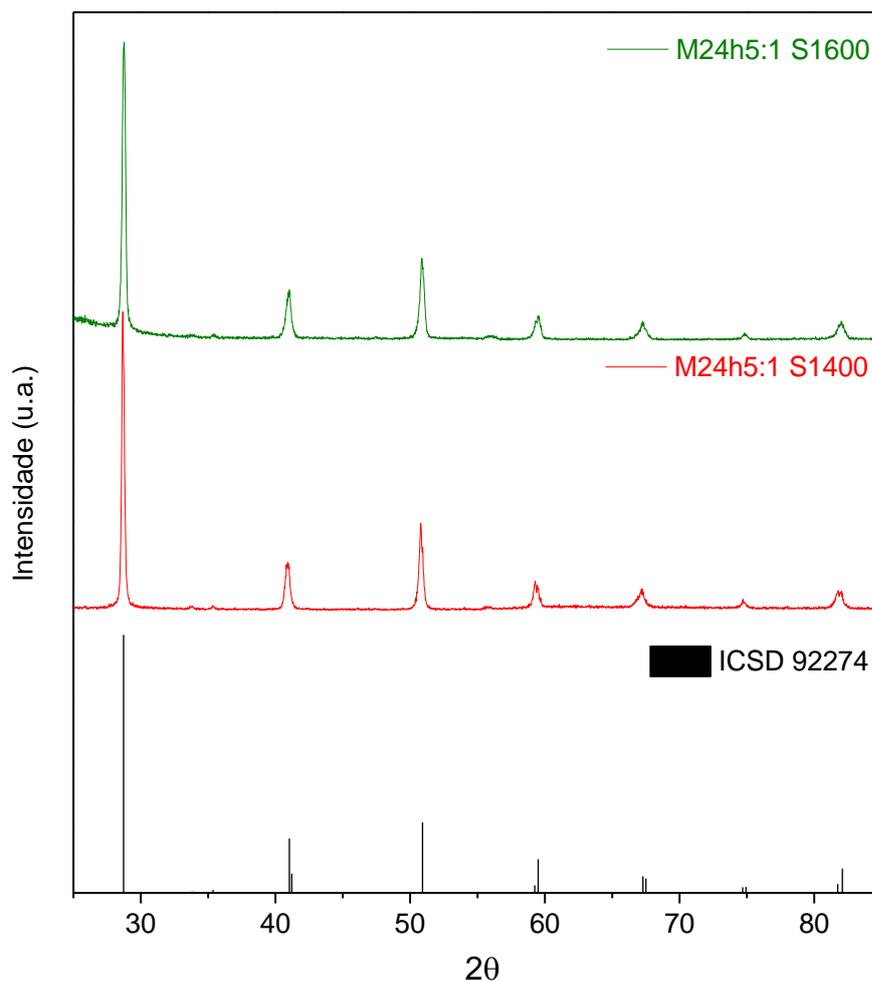


Figura 4.55 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 sinterizado a 1400 e 1600°C com ampliação de picos acompanhados do padrão ICSD 92274.

Portanto, o aumento do tempo de moagem com consequente redução do tamanho médio de partícula de 236 para 170nm teve uma forte influência na característica da fase líquida. O desenvolvimento microestrutural dos compactados preparados com o pó de 170nm difere do descrito para o pó com tamanho médio de partícula de 236nm, visto que as características da fase líquida foram alteradas com a redução do tamanho de partículas.

4.2.2.2 Influência do Tempo de Moagem com a relação 20:1 (Massa do Meio de Moagem : Massa do Material a ser moído)

No item anterior, foi discutido o desenvolvimento microestrutural quando uma baixa relação (meio de moagem/material = 5:1) foi utilizada. Neste item será apresentado e discutido os resultados obtidos quando uma relação mais severa, 20:1, foi utilizada.

A Figura 4.56 mostra os valores de densidade em função da temperatura para os pós preparados por mistura de óxidos em 4, 8 e 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1, sinterizados com taxa de aquecimento de 800°C/h e patamar de 10 horas. Comparando com a Figura 4.35, curva de densificação utilizando meio de moagem/material 5:1, observa-se que ocorreu uma inversão de comportamento, isto é, a redução da densidade em temperaturas maiores de sinterização ocorreu para as amostras obtidas com maior tempo de moagem. Dos resultados já apresentados, está estabelecido que a sinterização é via fase líquida, portanto podemos atribuir a mudança de comportamento à alteração físico-química da fase líquida imposta pela redução do tamanho de partículas. Lembrando, o tamanho médio de partícula dos pós obtidos na relação meio de moagem/material 20:1 é de 177, 116 e 87nm para os tempos de moagem de 4, 8 e 24 horas, respectivamente.

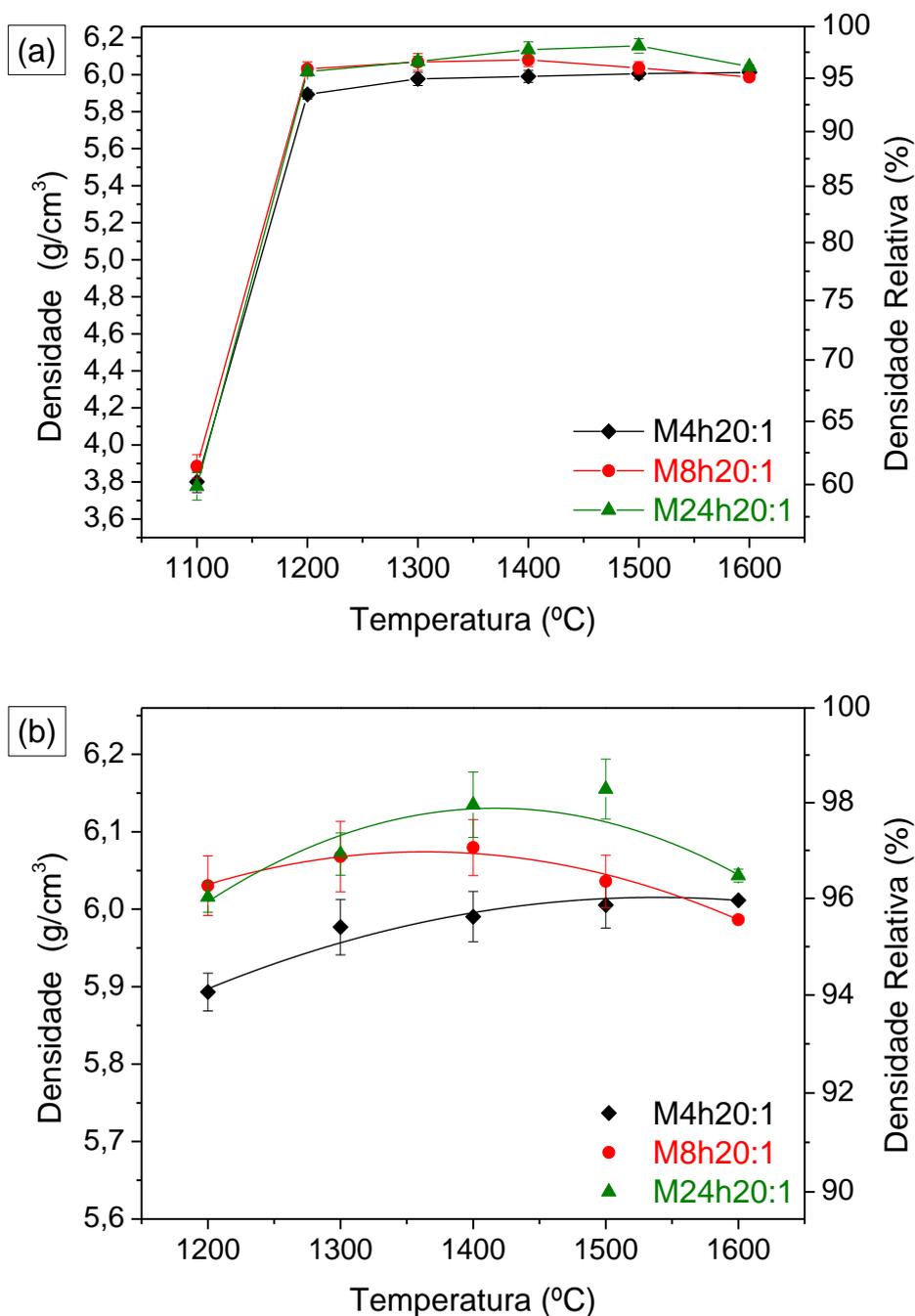


Figura 4.56 - Valores de densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY obtido em moagem com meio de moagem/material 20:1. Em (b) ampliação de (a) na faixa de temperatura 1200 a 1600°C.

A análise do desenvolvimento microestrutural foi realizado como nas outras condições de processamento. A Figura 4.57 compara a superfície de fratura original da amostra sinterizada a 1400°C obtida com 4 horas de moagem

nas relações meio de moagem/material 20:1 e 5:1. Observa-se que para a amostra preparada com relação 20:1, a distribuição da fase secundária foi fortemente dependente da relação meio de moagem/material, sendo que com a amostra de menor tamanho de partículas a molhabilidade da fase BCY pela fase líquida foi muito maior. Mesmo comportamento ocorreu com a amostra sinterizada a 1600°C, como mostra a Figura 4.58.

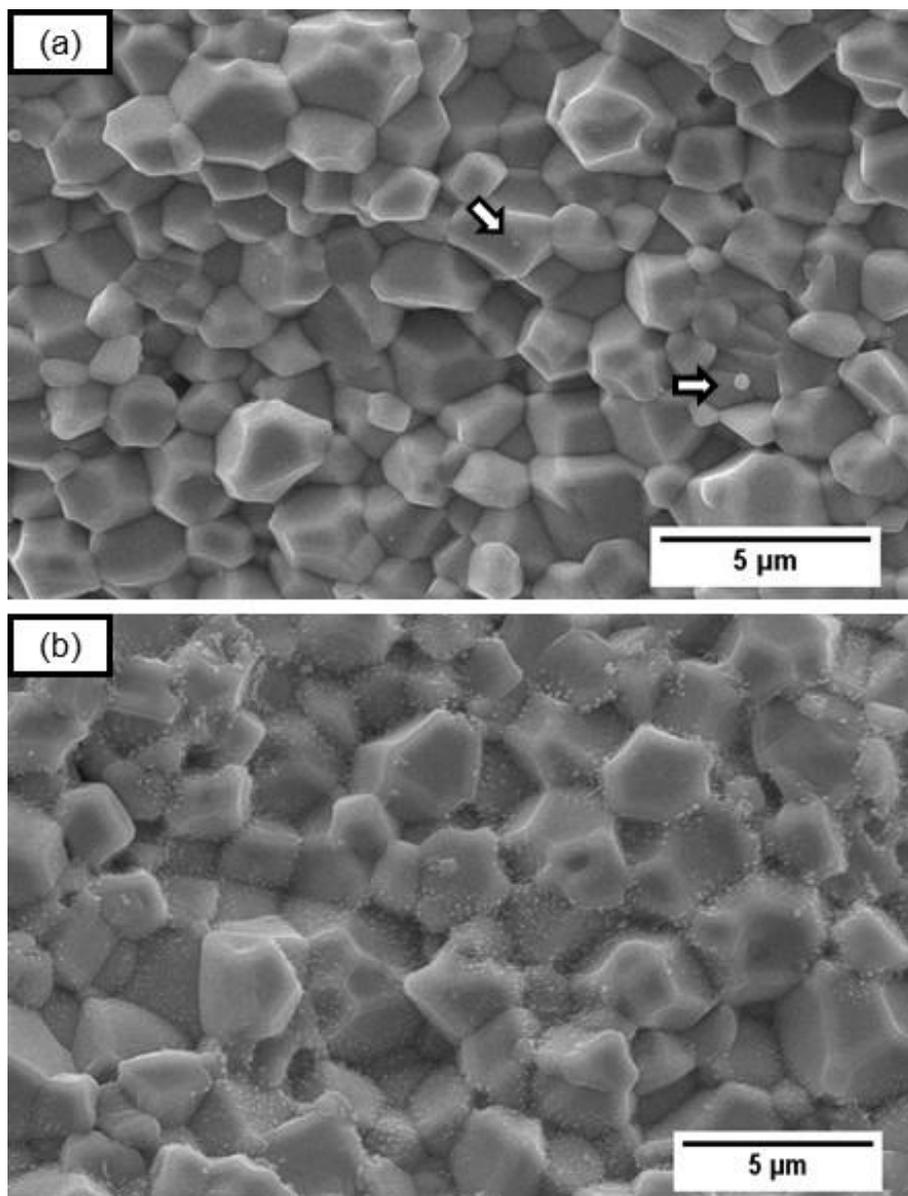


Figura 4.57 - Comparação entre superfícies de fratura original, sinterizadas a 1400°C, obtida em 4 horas de moagem: (a) meio de moagem/material 20:1 e (b) meio de moagem/material 5:1.

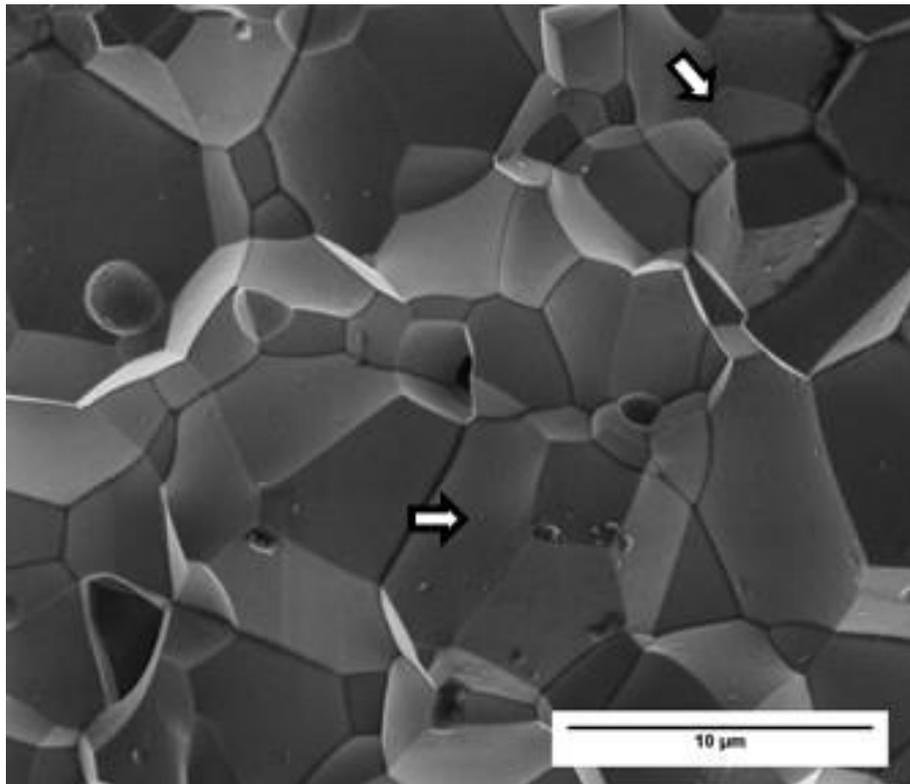


Figura 4.58 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 4 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1600°C.

Os difratogramas das amostras preparadas com 4 horas de moagem com relação meio de moagem/material de 20:1 não apresentaram modificação em relação àqueles obtidos para a relação meio de moagem/material 5:1.

Aumentando o tempo de moagem para 24 horas, com sinterização a 1200°C, as amostras atingiram 96% da densidade teórica, ver Figura 4.56, contudo, com crescimento de grão muito limitado, como mostra a Figura 4.59. Fase secundária com morfologia arredondada também foi observada, indicada por setas.

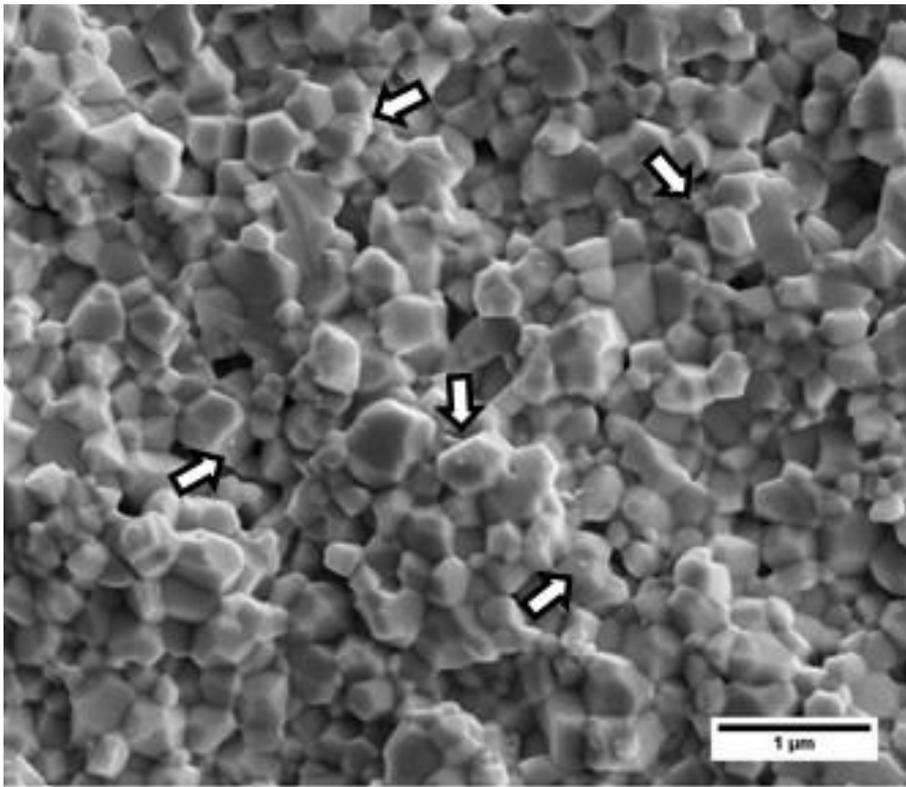


Figura 4.59 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1200°C.

Com o aumento da temperatura de sinterização para 1400°C, foram observados na fratura original, grãos de coloração mais clara destacados por círculos na Figura 4.60 (a). Com maior ampliação, observou-se também uma fase em contorno de grão indicado por seta, Figura 4.60 (b). A superfície polida e atacada termicamente a 1300°C por 5 minutos, mostrada na Figura 4.61, mostra uma fase secundária concentrada na forma de grãos, que são os grãos mais claros observados na fratura, Figura 4.60, e também contornos de grãos espessos. Com a superfície exposta à atmosfera ambiente durante o ataque térmico, os grãos da fase secundária se tornaram arredondados. A imagem da Figura 4.61 (b) foi obtida no modo BSE mostrando contraste entre os grãos da fase secundária e da fase BCY, indicando diferença de composição química. Contudo, o mapeamento químico por EDS não revelou diferença de distribuição dos elementos químicos dos reagentes utilizados, como mostra a Figura 4.62.

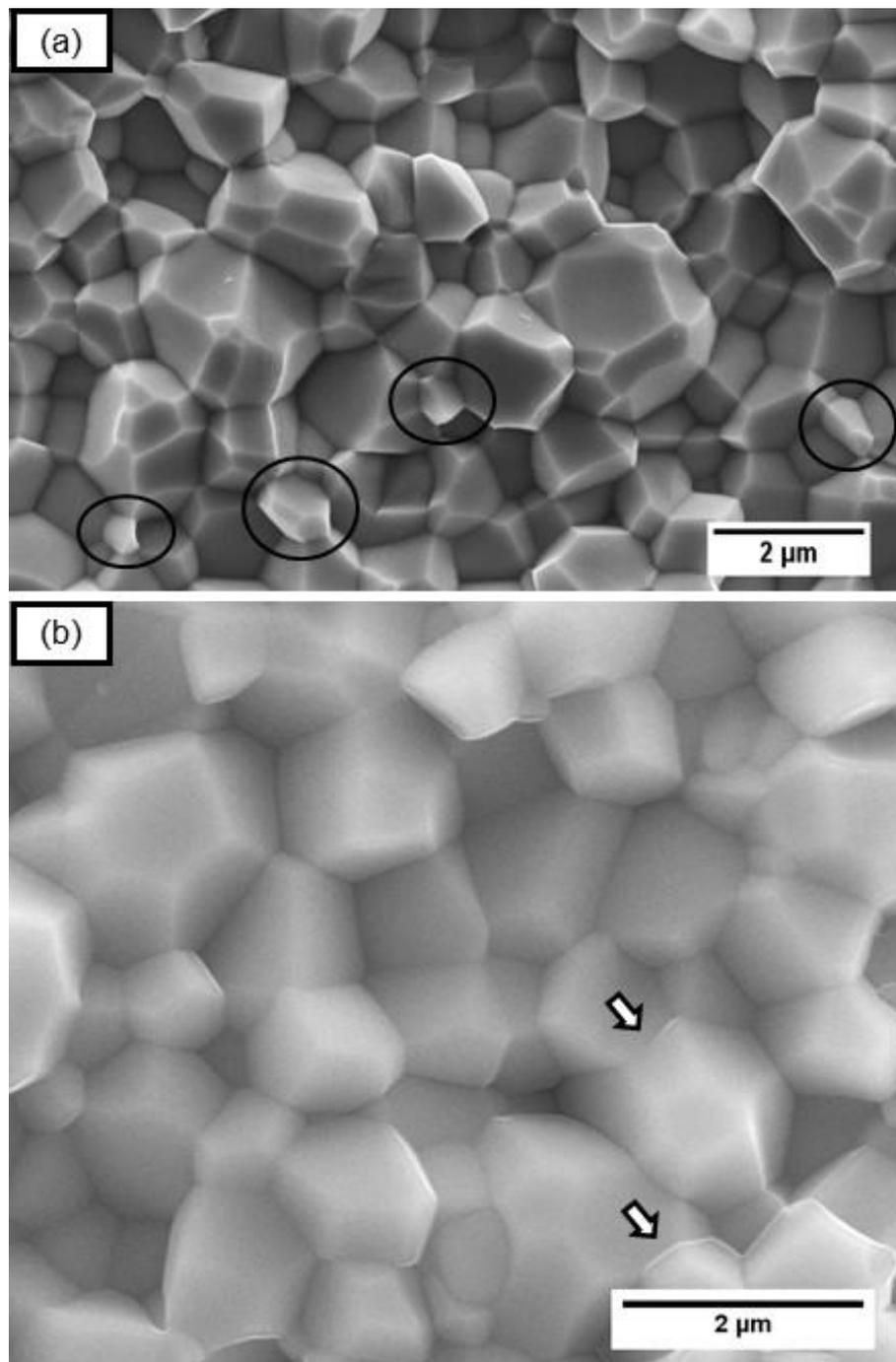


Figura 4.60 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C. Em (b) com maior magnificação.

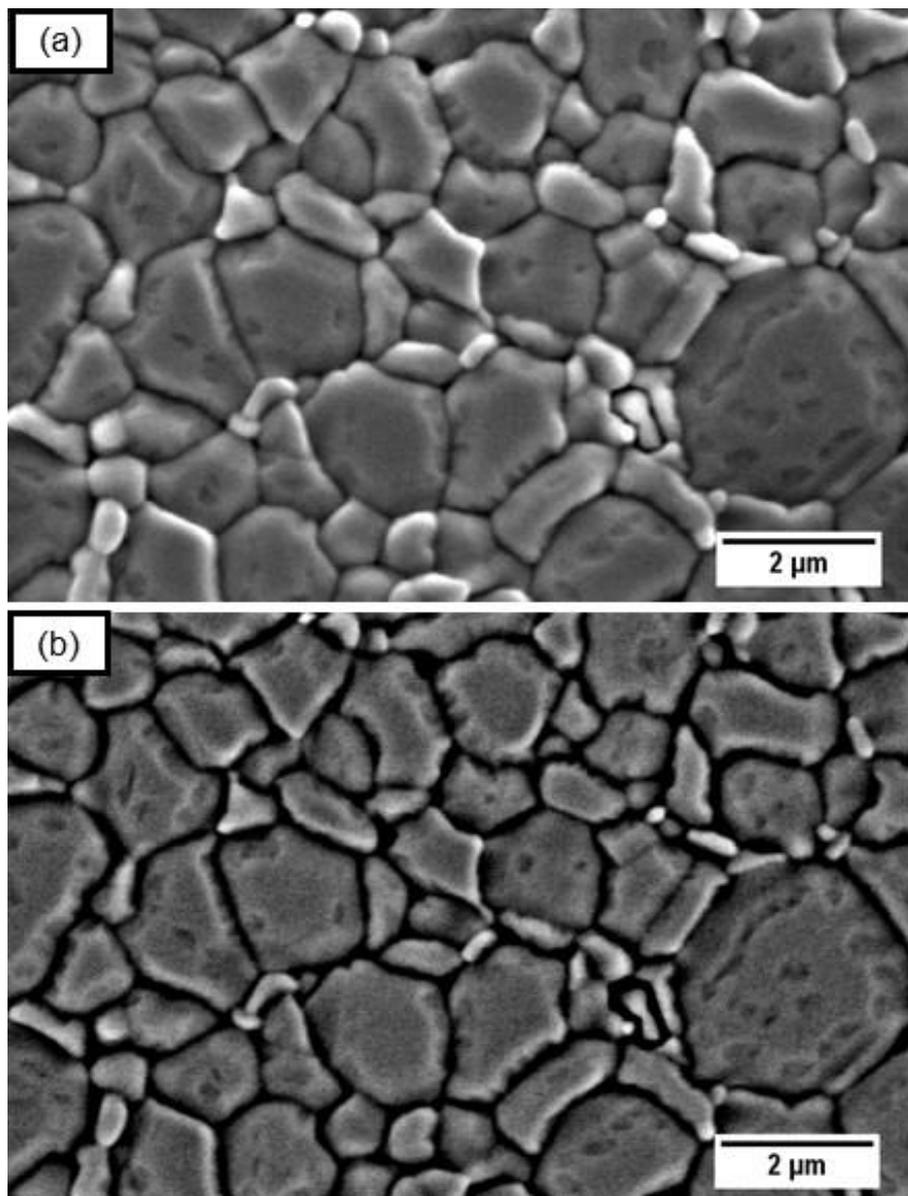


Figura 4.61 - Microscopia eletrônica de varredura ((a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados) da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.

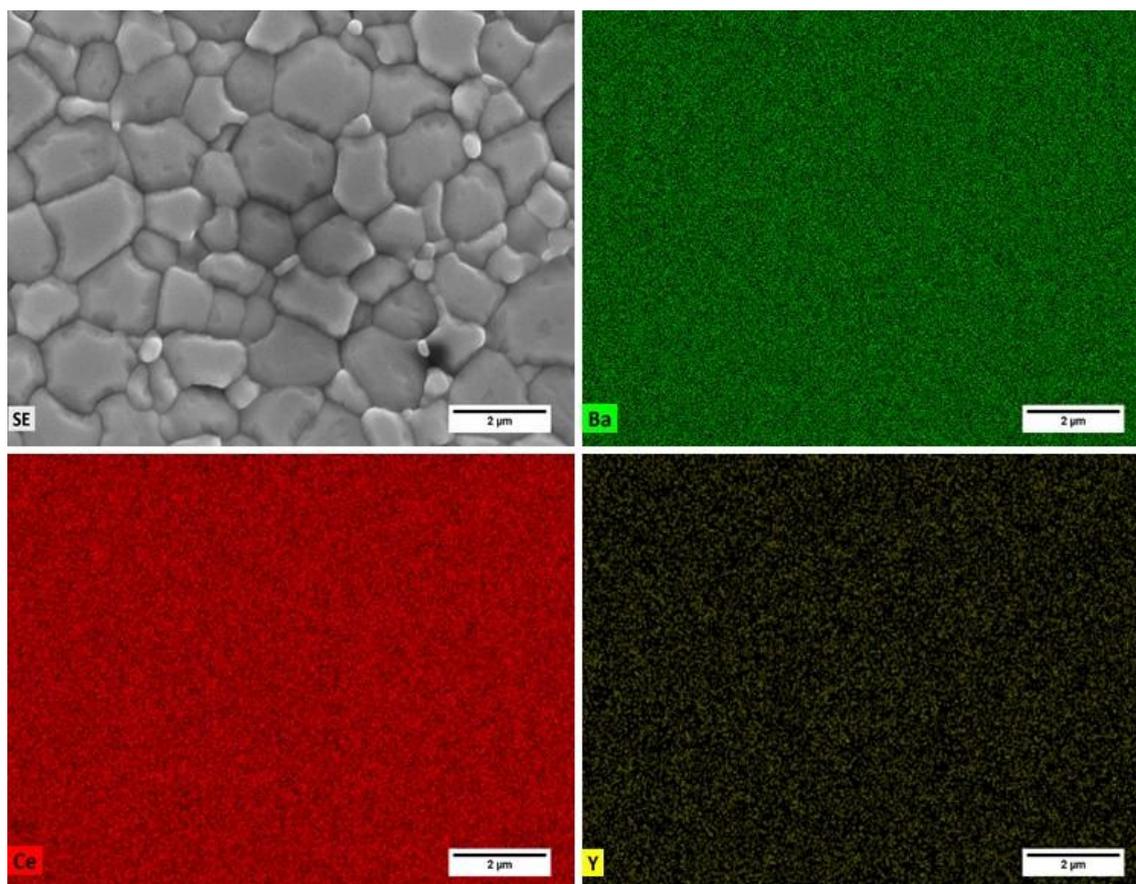


Figura 4.62 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.

Para tornar clara a influência da relação entre o meio de moagem e o material a ser moído, a Figura 4.63 compara as superfícies polidas e atacadas termicamente, de amostras obtidas com a relação meio de moagem/material 20:1, Figura 4.63 (a), com a relação meio de moagem/material 5:1, Figura 4.63 (b), obtidas em 24 horas de moagem e sinterizadas a 1400°C. Com o aumento da relação meio de moagem/material, a distribuição da fase secundária se tornou mais homogênea e de morfologia totalmente distinta, mostrando a sensibilidade do desenvolvimento microestrutural com o processamento adotado.

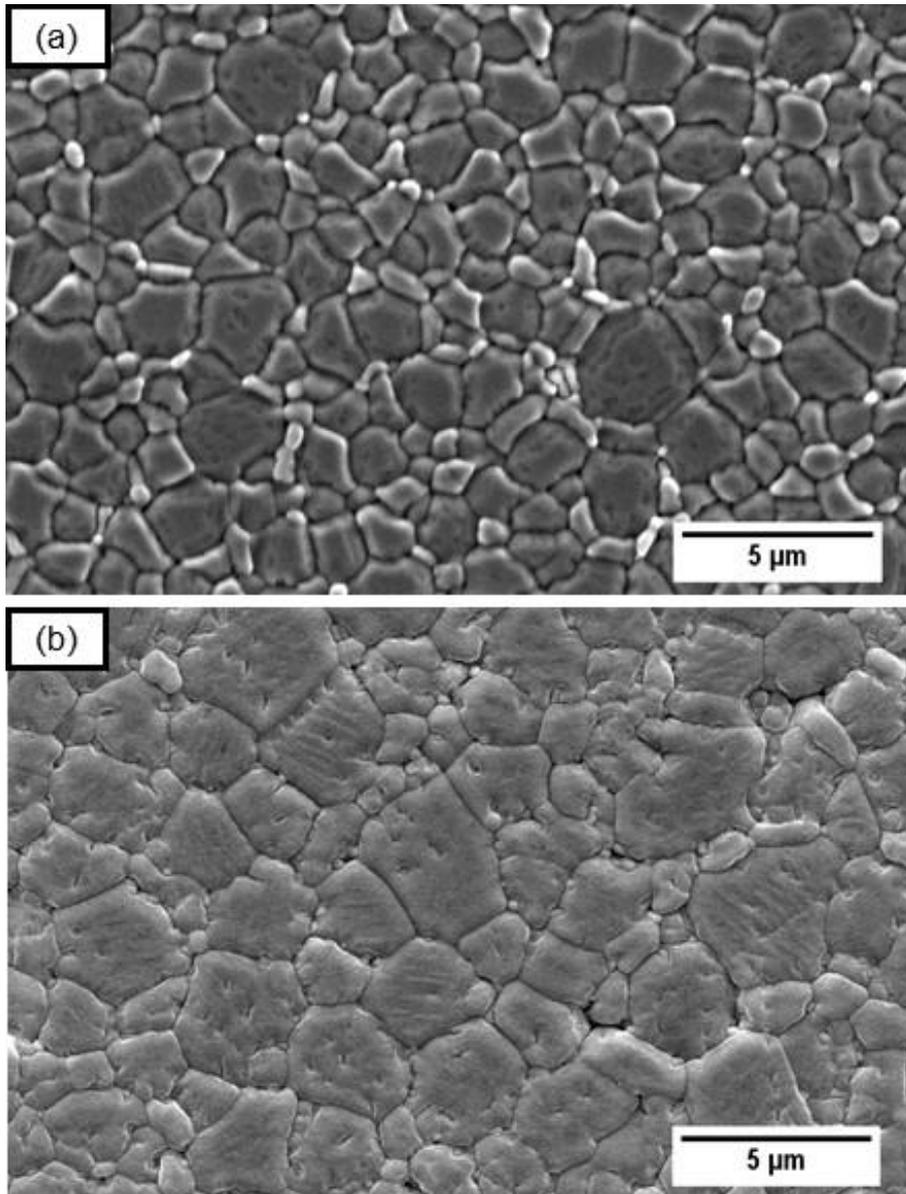


Figura 4.63 - Comparação entre superfícies de fratura polida e atacada termicamente (1300°C por 5min), sinterizadas a 1400°C , obtida em 24 horas de moagem: (a) meio de moagem/material 20:1 e (b) meio de moagem/material 5:1.

Retornando à Figura 4.56 (b), a amostra obtida com pós de moagem de 24 horas apresentou a maior densidade após a sinterização a 1500°C e apresentou uma queda brusca após sinterização a 1600°C . Para entender este comportamento, as microestruturas das amostras sinterizadas nessas temperaturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.64 mostra a superfície de fratura original da amostra sinterizada a 1500°C em

duas magnificações. Em menor aumento, Figura 4.64 (a), pode ser observado que a fratura ocorre tanto pelo grão como pelo contorno de grão, e a visualização da fase secundária é bastante reduzida. Com maior magnificação, Figura 4.64 (b), é observado um contorno de grão bastante espesso devido à presença de fase secundária advinda da fase líquida.

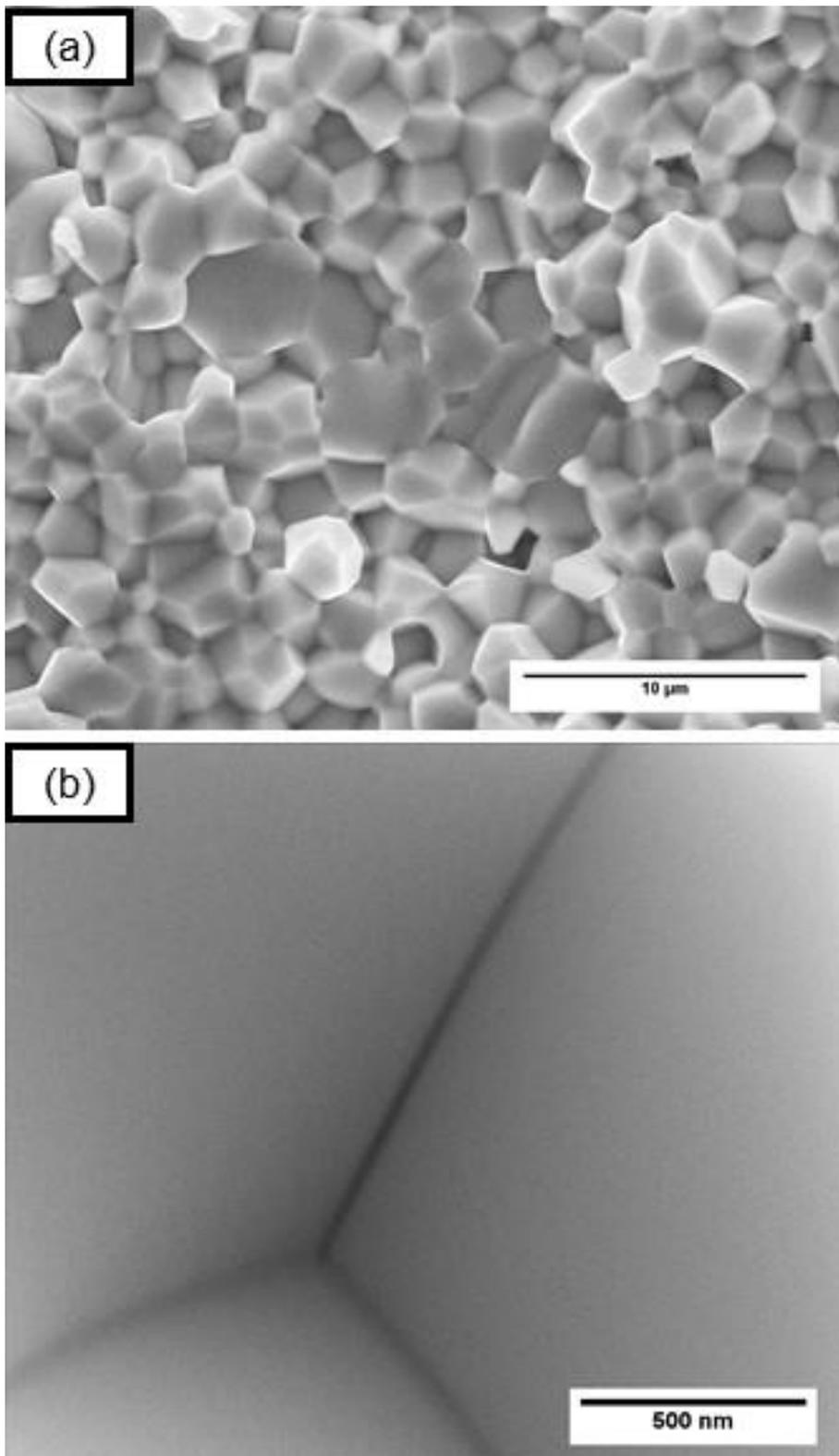


Figura 4.64 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1500°C. Em (b) com maior magnificação.

A análise da superfície atacada termicamente a 1200°C por 15 minutos de amostra irmã daquela mostrada na Figura 4.64 foi observada fase secundária presente em contorno de grão, como mostra a Figura 4.65. Esta fase foi aquela mostrada na Figura 4.64 (b) que durante o ataque térmico, em atmosfera ambiente, muda sua morfologia. Importante observar que a distribuição da fase secundária na amostra a 1500°C é totalmente diferente da observada na amostra sinterizada a 1400°C, ver Figura 4.61.

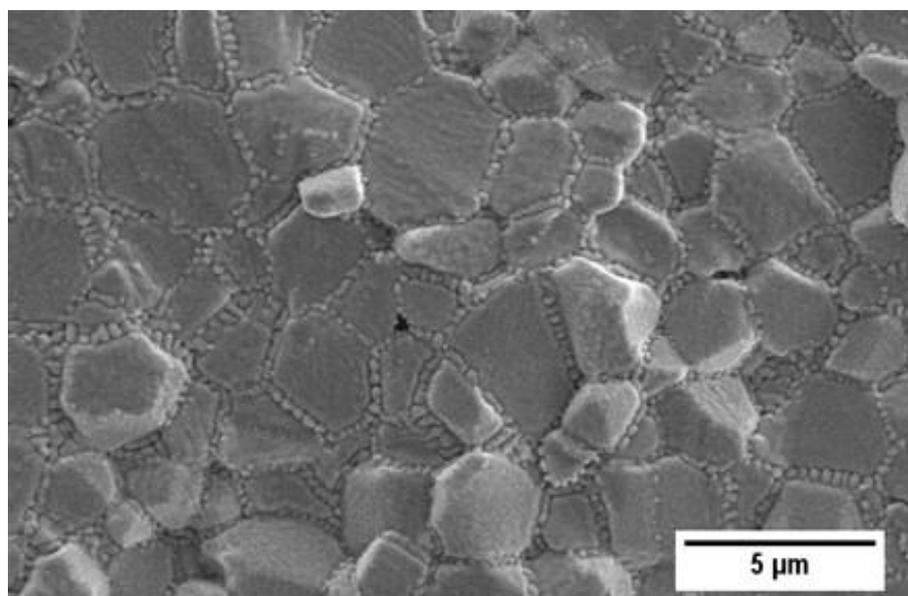


Figura 4.65 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (atacada termicamente 1200°C por 15min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1500°C.

A amostra sinterizada a 1600°C apresentou fratura rigorosamente pelo contorno de grão, mostrada na Figura 4.66. Na imagem de menor magnificação estão marcadas com círculos pequenas esferas remanescentes de fase líquida. Dentre todas as amostras obtidas neste trabalho, esta apresenta superfície de fratura aparentemente livre de segunda fase. Contudo, o ataque térmico a 1200°C por 15 minutos de uma amostra irmã da Figura 4.66 introduziu uma textura nas superfícies dos grãos não observada nas demais amostras obtidas em temperaturas de sinterização inferiores mostrada na Figura 4.67.

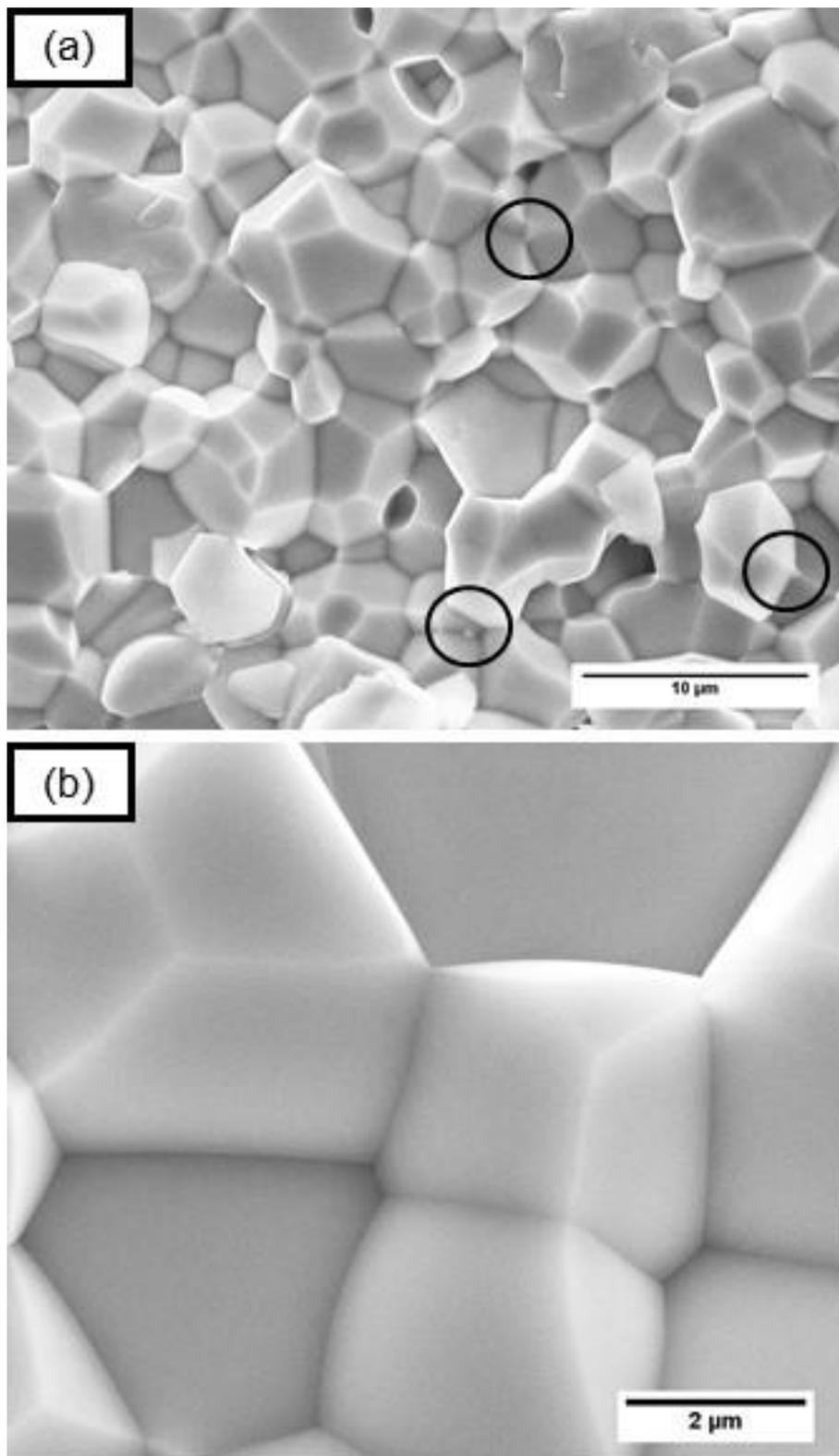


Figura 4.66 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado em 1600°C.

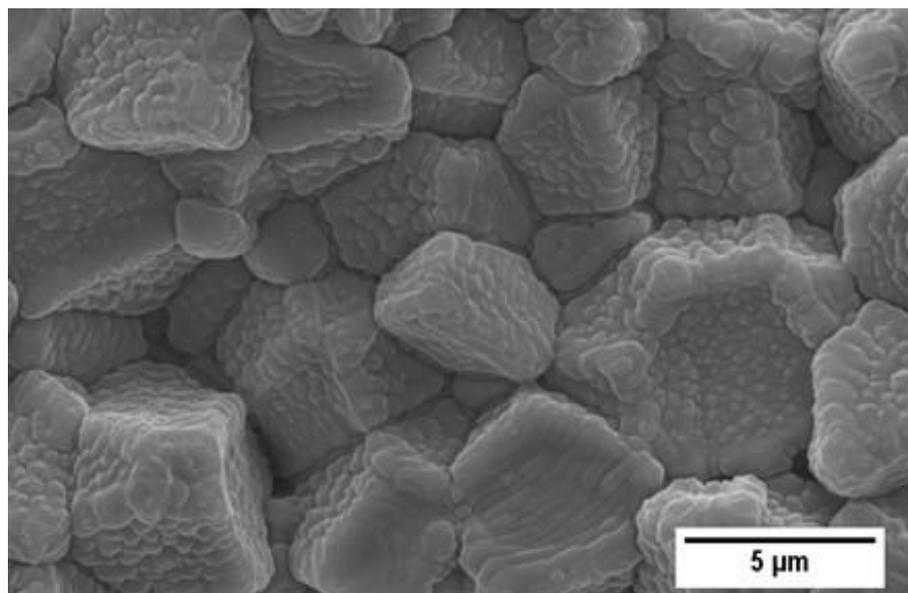


Figura 4.67 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente (1200°C por 15 min) de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1600°C.

A textura observada na imagem da Figura 4.67 é consequência da ocorrência da fratura por contornos de grão. Desta forma, toda superfície exposta são contornos que devem conter um filme vítreo, e que na temperatura de ataque está no estado líquido e, em contato com a atmosfera ambiente favorece a degradação da superfície, como por exemplo a vaporização de Ba, isto é, nem todo o volume criado sobre os contornos é devido à fase líquida. Para confirmar esta suposição, análise de microscopia eletrônica de transmissão deve ser feita em amostra sem ataque térmico, o que é deixado para trabalhos futuros.

A difração de raios X da amostra BCY M24h20:1 S1600 detectou apenas a fase perovskita BCY, como mostra a Figura 4.68.

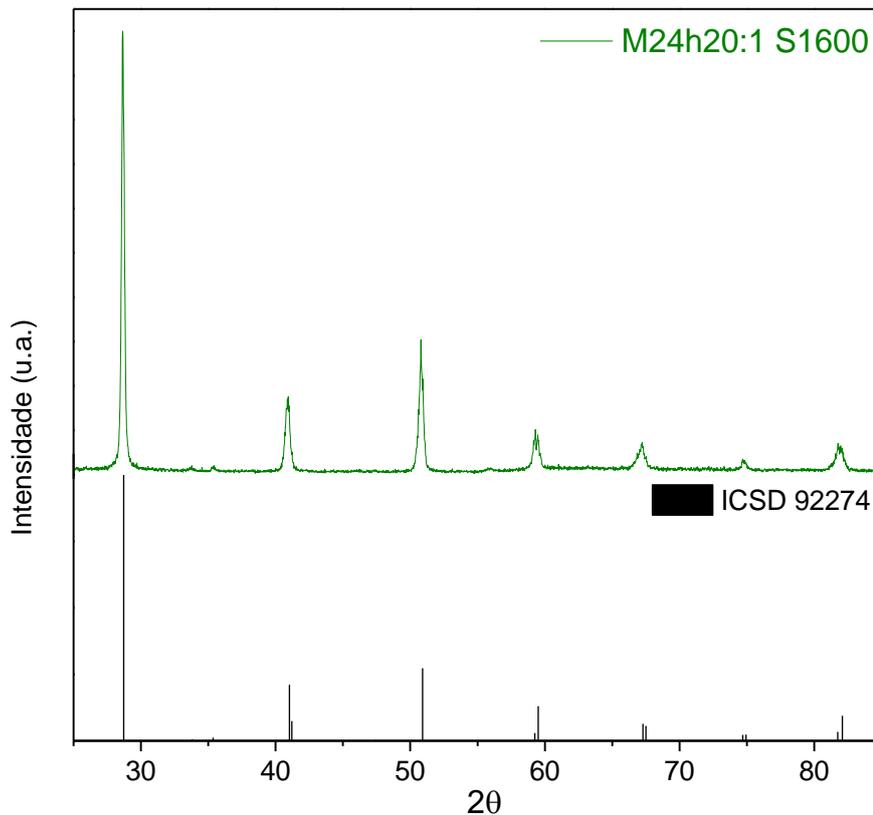


Figura 4.68 - Difratoograma de raios X do BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizado a 1600.

4.2.3 Resumo Sinterização Mistura de Óxidos Sem Aditivo de Sinterização

O desenvolvimento microestrutural da perovskita BCY sem aditivo de sinterização é auxiliado pela presença de uma fase líquida intrínseca do sistema que se forma em torno de 1200°C. Contudo, esta fase só favorece densificação se o pó estiver livre de aglomerados/agregados e possuir pequeno tamanho de partículas. Porém, a ocorrência de densificação maior que 95% em baixa temperatura, que foi a 1200°C nesta tese, não significa que a propriedade de interesse seja atingida. Foi necessária sinterização a 1600°C para se obter a melhor resposta elétrica, como será mostrado mais adiante nesta tese, utilizando compactados de pós já na estrutura perovskita obtidos por mistura de óxidos e moídos severamente até a obtenção de tamanho médio de partículas de 87nm.

4.2.4 Sinterização dos pós obtidos por Mistura de Óxidos utilizando ZnO como Aditivo de Sinterização

Como a literatura é rica em resultados sobre o uso de ZnO como aditivo de sinterização para ceratos e zirconatos [108,110,116–118,138–140], lembrando que os resultados já apresentados nesta tese mostram que, em termos de densificação, o seu uso não seja necessário desde que pós devidamente desaglomerados sejam utilizados, o ZnO foi adicionado seguindo o mesmo procedimento adotado para os pós sem aditivo com o objetivo de verificar sua atuação nos pós preparados nesta tese.

Em trabalho anterior do grupo de pesquisa [121], do qual esta tese foi continuação, foi investigado o efeito do ZnO na sinterização do BCY preparados com as mesmas matérias primas utilizadas nesta tese, mas preparado com método de mistura/moagem menos eficiente que nesta tese. A Figura 4.69 mostra as curvas de densificação das amostras de BCY sem e com ZnO e também a superfície de fratura atacada termicamente da amostra com ZnO sinterizada a 1300°C.

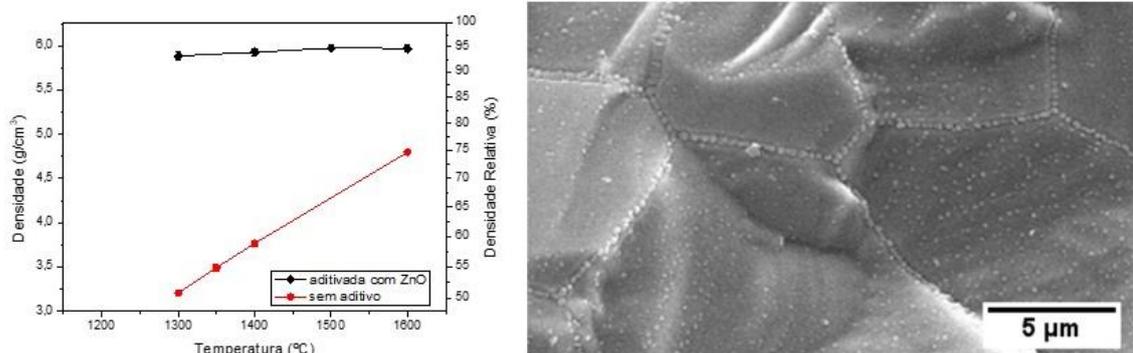


Figura 4.69 - Curva de densificação e microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura atacada termicamente da amostra com ZnO sinterizada a 1300°C da referência [121].

A amostra sem aditivo apresentou baixa sinterabilidade atingindo 75% de densificação após sinterização a 1600°C, enquanto que a amostra aditivada atingiu 92% de densificação após sinterização a 1300°C. Na fratura atacada é

observada fase secundária em contorno e superfície do grão similar ao observado nas amostras obtidas neste trabalho, mas sem o aditivo.

A adição de 0,5% em massa de ZnO nos pós preparados nesta tese teve um efeito diferente do obtido anteriormente, como mostra a curva de densificação da Figura 4.70 que compara o comportamento do compactado preparado com 8 horas de moagem na relação meio de moagem/material 20:1 com os compactados aditivados com ZnO preparado também com 8 horas de moagem e nas relação meio de moagem/material 5:1 e 20:1. Enquanto que a amostra sem aditivo atingiu densificação de 95% a 1200°C e manteve constante para temperaturas maiores, as amostras aditivadas atingiram a máxima densidade a 1150°C, contudo, apresentaram queda contínua para maiores temperaturas. Como já foi mostrado anteriormente, a densificação ocorre por fase líquida, portanto o decréscimo da densidade das amostras contendo ZnO sugere que ele participa da fase líquida alterando suas características.

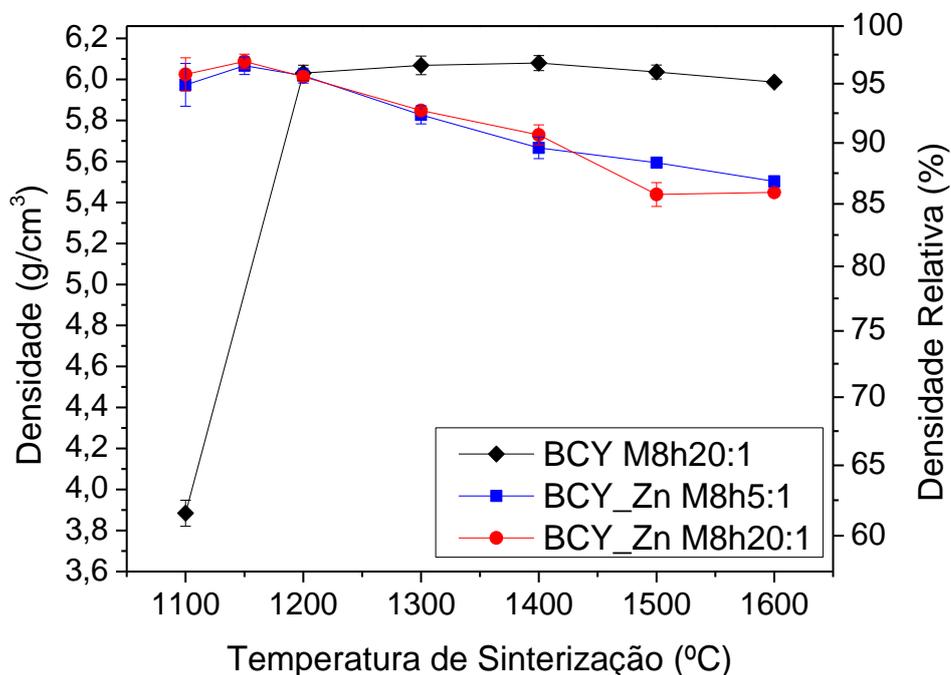


Figura 4.70 - Densidade em função da temperatura de sinterização com patamar de 10 horas para o BCY contendo ZnO como aditivo de sinterização comparado com amostra sem ZnO.

A Figura 4.71 mostra a superfície de fratura e a superfície polida e atacada termicamente para amostra aditivada e preparada com 8 horas de moagem e meio de moagem/material 5:1 sinterizada a 1200°C.

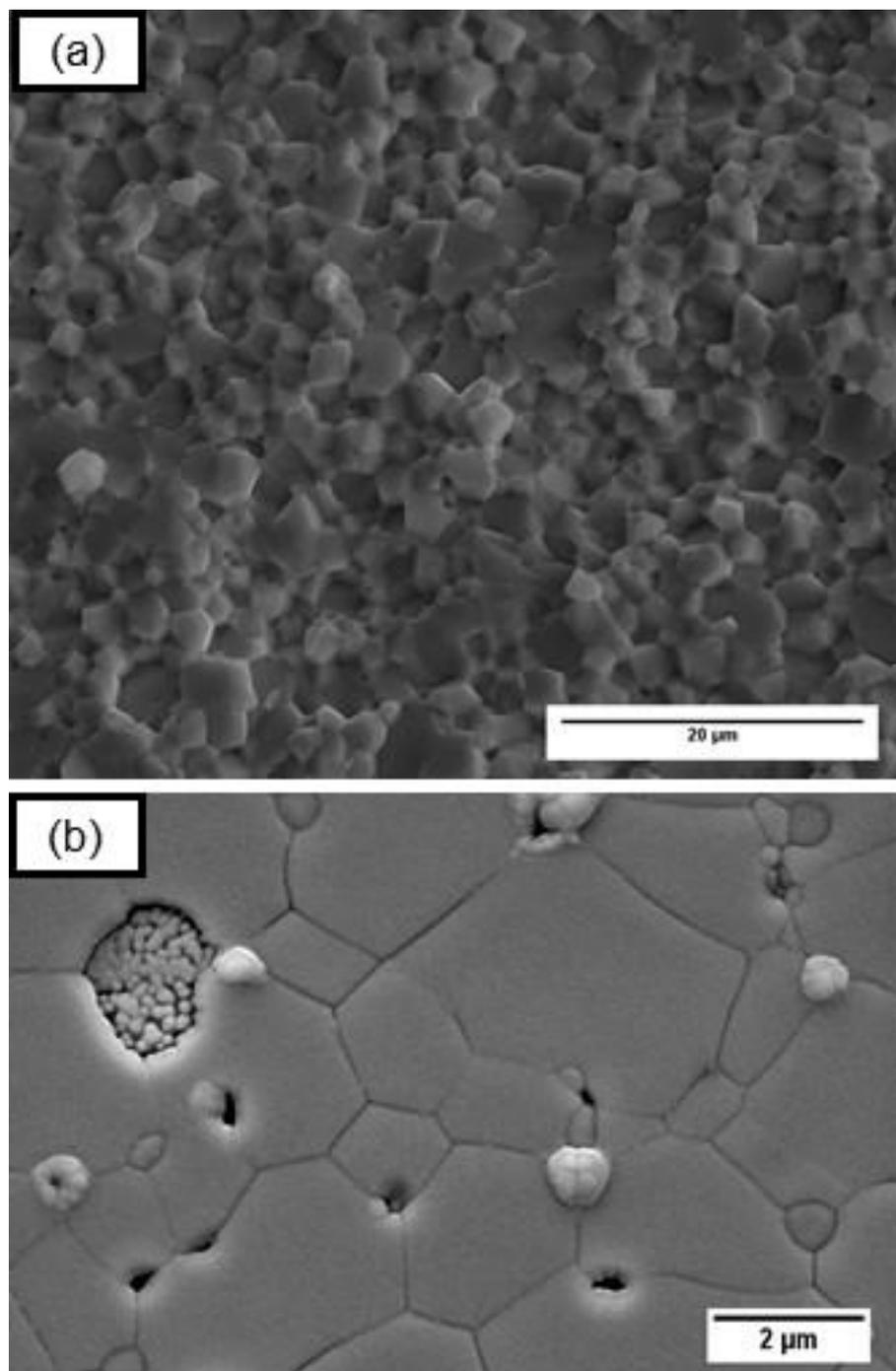


Figura 4.71 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (a) e superfície polida e atacada termicamente (1100°C por 5min) (b) de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado em 1200°C.

Na superfície polida são observadas fases secundárias e contornos de grão espessos. Esta superfície foi submetida ao mapeamento químico por EDS mostrado na Figura 4.72, onde é visualizado intensa heterogeneidade química com uma fase rica em ítria e com concentração de Zn provavelmente em região rica em fase líquida, além de estar distribuído em toda a área analisada. A heterogeneidade química pode ser atribuída à pequena relação entre meio de moagem e material.

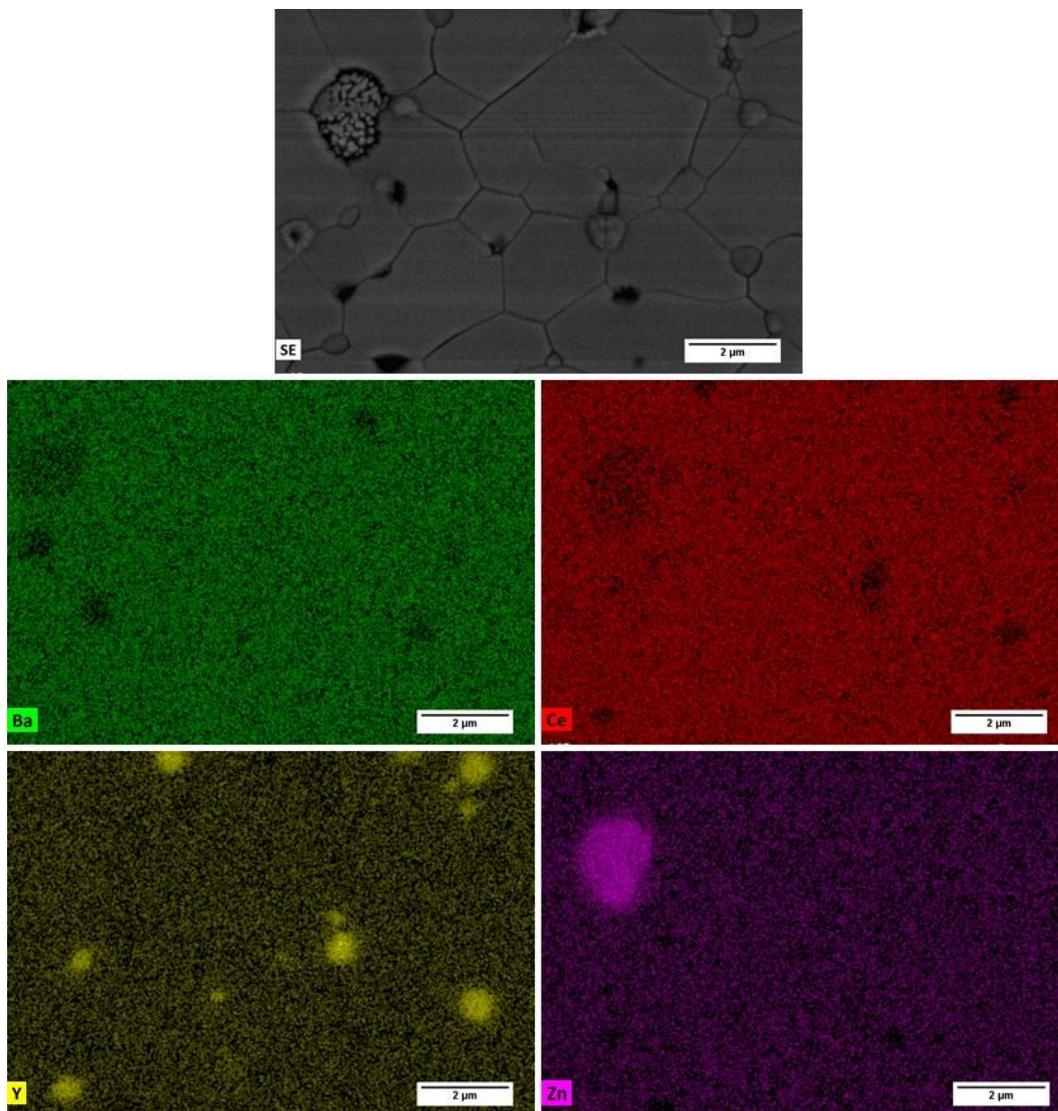


Figura 4.72 Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 8 horas com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C.

A Figura 4.73 mostra a superfície polida e atacada termicamente a 1100°C por 5 min de amostra aditivada com ZnO preparada com 8 horas de moagem, mas com relação meio de moagem/material 20:1 e sinterizada a 1200°C. Observa-se um acentuado crescimento de grão e fase secundária presente em contorno de grão pode ser visualizada na imagem de maior aumento, Figura 4.73 (b).

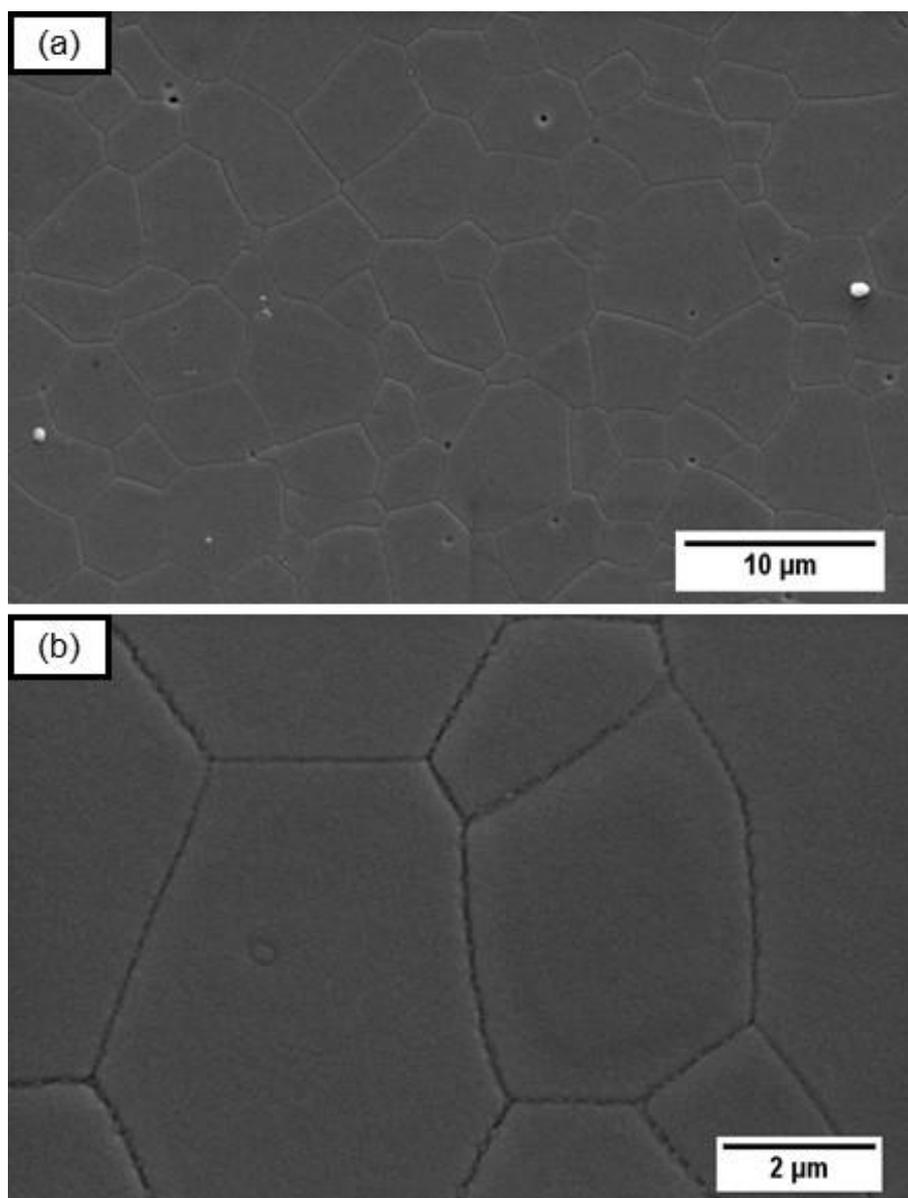


Figura 4.73 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5min) de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C.

A Figura 4.74 mostra o mapeamento químico por EDS da superfície mostrada na Figura 4.73 onde observa-se uma excelente homogeneidade química com o Zn distribuído uniformemente em toda superfície, inclusive contorno de grão. Apenas uma pequena concentração de Y é observada no único poro da superfície, provavelmente preenchido com fase advinda da fase líquida.

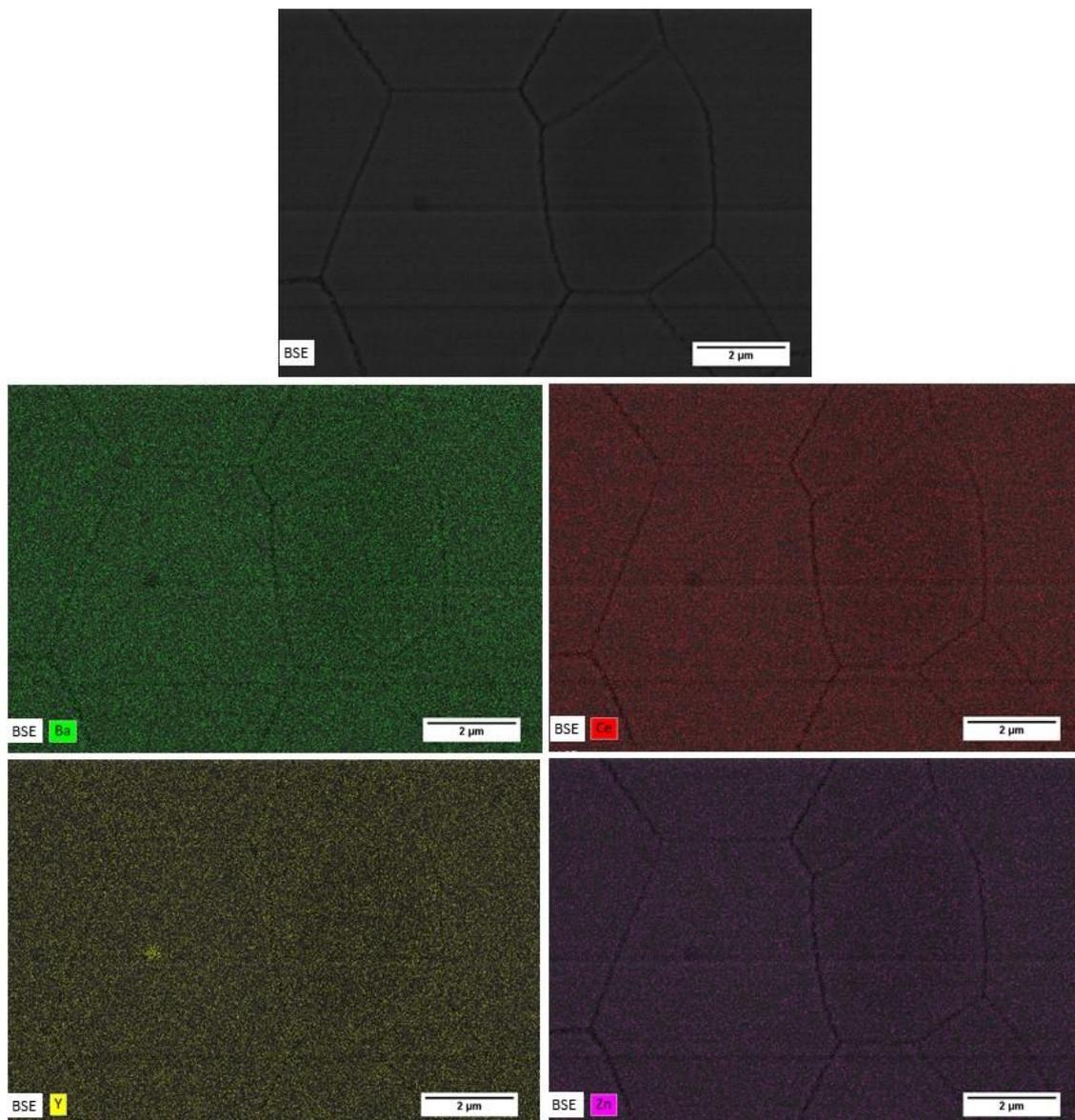


Figura 4.74 - Mapeamento químico por EDS da superfície de fratura polida e atacada termicamente (1100°C por 5 min) de BCY obtido em moagem de 8 horas com meio de moagem/material 20:1 contendo ZnO sinterizado a 1200°C .

A literatura é bastante controversa sobre o mecanismo de atuação do ZnO nas perovskitas ceratos e zirconatos [138,139]. A análise microestrutural apresentada acima mostra a presença de Zn tanto no grão como no contorno de grão, neste caso atuando na fase líquida. Durante a sinterização, o Zn favorece o crescimento de grão, como pode ser visto nos valores de tamanho médio de grão mostrados na Tabela 4.1 para BCY obtido em 8 horas de moagem com relação meio de moagem/material de 20:1 sem aditivo e com Zn como aditivo de sinterização.

Tabela 4.1 - Tamanho Médio de Grão

Amostra	Tamanho de Grão (μm)
BCY M8h20:1 S1200	0,48
BCY M8h20:1 S1400	2,02
BCY M8h20:1 S1600	6,32
BCY_Zn M8h20:1 S1200	5,30

Para ilustrar a queda da densidade com temperaturas de sinterização superiores a 1150°C para amostras aditivadas com ZnO mostrada na Figura 4.70, na Figura 4.75 é mostrado uma imagem de MEV da amostra obtida com relação meio de moagem/material 5:1 e sinterizada a 1400°C, onde poros enormes são observados. A Figura 4.75 mostra também uma anexação mostrando a superfície da pastilha com a bolha interna.

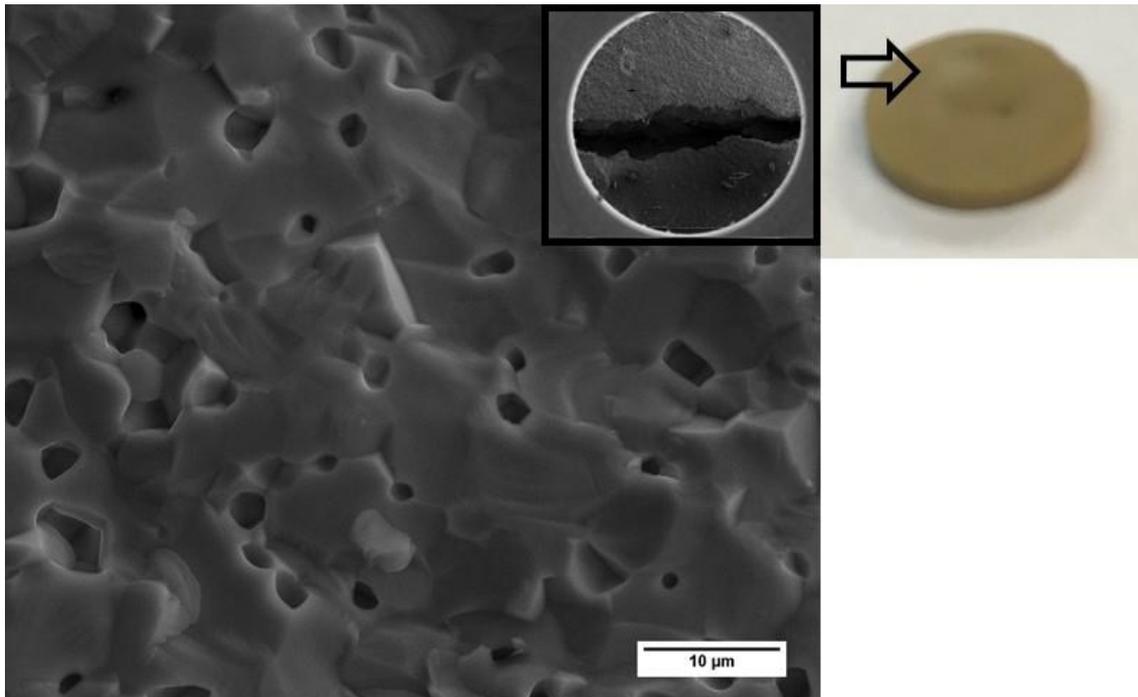


Figura 4.75 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 5:1 contendo ZnO sinterizado a 1400°C.

Portanto, o ZnO quando uniformemente distribuído tem uma participação muito efetiva na fase líquida intrínseca do sistema favorecendo crescimento de grão, mas o contorno de grão permanece com elevada quantidade de fase secundária. No próximo item será apresentada a análise da influência do ZnO na condutividade elétrica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A medida de condutividade elétrica foi realizada com o objetivo de identificar quais condições de processamento utilizadas, isto é, quais microestruturas obtidas limitam a condutividade elétrica. Como descrito no capítulo 3 Materiais e Métodos, a técnica utilizada foi a espectroscopia de impedância na faixa de 5Hz a 13MHz em função da temperatura na atmosfera ambiente, atmosfera rica em vapor de água, e atmosfera seca. Serão apresentados apenas os resultados relativos às amostras obtidas na condição

de processamento com moagem de 24 horas e com meio de moagem/material 20:1 visto que esta condição forneceu misturas mais homogêneas.

A título de ilustração, a Figura 4.76 mostra espectros de impedância obtidos em diferentes temperaturas em atmosfera ambiente de amostras BCY obtidas com 24 horas de moagem e relação meio de moagem 20:1 e sinterizadas a 1400°C. O espectro é formado pela resposta do grão, do contorno de grão e dos eletrodos. Observa-se que com o aumento da temperatura de medida o espectro vai se deslocando para frequências maiores, de modo que a partir de 260°C o grão já não é visualizado. Como calcular a condutividade do grão e do contorno de grão desses espectros está descrito no capítulo 3 Materiais e Métodos.

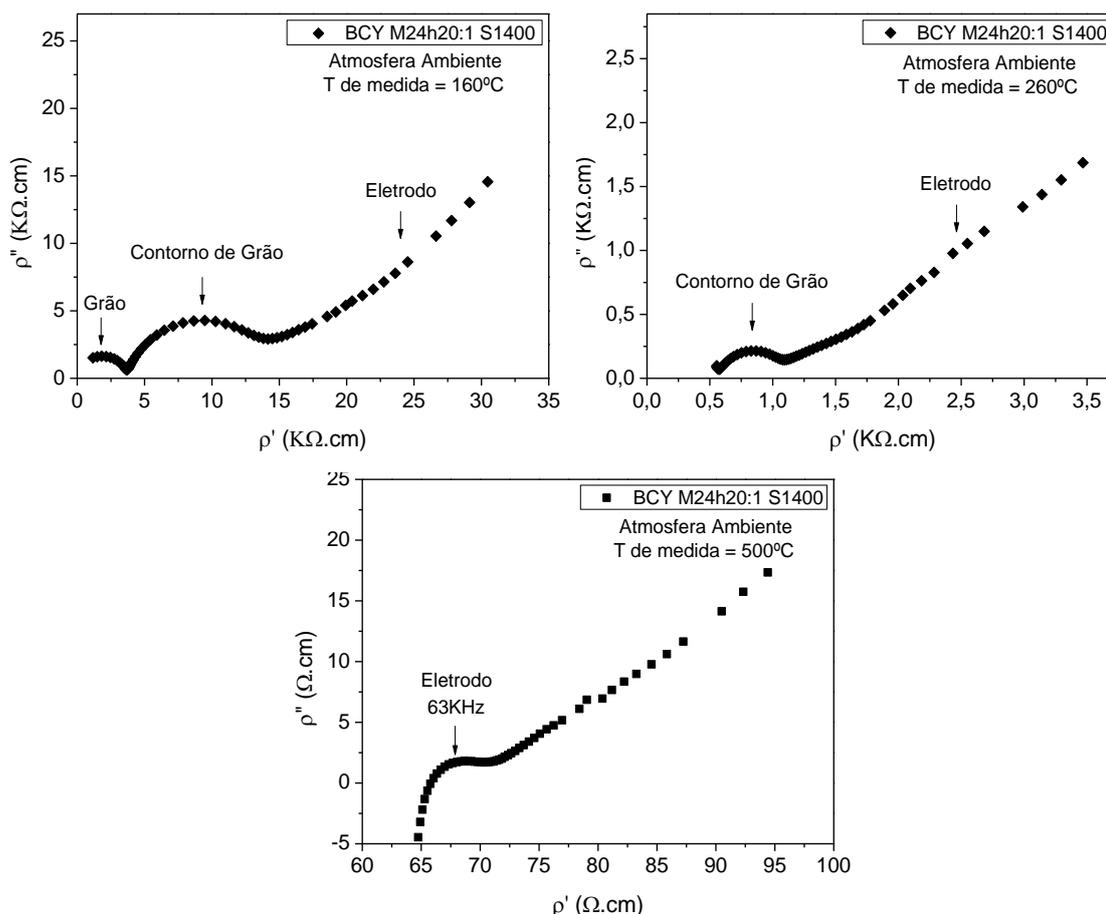


Figura 4.76 Espectros obtidos em atmosfera ambiente de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 e sinterizado a 1400°C.

A Figura 4.77 mostra o gráfico de Arrhenius de condutividade elétrica total da amostra de BCY M24h20:1 sinterizada a 1200°C obtida na atmosfera ambiente (logo após sinterização), em atmosfera úmida (depois de 12 horas de tratamento a 600°C nesta atmosfera) e em atmosfera seca (depois de 12 horas de tratamento a 600°C nesta atmosfera). A primeira observação importante a respeito deste resultado é que as energias de ativação nas três condições são muito próximas e características da condutividade protônica. A segunda observação é que a condutividade em atmosfera úmida é igual à da atmosfera ambiente, isto é, durante o tratamento térmico em atmosfera úmida não foi introduzido portadores adicionais além daqueles introduzidos durante a sinterização. E a terceira observação é que após tratamento e atmosfera seca ocorreu um pequeno decréscimo da condutividade, mas sem mudar a energia de ativação, isto é, o mecanismo de condução é o mesmo, por prótons, apenas o número de portadores foi reduzido. Esta insensibilidade à variação de atmosfera indica que os grãos não estão acessíveis, isto é, estão bloqueados pela fase secundária presente em contorno de grão como discutido no item 4.2.2.2. Portanto, a microestrutura desenvolvida nesta condição de sinterização não favorece a propriedade de interesse. Durante a operação da célula o próton necessita atravessar o eletrólito e se o contorno é bloqueante à ele não irá gerar a corrente elétrica desejada.

Resultado muito semelhante ao mostrado na Figura 4.77 foi observado na amostra sinterizada a 1400°C, mostrado na Figura 4.78. Portanto, ter atingido elevada densidade após sinterização a 1200°C, ainda durante a sinterização a 1400°C o arranjo da fase secundária proveniente da fase líquida não favorece a condutividade.

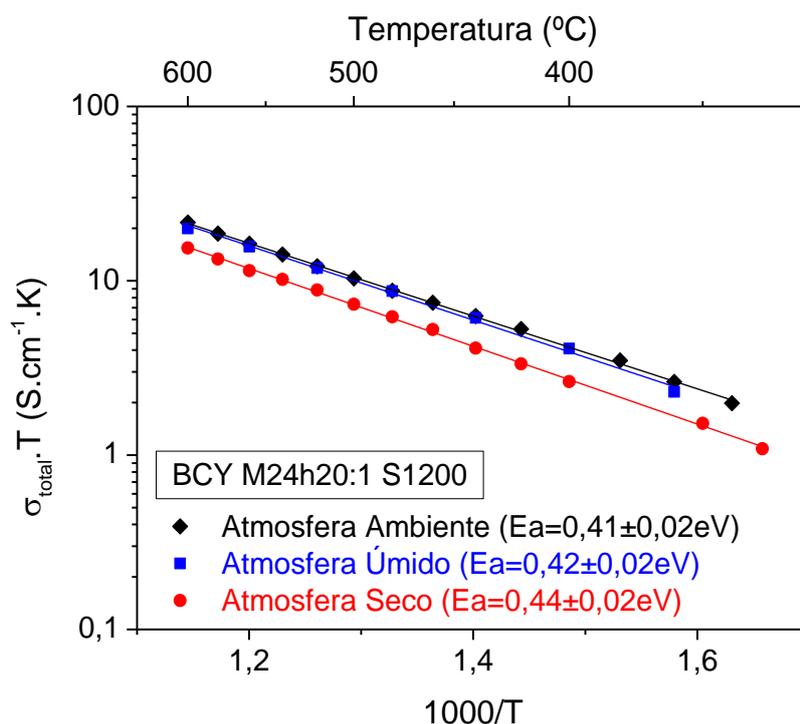


Figura 4.77 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1200°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.

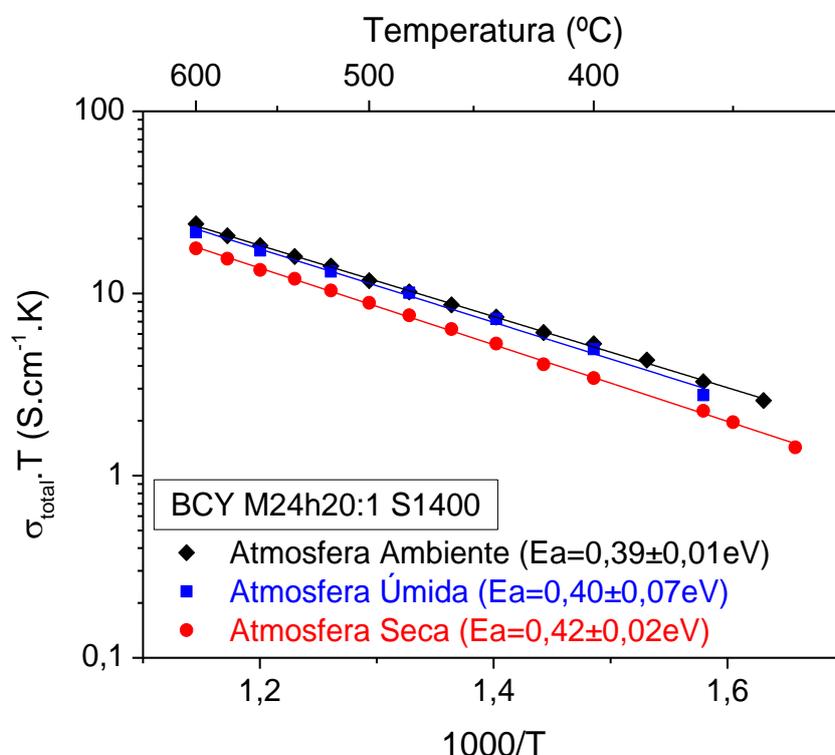


Figura 4.78 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1400°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.

Porém, a amostra sinterizada a 1600°C apresentou comportamento bastante diferenciado em relação às submetidas à menores temperaturas de sinterização, como mostra a Figura 4.79. A condutividade em atmosfera ambiente logo após retirada a amostra do forno de sinterização apresentou condutividade protônica, com energia de ativação de 0,40eV. Em seguida foi submetida à tratamento em atmosfera seca e medida sua condutividade nesta atmosfera e observado mudança de portador pois a energia de ativação obtida nesta medida foi de 0,66eV que é característica da condução de íons oxigênio. Portanto, durante o tratamento em atmosfera seca as hidroxilas deixaram a estrutura cristalina deixando vacâncias de oxigênio que passaram então a viabilizar a condução de íons oxigênio. Este comportamento indica que a distribuição da fase secundária na microestrutura está adequada permitindo que a mudança de atmosfera atinja os grãos.

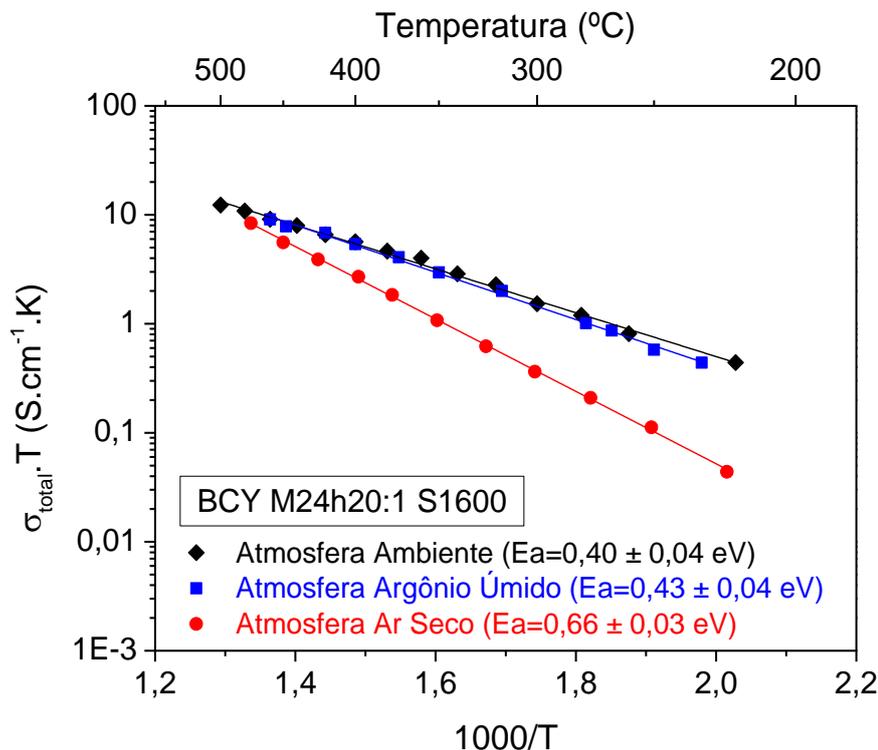


Figura 4.79 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizadas 1600°C em atmosfera ambiente, úmida e seca.

Para confirmar essas observações, foram analisadas as condutividades do grão e do contorno de grão separadamente. A Figura 4.80 mostra o resultado obtido. Quando a amostra foi submetida à atmosfera seca tanto o grão como o contorno passaram a apresentar condução de O^{2-} . Quando a amostra foi submetida à atmosfera úmida os grãos voltam a absorver OH^- e a condutividade volta a ser protônica. Esta reversibilidade é reflexo de uma microestrutura adequada para a aplicação deste material como eletrólito sólido em células a combustível.

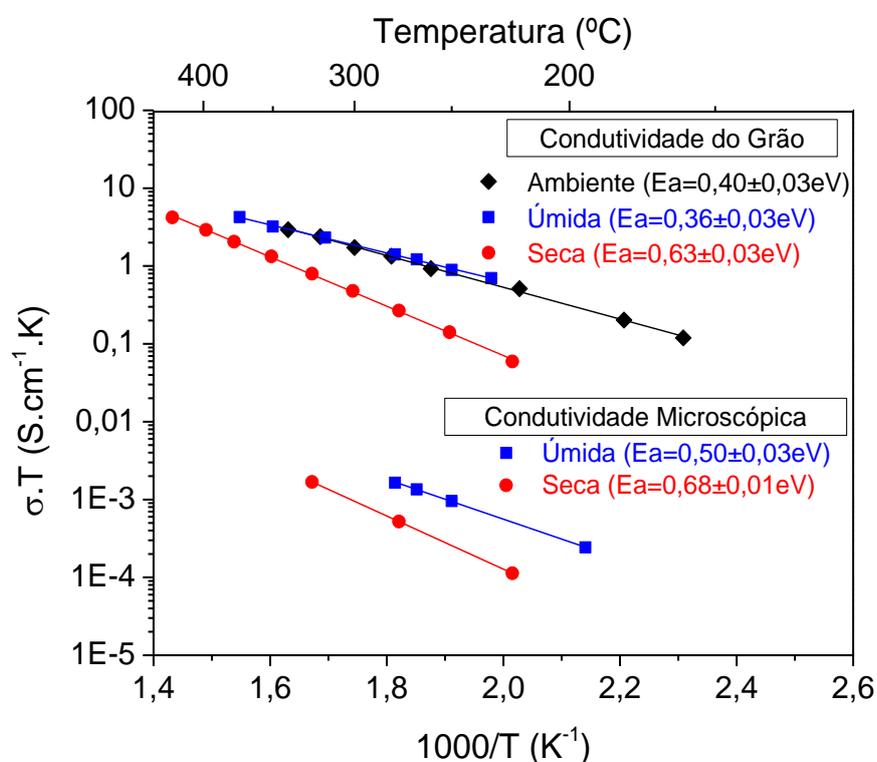


Figura 4.80 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão e microscópica da amostra de BCY obtido em 24 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sinterizada 1600°C em atmosfera ambiente, úmida e em fluxo de ar seco.

Com a adição de ZnO na composição BCY M8h20:1 foi observado decréscimo na condutividade total, como mostra a Figura 4.81. Analisando-se as contribuições de grão e contorno de grão, Figura 4.82, é observado que grande decréscimo ocorre na condutividade do contorno de grão. Este resultado está em pleno acordo com a microestrutura obtida com a adição de ZnO, que gerou um contorno de grão rico em fase secundária como mostrado na Figura 4.73.

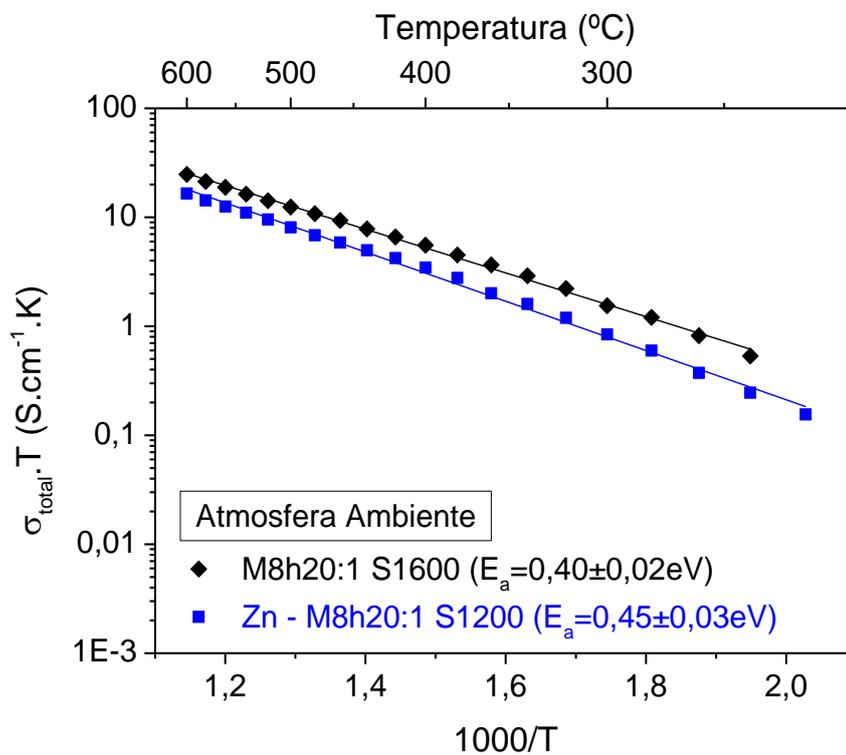


Figura 4.81 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sem aditivo e contendo ZnO como aditivo de sinterização.

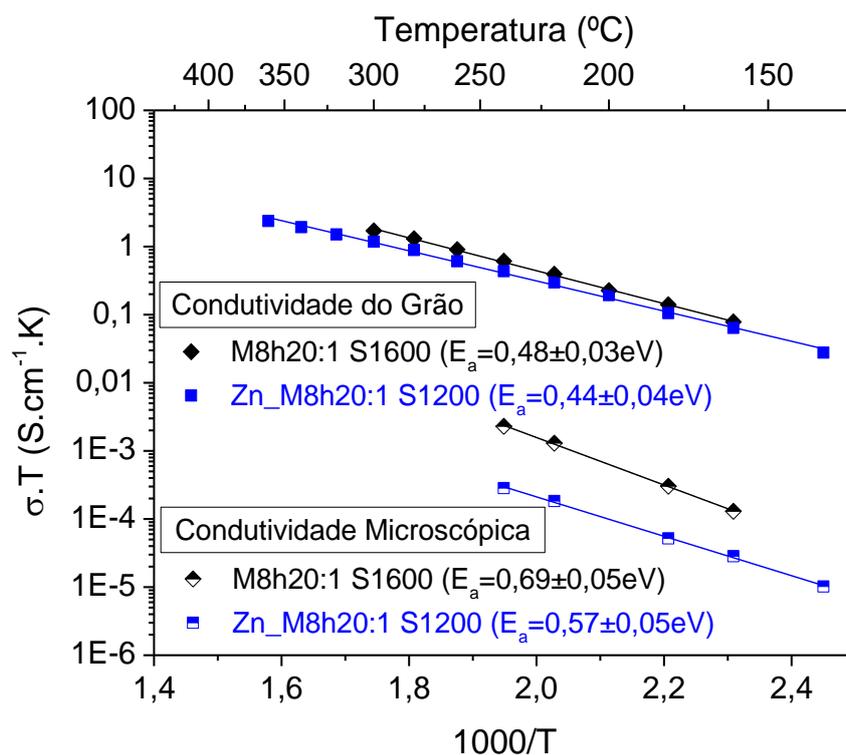


Figura 4.82 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão, do contorno de grão e específica de amostras de BCY obtido em 8 horas de moagem com meio de moagem/material 20:1 sem aditivo e contendo ZnO como aditivo de sinterização.

Portanto, os resultados de caracterização elétrica corroboram o desenvolvimento microestrutural discutido nesta tese. Não basta densificar em temperatura baixa, é necessário temperaturas mais elevadas para atingir o arranjo microestrutural que favoreça a resposta elétrica adequada.

5 CONCLUSÕES

- Obtenção de pós submicrométricos e nanométricos, tamanho de partículas inferiores a 100nm, de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ é possível ocorrer utilizando o processo convencional de mistura de óxidos intercalando moagem e calcinações desde que elevada relação (meios de moagem/material) e longos tempos de moagem em moinho vibratório sejam empregados.

- A sinterabilidade do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ é realmente baixa como menciona a literatura, porém é consequência do estado de aglomeração da mistura. A investigação sobre o desenvolvimento microestrutural da perovskita BCY sem aditivo de sinterização permite concluir que existe uma fase líquida intrínseca no sistema que se forma em torno de 1200°C, ainda não mencionada na literatura. Contudo, esta fase só favorece densificação se o pó estiver livre de aglomerados/agregados e possuir pequeno tamanho de partículas, submicrométrico e nanométrico. Se o compacto verde contém agregados a fase líquida é consumida na densificação do próprio agregado e macroporos permanecem mesmo após sinterização a 1600°C. Se o compacto verde de pós submicrométrico ou nanométrico é livre de agregados a fase líquida auxilia a densificação de forma homogênea a qual ocorre rapidamente em torno da temperatura de formação da fase líquida. Contudo, após densificação em baixa temperatura é necessário temperaturas maiores para permitir a distribuição adequada da fase secundária advinda da fase líquida de modo a estabelecer a propriedade de interesse adequada, no caso a condutividade elétrica protônica.

- A presença de ZnO como aditivo de sinterização nos compactados de partículas nanométricas, quando uniformemente distribuído teve uma participação muito efetiva na fase líquida intrínseca do sistema favorecendo crescimento de grão, mas o contorno de grão permaneceu com elevada quantidade de fase secundária o que resultou em baixa condutividade elétrica do contorno de grão.

- Os resultados de caracterização elétrica corroboraram o desenvolvimento microestrutural proposto nesta tese. Não basta densificar em temperatura baixa, é necessário temperaturas mais elevadas para permitir a

evolução da fase secundária advinda da fase líquida de modo a fornecer contornos de grão que permitam a mobilidade do próton através do eletrólito.

Portanto, os objetivos propostos foram plenamente atingidos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os contornos de grão das amostras BCY M24h20:1 S1600 por microscopia eletrônica de transmissão para investigar a espessura e distribuição da fase vítrea.

- Investigar a estabilidade química do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ obtidos a partir de pós nanométricos por mistura de óxidos.

- Realizar testes de células unitárias utilizando BCY M24h20:1 S1600 como eletrólito.

- Aplicar o processamento utilizado nesta tese em outros sistemas condutores protônicos também considerados de baixa sinterabilidade, por exemplo, ceratos de bário misto e zirconatos.

7 REFERÊNCIAS

- [1] ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, 2009.
- [2] STAMPULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295–304, 2002.
- [3] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.
- [4] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2423–2435, 2000.
- [5] **Fuel Cell Handbook**. 7^o edição ed. Springfield, VA, USA: EG&G Services for the U.S. Department of Energy, National Technical Information Service, 2004.
- [6] HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, 2003.
- [7] CASSIDY, M. Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 6, n. 5, 2017.
- [8] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and Their Applications**. Weinheim: VCH, 1996.
- [9] ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 1, p. 17–28, 2003.
- [10] MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology -features and applications. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1–4, p. 271–277, 2004.
- [11] FABBRI, E.; PERGOLESI, D.; TRAVERSA, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 11, p. 4355–4369, 2010.
- [12] SINGH, P.; MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 1, n. 1, p. 5–15, 2004.
- [13] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. West Sussex,

England: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.

[14] JIANG, S. P.; CHAN, S. H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 14, p. 4405–4439, 2004.

[15] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433–455, 2002.

[16] LO FARO, M. et al. Fuel flexibility: A key challenge for SOFC technology. **Fuel**, v. 102, p. 554–559, 2012.

[17] CACCIOLA, G.; ANTONUCCI, V.; FRENI, S. Technology up date and new strategies on fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1–2, p. 67–79, 2001.

[18] FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **WIREs Energy and Environment**, v. 2, n. 1, p. 52–72, 2013.

[19] 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.

[20] ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering A**, v. 362, n. 1–2, p. 228–239, 2003.

[21] FABBRI, E.; PERGOLESI, D.; TRAVERSA, E. Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 1–9, 2010.

[22] SINGH, B. et al. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review. **Journal of Power Sources**, v. 339, p. 103–135, 2017.

[23] JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 660–674, 2010.

[24] ATKINSON, A. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature materials**, v. 3, n. 1, p. 17–27, 2004.

[25] SUN, C.; HUI, R.; ROLLER, J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 7, p. 1125–1144, 2009.

[26] SKINNER, S. J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 2, p.

113–121, 2001.

[27] SINGHAL, S. C.; KENDALL, K. (EDS.). **High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells**. Oxford: Elsevier, 2003.

[28] STEELE, B. C.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. November, p. 345–352, 2001.

[29] TARANCÓN, A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature. **Energies**, v. 2, n. 4, p. 1130–1150, 2009.

[30] WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. **Science**, v. 334, n. 6026, p. 935–939, 2011.

[31] FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 30–40, 2006.

[32] AGUADERO, A. et al. Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 9, p. 3925–3948, 2012.

[33] GORTE, R. J. Cooling down ceramic fuel cells. **Science**, v. 349, n. 6254, p. 1290–1290, 2015.

[34] ZHANG, Y. et al. Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 ° C. **Advanced Materials**, v. 1700132, p. 1–33, 2017.

[35] RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1161–1172, 2001.

[36] FERGUS, J. W. et al. (EDS.). **Solid Oxide Fuel Cells - Materials Properties and Performance**. Florida: CRC Press, 2009.

[37] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2 Edition ed. New York: Jhon Wiley & Sons, 1976.

[38] BARSOUM, M. W. **Fundamentals Of Ceramics**. Nova York: Taylor & Francis, 2003.

[39] GREGORI, G.; MERKLE, R.; MAIER, J. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 252–305, 2017.

[40] SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, v.

6, n. 3, p. 30–37, 2003.

[41] KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, n. 1–4, p. 135–149, 2004.

[42] 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.

[43] KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.

[44] MARRONY, M. (ED.). **Proton-Conducting Ceramics From Fundamentals to Applied Research**. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.

[45] KREUER, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610–641, 1996.

[46] IWAHARA, H. et al. Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production. **Solid State Ionics**, v. 4, p. 359–363, 1981.

[47] MOURE, C.; PEÑA, O. Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, p. 123–148, 2015.

[48] ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Boston: Springer US, 2009.

[49] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. 2 Edition ed. New York: Springer New York, 2013.

[50] IWAHARA, H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 77, p. 289–298, 1995.

[51] ZAJĄC, W. et al. Applicability of Gd-doped BaZrO₃, SrZrO₃, BaCeO₃ and SrCeO₃ proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 471–484, 2013.

[52] KREUER, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1–4, p. 1–15, 1997.

[53] ZAKOWSKY, N.; WILLIAMSON, S.; IRVINE, J. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications. **Solid**

State Ionics, v. 176, n. 39–40, p. 3019–3026, 2005.

[54] 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.

[55] KATAHIRA, K. et al. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1–2, p. 91–98, 2000.

[56] FABBRI, E. et al. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8} - xZr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v. 179, n. 15–16, p. 558–564, 2008.

[57] RYU, K. H.; HAILE, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1, p. 355–367, 1999.

[58] MEDVEDEV, D. et al. BaCeO₃: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72–129, 2014.

[59] KNIGHT, K. S. Structural phase transitions in BaCeO₃. **Solid State Ionics**, v. 74, n. 3–4, p. 109–117, 1994.

[60] ERIKSSON ANDERSSON, A. K. et al. Thermal evolution of the crystal structure of proton conducting BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} from high-resolution neutron diffraction in dry and humid atmosphere. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 23, p. 10834–10846, 2015.

[61] KNIGHT, K. S.; SOAR, M.; BONANOS, N. Crystal Structures of Gadolinium- and Yttrium-doped Barium Cerate. **J. Mater. Chem**, v. 2, n. 7, p. 709–712, 1992.

[62] MELEKH, B.-T. et al. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped BaCeO₃, SrCeO₃ prepared by inductive melting. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1–4, p. 465–470, 1997.

[63] MÜNCH, W. et al. Relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped BaCeO₃ and SrCeO₃. **Phase Transitions**, v. 68, n. 3, p. 567–586, 1999.

[64] TAKEUCHI, K. et al. The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: Their dependence on Y concentration and hydrogen doping. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1–2, p. 63–77, 2000.

[65] SLADE, ROBERT C. T.; SINGH, N. Systematic examination of hydrogen ion

conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics. **Solid State Ionics**, v. 46, p. 111–115, 1991.

[66] IWAHARA, H.; YAJIMA, T.; USHIDA, H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($H^+ + O^{2-}$) in $BaCeO_3$ - based electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 1, p. 267–271, 1994.

[67] GUAN, J. et al. The Effects of Dopants and A:B Site Nonstoichiometry on Properties of Perovskite-Type Proton Conductors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 5, p. 1780, 1998.

[68] WU, J. et al. Atomistic study of doped $BaCeO_3$: Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 4, p. 846–851, 2005.

[69] GIANNICI, F. et al. Dopants and defects: Local structure and dynamics in barium cerates and zirconates. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 3–4, p. 122–125, 2010.

[70] AMSIF, M. et al. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-\delta}$ proton conductors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 7, p. 3461–3469, 2011.

[71] FU, Y. P.; WENG, C. S. Effect of rare-earth ions doped in $BaCeO_3$ on chemical stability, mechanical properties, and conductivity properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 10793–10802, 2014.

[72] KRUTH, A.; IRVINE, J. T. S. Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites. **Solid State Ionics**, v. 162–163, p. 83–91, 2003.

[73] GIANNICI, F. et al. Indium doping in barium cerate: The relation between local symmetry and the formation and mobility of protonic defects. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5714–5720, 2007.

[74] DI BARTOLOMEO, E. et al. Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x}$ electrolyte for IT-SOFCs. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 201–206, 2012.

[75] XIE, K.; YAN, R.; LIU, X. Stable $BaCe_{0.7}Ti_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ proton proton conductor for solid oxide fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1–2, p. 40–42, 2009.

[76] SHI, Z. et al. Samarium and yttrium codoped $BaCeO_3$ proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity. **ACS Applied Materials**

and Interfaces, v. 6, n. 7, p. 5175–5182, 2014.

[77] WANG, S. et al. Further optimization of barium cerate properties via co-doping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 387, n. January, p. 24–32, 2018.

[78] SHIMURA, T. et al. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 39–40, p. 2945–2950, 2005.

[79] MEDVEDEV, D. et al. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}. **Solid State Ionics**, v. 182, n. 1, p. 41–46, 2011.

[80] WANG, G.; LUO, J. Promoting influence of doping indium into BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} as solid proton conductor. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 6, p. 1174–1183, 2015.

[81] GUAN, J. et al. Transport properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α} mixed conductors for hydrogen separation. **Solid State Ionics**, v. 100, n. 1–2, p. 45–52, 1997.

[82] COORS, W. G.; READEY, D. W. Proton Conductivity Measurements in Yttrium Barium Cerate by Impedance Spectroscopy. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 11, p. 2637–2640, 2002.

[83] GORBOVA, E. et al. Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 21–26, p. 292–296, 2008.

[84] GORBOVA, E. et al. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 2, p. 207–213, 2008.

[85] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2 Edition ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

[86] ATHAYDE, D. D. et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2016.

[87] SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.

[88] PRINCIVALLE, A. et al. Sintering and conductivity of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} synthesized by the sol–gel method. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p.

9238–9245, 2011.

[89] KULKARNI, S.; DUTTAGUPTA, S.; PHATAK, G. Sol gel synthesis and protonic conductivity of yttrium doped barium cerate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 74, n. 1, p. 94–102, 2015.

[90] ALMEIDA DE OLIVEIRA, A. P. et al. Synthesis of BaCeO₃ and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} from mixed oxalate precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3597–3600, 2007.

[91] CHEN, F. et al. Preparation of Nd-doped BaCeO₃ proton-conducting ceramics by homogeneous oxalate coprecipitation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1533–1539, 1997.

[92] AMSIF, M. et al. Synthesis and characterisation of BaCeO₃-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 131–138, 2009.

[93] SAWANT, P. et al. Influence of synthesis route on morphology and conduction behavior of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 1, p. 189–195, 2012.

[94] CHIODELLI, G. et al. Role of synthetic route on the transport properties of BaCe_{1-x}Y_xO₃ proton conductor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, n. 1–2, p. 477–485, 2009.

[95] CAI, J. et al. Preparation method and cation dopant effects on the particle size and properties of BaCeO₃ perovskites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 10, p. 2729–2735, 2005.

[96] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 Edition ed. New York: Wiley & Sons, 1995.

[97] GUHA, J. P.; KOLAR, D. Phase Equilibria in the System BaO-CeO₂. **Journal of Materials Science**, v. 6, n. 9, p. 1174–1177, 1971.

[98] GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. New York: Springer, 1985.

[99] GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

[100] KINGERY, W. D.; NARASIMHAN, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 3, p. 307–310, mar. 1959.

- [101] BASSANO, A. et al. Synthesis of Y-doped BaCeO₃ nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 168–174, 2009.
- [102] LEE, D. W.; WON, J. H.; SHIM, K. B. Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process. **Materials Letters**, v. 57, n. 22–23, p. 3346–3351, 2003.
- [103] KHANI, Z. et al. New synthesis of nanopowders of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 4, p. 790–798, 2009.
- [104] FU, X. Z. et al. Y-doped BaCeO_{3-δ} nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2659–2663, 2010.
- [105] FANG, Z. Z.; WANG, H. Sintering of ultrafine and nanosized ceramic and metallic particles. In: BANERJEE, R.; MANNA, I. (Eds.). . **Ceramic Nanocomposites**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 431–473.
- [106] CHAIM, R. et al. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 107, n. 3, p. 159–169, 2008.
- [107] LU, K. Sintering of nanoceramics. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 1, p. 21–38, 2008.
- [108] AMSIF, M. et al. Effect of sintering aids on the conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ}. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9154–9163, 2011.
- [109] HAILE, S. M.; STANJEFF, 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.
- [110] AMSIF, M. et al. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ}. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1553–1562, jun. 2014.
- [111] BARAL, A. K. Reduction in sintering temperature of stable proton conductor BaCe_{0.35}Zr_{0.5}Y_{0.15}O_{3-δ} prepared by sol–gel method and its transport properties. **Solid State Ionics**, v. 272, p. 107–111, 2015.

- [112] GORBOVA, E. et al. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 21–26, p. 887–890, 2008.
- [113] PRESTO, S.; VIVIANI, M. Effect of CuO on microstructure and conductivity of Y-doped BaCeO₃. **Solid State Ionics**, v. 295, n. 3, p. 111–116, 2016.
- [114] COSTA, R. et al. On the use of NiO as sintering additive for BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 11–13, p. 891–895, 2009.
- [115] MA, Q. L. et al. Effect of cobalt addition on BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9} as electrolyte of solid oxide fuel cell. **Advances in Applied Ceramics**, v. 107, n. 1, p. 14–18, 2008.
- [116] LIU, Y. et al. A novel approach for substantially improving the sinterability of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte for fuel cells by impregnating the green membrane with zinc nitrate as a sintering aid. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 189–195, 2013.
- [117] ZHANG, C. et al. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-??} synthesized via citrate-nitrate method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 6, p. 2739–2746, 2009.
- [118] GUO, Y.; RAN, R.; SHAO, Z. Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-??}-based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5611–5620, 2010.
- [119] SUBRAMANIYAN, A. et al. Sintering studies on 20 mol% yttrium-doped barium cerate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 6, p. 1800–1804, 2011.
- [120] 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.
- [121] MACAMBIRA, F. J. **Desenvolvimento da Microestrutura do BaCeO₃ dopado com ítrio sob a influência do ZnO como aditivo de sinterização: correlação com a condutividade protônica**. UFSCar. 2013.

- [122] ARAÚJO, H. E. **BaCeO₃ dopado com 5%mol Y₂O₃: sinterização, microestrutura e condutividade elétrica protônica**. UFSCar. 2015.
- [123] PETIT, C. T. G.; TAO, S. Structure and conductivity of praseodymium and yttrium co-doped barium cerates. **Solid State Sciences**, v. 17, p. 115–121, 2013.
- [124] TAO, Z. et al. A stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3481–3484, 2010.
- [125] OISHI, M. et al. Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO₃ Part 1: The defect concentration of BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Y and Yb). **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 127–131, 2009.
- [126] XIE, K.; YAN, R.; LIU, X. The chemical stability and conductivity of BaCe_{0.9-x}Y_xSn_{0.1}O_{3-δ} solid proton conductor for SOFC. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1–2, p. 36–39, 2009.
- [127] WU, J. et al. Defect chemistry and transport properties of Ba_xCe_{0.85}M_{0.15}O_{3-δ}. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 08, p. 2366–2376, 2004.
- [128] LACZ, A. Effect of microstructure on chemical stability and electrical properties of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. **Ionics**, v. 22, n. 8, p. 1405–1414, 2016.
- [129] BATOOL, M.; SATTAR, M.; KHAN, Z. S. Influence of temperature and synthesis dependent changes upon structure, morphology and electrical properties of BaCeO₃-based proton conducting electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 213–219, 2018.
- [130] WANG, J.-X. et al. Structure, thermal expansion and transport properties of BaCe_{1-x}Eu_xO_{3-δ} oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 1, p. 150–155, 2004.
- [131] MATSUMOTO, H. et al. Protonic-Electronic Mixed Conduction and Hydrogen Permeation in BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-α}. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, p. A488, 2005.
- [132] PASIERB, P. et al. Structural and electrical properties of BaCe(Ti,Y)O₃ protonic conductors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6205–6209, 2011.

- [133] RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. (EDS.). Synthesis and Processing. In: **Ceramics Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. v. 3p. 531.
- [134] LIKHITTAPHON, S. et al. Effect of sintering additives on barium cerate based solid oxide electrolysis cell for syngas production from carbon dioxide and steam. **Fuel Processing Technology**, v. 173, n. February, p. 119–125, 2018.
- [135] TONG, J. et al. Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 33–34, p. 1486–1498, 2010.
- [136] VAQUERO-AGUILAR, C. et al. High-temperature mechanical behavior of polycrystalline yttrium-doped barium cerate perovskite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 7, p. 1333–1338, 2011.
- [137] MENG, X. et al. Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13067–13072, 2011.
- [138] WANG, H. et al. Sintering behavior and conductivity study of yttrium-doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions using ZnO additives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2623–2629, 2009.
- [139] 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.
- [140] TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325°C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3493–3503, 2007.