

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

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DO BaCeO_3 DOPADO COM
ÍTRIO SOB A INFLUENCIA DO ZnO COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO:
CORRELAÇÃO COM A CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

FRANCISCO JOSÉ MACAMBIRA

SÃO CARLOS

2013

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

DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DO BaCeO_3 DOPADO COM
ÍTRIO SOB A INFLUENCIA DO ZnO COMO ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO:
CORRELAÇÃO COM A CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

Francisco José Macambira

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

Orientadora: Dr^a . Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M114dm

Macambira, Francisco José.

Desenvolvimento da microestrutura do BaCeO₃ dopado com ítrio sob a influência do ZnO como aditivo de sinterização : correlação com a condutividade protônica / Francisco José Macambira. -- São Carlos : UFSCar, 2014. 110 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cerâmica eletrônica. 2. Condutor protônico. 3. ZnO. 4. BaCeO₃. 5. Perovskita. I. Título.

CDD: 666 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha esposa,
Liduína.
Aos meus filhos,
Tiago e Natália.

VITAE DO CANDIDATO

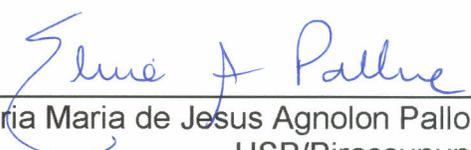
Mestre em Computação pela UECE (2003),
Especialista em Engenharia Mecatrônica pela UFC (1996)
Engenheiro Eletricista pela UFC (1994),
Licenciado em Física pela UFC (1983).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
FRANCISCO JOSÉ MACAMBIRA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 13 DE DEZEMBRO DE 2013.

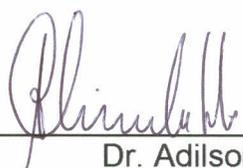
BANCA EXAMINADORA:



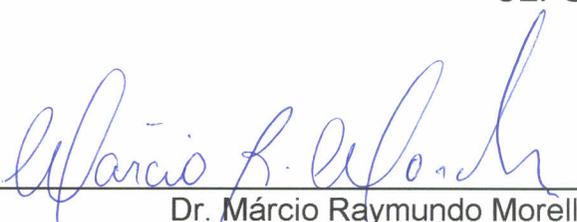
Dr^a Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
Orientadora
PPG-CEM/UFSCar



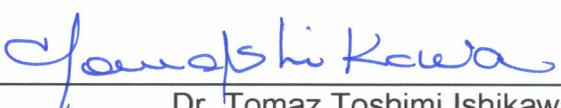
Dr^a Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
USP/Pirassununga



Dr. Adilson Luiz Chinelatto
UEPG



Dr. Márcio Raymundo Morelli
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

À professora Dulcina de Souza que iluminou com muita dedicação as obscuras trilhas que me conduziram até este estágio de conhecimento.

Ao Prof. Tomaz Ishikawa por seu incentivo constante.

Aos colegas do IFCE, Prof. Franco de Magalhães Neto, prof. André Luíz de Souza Araújo, e prof. Agamenon José Silva Gois, pelo apoio prestado.

Aos colegas de estudo do LAPCEC, que colaboraram mais diretamente com este trabalho, Edson Cezar Grzebielucka, Lúcia Vilas Boas, Camila Hosken, Huyra Estevão e Raphael Fortes, bem como aos demais colegas, pela convivência harmoniosa que me proporcionaram.

RESUMO

As perovskitas de cerato de bário dopado com ítrio apresentam características promissoras como eletrólito para célula a combustível de óxido sólido (CaCOS) por apresentarem condutividade protônica elevada em temperatura intermediária 400-600°C. Entretanto, a condução protônica só ocorre após a inserção de prótons na estrutura cristalina durante tratamento térmico em atmosfera rica em hidrogênio. A concentração de prótons acumulados na estrutura e sua relação com as características da microestrutura ainda não está devidamente esclarecida na literatura. Outro fator limitante na obtenção dessas perovskitas é sua elevada temperatura de sinterização o que compromete a estequiometria e favorece a formação de fases secundárias. No presente trabalho, foi investigado de forma sistemática o caminho de atuação do aditivo de sinterização ZnO no desenvolvimento da microestrutura bem como a influência da microestrutura no processo de protonação. Os pós de BaCeO₃ puro e dopado com 10% e 20% at de ítrio, com e sem a presença de ZnO, usado como aditivo de sinterização foram preparados por mistura de óxidos e prensados isostaticamente. A sinterização foi realizada entre 1300-1600 °C. Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade baseadas no princípio de Archimedes, por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura associada com microanálise (MEV, EDS) e por espectroscopia de impedância. Todas as composições investigadas geraram corpos de prova multifásicos após sinterização sendo que a relação volumétrica entre as fases foi dependente do teor de ítrio, da presença de ZnO e das condições de sinterização. O mecanismo de atuação do ZnO foi estabelecido sendo que ele atua no ponto eutético do binário BaO-CeO₂, mas somente na presença do Y₂O₃ gerando uma microestrutura eutética. A eficiência de protonação, e por consequência, a condutividade elétrica foram dependentes da microestrutura do corpo de prova. O maior valor da condutividade protônica; $1,44 \times 10^{-2}$ S/cm a 500 °C, foi obtido para a composição com 10% at de ítrio e 1% em peso de ZnO sinterizada 1600 °C ao ar e com patamar de 8 horas.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF YTTRIUM-DOPED BaCeO₃ UNDER THE INFLUENCE OF ZnO AS SINTERING AID: CORRELATION WITH THE PROTONIC CONDUCTIVITY

Yttrium-doped barium cerate perovskites are promising electrolyte for solid oxide fuel cell (SOFC) due to high proton conductivity at intermediate temperature, 400-600°C. However, the proton conductivity is not an intrinsic characteristic but appears after proton insertion on the crystalline structure during heat treatment in rich hydrogen atmosphere. The relationship between proton insertion efficiency and the type of microstructure is still unclear. Another limiting factors in obtaining these perovskites is the high sintering temperature which modifies the stoichiometry generating secondary phases. In this work, the influence of ZnO as sintering aid on the microstructure development and also the influence of microstructure on the protonation process was systematically investigated. Pure and doped with 10% to 20 at% yttrium BaCeO₃, with and without ZnO as sintering aid were prepared through oxide mixture, isostatically pressed and sintered at 1300-1600°C temperature range. The sintered samples were characterized by density measurement using Archimedes principle, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive X-ray detector (EDS) and impedance spectroscopy. The sintered samples microstructures were multiphase and the volumetric relation between the phases was dependent on yttrium content, ZnO addition, and sintering conditions. ZnO acts on the microstructure development through the binary BaO-CeO₂ eutectic point but it is only effective as sintering aid in the presence of yttrium. Eutectics microstructures were obtained due the ZnO addition. The protonation efficiency and, in consequence, the electrical conductivity were microstructure dependent. The highest protonic conductivity, $1,44 \times 10^{-2}$ S/cm at 500 °C, was obtaining by 10 at.% yttrium-doped sample with 1.0 wt% of ZnO and sintered at 1600°C-8h.

PUBLICAÇÕES

- F. J. Macambira*, D. F. Souza, PPGCEM-UFSCar, Brazil; C. M. Hosken, UFF, Brazil; **ZnO as sintering aid of Yttrium-doped BaCeO₃**. In: **37th INTERNATIONAL CONFERENCE & EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS & COMPOSITES (ICACC)**, Resumo, Daytona Beach-Florida, 2013.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE GERAL	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Condução Elétrica.....	8
2.1.1 Condução Iônica.....	9
2.1.1.1 Condução de íons Oxigênio	10
2.1.1.2 Condução iônica de Prótons.....	12
2.2 Aditivos de Sinterização.....	19
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 Preparação das Amostras.....	23
3.1.1 Síntese dos pós cerâmicos.....	24
3.2 Caracterização das amostras sinterizadas	26
3.2.1 Medida de densidade.....	26
3.2.2 Difração de raios X	26
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
3.2.4 Espectroscopia de impedância	27
3.2.5 Tratamento em vapor de água.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Cerato de Bário sem e com a adição de ZnO.....	31
4.1.1 Densificação e desenvolvimento da microestrutura.....	31
4.1.2 Fases cristalinas após sinterização	42

4.2 Cerato de Bário dopado com ítrio, preparado por mistura de óxidos, sem e com a adição de ZnO.....	46
4.2.1 Influência da adição de ZnO na densificação do $BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$	46
4.2.2 Influência do teor de ítrio no desenvolvimento da microestrutura do $BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$	50
4.2.3 Influência do ZnO no desenvolvimento da microestrutura do $BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$	54
4.2.4 Influência do tipo de polimento na análise da microestrutura do $BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$ dopado com ZnO.....	68
4.2.5 Difração de raios X de amostras sinterizadas.....	76
4.2.5.1 Influência do teor de Y_2O_3 em várias temperaturas de sinterização	78
4.2.5.2 Influência da adição de ZnO	80
4.3 Condutividade elétrica do $BaY_xCe_{1-x}O_{3-\delta}$ dopado com ZnO.....	83
4.3.1 Espectros de impedância e gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em atmosfera ambiente.	83
4.3.2 Espectros de impedância e gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em atmosfera de vapor de água.	88
5 CONCLUSÕES.....	99
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Energia de ativação para diferentes mecanismos de condução em monocristal de $\text{BaGd}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{3-\delta}$ em atmosfera seca[27].	15
Tabela 2.2: Energia de ativação para condução protônica para várias perovskitas.	17
Tabela 3.1: Identificação das amostras estudadas e Composições.....	23
Tabela 3.2: Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.	23
Tabela 3.3: Massa dos reagentes utilizados na preparação das amostras.....	24
Tabela 3.4: Temperaturas e patamares de sinterização das amostras.....	25
Tabela 4.1: Comparação da condutividade elétrica a 500°C e energia de ativação obtidas neste trabalho e na literatura.	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma célula de uma célula a combustível tipo óxido sólido, com condução de íons oxigênio [5].	3
Figura 2.2: Célula a combustível com eletrólito condutor protônico adaptado de http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html Acessado em: 22/07/2011.	6
Figura 2.3: Célula a combustível: eletrólito condutor de íons oxigênio adaptado de http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html . Acessado em: 22/07/2011.	7
Figura 2.4: Estrutura da perovskita: (a) Célula unitária; (b) a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 .	13
Figura 3.1: Esquema de um espectro de impedância típico de material cerâmico condutor iônico e o circuito equivalente associado [58].	28
Figura 3.2: Montagem experimental usada para tratamento térmico de amostras e para ensaios de espectroscopia de impedância sob atmosfera de vapor de água. Adaptado da ref.[48].	30
Figura 4.1: Densidades das amostras BC e BCZn. Nas curvas (a) e (b) o tempo de patamar foi de 8h para a temperatura de sinterização de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas. Na curva (c) todos os tempos de patamar foram de 2h.	32
Figura 4.2: Fraturas de BC sinterizadas a: 1300 °C durante 10h (a); 1350 °C durante 10h (b); 1400 °C durante 10h (c) e 1600 °C durante 8h (d). As imagens (c) e (d) estão no modo BSE. As setas indicam a presença de pequenas esferas inseridas na microestrutura, típicas de fase residual de fase líquida presente em alta temperatura.	33
Figura 4.3: Superfícies de fraturas de BC atacadas termicamente. As amostras representadas em (a) e (b), foram sinterizadas nas temperaturas de 1300 e 1400 °C, respectivamente, com patamar de 10h. A amostra representada em (c), foi sinterizada a 1600 °C, com patamar de 8h.	34

- Figura 4.4: Diagrama de equilíbrio BaO-CeO₂. A seta indica a temperatura e composição do ponto eutético[59]...... 35
- Figura 4.5: Superfícies de fraturas de amostras de BCZn Sinterizadas a 1300, 1350 e 1400 °C, patamar de 10h (imagens: **a**, **b** e **c**, respectivamente) e a 1600 °C, patamar de 8h (imagem **d**). 37
- Figura 4.6: Superfícies de fraturas, submetidas a ataque térmico, de amostras de BCZn, sinterizadas a 1300, 1400 °C com patamar de 10h (imagens **a** e **b**, respectivamente) e a 1600 °C com patamar de 8h (imagens **c**, 1K de magnificação e **d**, 3K de magnificação). 38
- Figura 4.7: Comparação de imagens de fratura de amostras sem ZnO sinterizadas a 1600°C-8h e amostras contendo ZnO e sinterizadas a 1600°C com 8 e 10h de patamar. 39
- Figura 4.8: Superfícies de amostras BC (imagens **a** e **b**) e BCZn (imagens **c**, **d**, **e** e **f**), sinterizadas a 1600 °C com patamar de 8h, polidas com pasta de diamante e submetidas a ataque térmico. As imagens identificadas com as letras **a**, **c**, e **e** estão no modo SE e as identificadas com **b**, **d** e **f** estão no modo BSE. 40
- Figura 4.9: Conceito de microestrutura eutética. Representação esquemática de microestrutura de liga metálica de composição eutética [60]. 41
- Figura 4.10: Difrátogramas de amostras de cerato de bário sem ZnO, BC, sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C. 42
- Figura 4.11: Difrátogramas de amostras de cerato de bário com ZnO, BCZn, sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C. 43
- Figura 4.12: Comparação do pico mais intenso dos difratogramas de amostras de cerato de bário sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C com e sem ZnO, com os picos de fichas JCPDF..... 44
- Figura 4.13: Densidades das amostras BCY10, BCY10Zn, BCY20 e BCY20Zn sinterizadas em temperaturas de 1150 a 1400 °C, com tempo de patamar de 10h, e em 1600 °C, com tempo de patamar de 8h. 47
- Figura 4.14: Comparação das curvas de densificação de amostras das composições contendo ZnO, BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas com tempo de patamar de 2h e 8-10h. Nas curvas (b) e (d) o tempo de patamar foi de 2h para todas as temperaturas de

- sinterização. Nas curvas (a) e (c) o tempo de patamar foi de 8h para a temperatura de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas de sinterização..... 48
- Figura 4.15: Densidades das amostras BCY10Zn, BCY10*Zn e BCY20Zn. Em todas as curvas, tempo de patamar foi de 8h, para a temperatura de sinterização de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas de sinterização..... 49
- Figura 4.16: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY10 sinterizadas nas temperaturas 1300 e 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e em 1600 °C, com patamar de 8h (imagens **c**, no modo SE e **d**, no modo BSE)..... 50
- Figura 4.17: Imagem obtida por MEV, de superfície polida com pasta de diamante e atacada termicamente, de amostra BCY10 sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h: A) modo SE; B) modo BSE..... 51
- Figura 4.18: Superfícies de fratura de amostras BCY20 para as temperaturas de sinterização, 1400 °C, com patamar de 10h e 1600 °C, com patamar de 8h..... 52
- Figura 4.19: Micrografias obtidas por MEV, no modo SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**), da superfície de fratura submetida a ataque térmico, da amostra BCY20 sinterizada a 1600°C-8h..... 53
- Figura 4.20: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY10Zn dopada com ZnO sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). 55
- Figura 4.21: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY20Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). 56
- Figura 4.22: Superfícies de fraturas, submetidas a ataque térmico, de amostras da composição BCY10Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c** e **d**). A imagem **c** é uma ampliação de parte da imagem **d**, marcada com círculo... 57

- Figura 4.23: Micrografias, em dois aumentos, de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h..... 59
- Figura 4.24: Imagem de MEV no modo BSE, de superfície de fratura termicamente atacada, de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com tempo de patamar de 8h. 60
- Figura 4.25: Mapeamento químico por EDS, de amostra da composição BCY10Zn-1600°C-8h polida com diamante e atacada termicamente. 61
- Figura 4.26: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY20Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). 62
- Figura 4.27: Mapeamento químico da superfície de fratura da amostra BCY20Zn sinterizada a 1600 °C, com patamar de 8h..... 63
- Figura 4.28: Imagens de superfícies de amostras da composição BCY10Zn sinterizadas a 1150 (imagens **a** e **b**) e 1200°C (imagens **c** e **d**), ambas, com tempo patamar de 10h, polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias se apresentam nos modos SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**)..... 64
- Figura 4.29: Imagens de superfícies de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas a 1150 (imagens **a** e **b**) e 1200°C (imagens **c** e **d**), ambas, com tempo patamar de 10h, polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias se apresentam nos modos SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**)..... 65
- Figura 4.30: Mapeamento químico da superfície de fratura de BCY10Zn–1200°C com tempo de patamar de 10h. 66
- Figura 4.31: Micrografias, em vários aumentos, de superfícies polidas com alumina e atacadas termicamente, da amostra BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h. As imagens **a**, **b** e **c**, estão no modo SE e a **d**, no modo BSE. Os aumentos das imagens **a** e **b** são de, respectivamente, 1K e 3K, enquanto as imagens **c** e **d** apresentam aumento de 10K..... 69

- Figura 4.32: Micrografias, em vários aumentos, de superfícies polidas com alumina e atacadas termicamente, da amostra BCY20Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h. As imagens **a**, **b** e **c** estão no modo SE e a **d** no modo BSE. Os aumentos das imagens **a** e **b** são de, respectivamente, 1K e 3K, enquanto as imagens **c** e **d** apresentam aumento de 10K. 70
- Figura 4.33: Micrografias de superfícies de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas a 1300 e 1400°C, com patamar de 10h, polida com alumina e atacada termicamente. As imagens **a** e **c** estão no modo SE, enquanto, **b** e **d** estão no modo BSE. 71
- Figura 4.34: Mapeamento químico por EDS de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h, polida com alumina e atacada termicamente. 73
- Figura 4.35: Mapeamento químico por EDS de amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1600°C – 8h, polida com alumina e atacada termicamente..... 74
- Figura 4.36: Microestruturas de amostras da composição BCY10Zn sinterizadas a 1600°C, com patamar de 8h obtidas após polimento com alumina (imagens **a** e **b**) e com diamante (imagens **c** e **d**), atacadas termicamente..... 75
- Figura 4.37: Comparação das principais linhas de difração de várias estruturas perovskitas formadas entre Ba, Ce e Y..... 77
- Figura 4.38: Difractogramas das composições BCY10 e BCY20 sinterizadas em várias temperaturas, comparados com padrão de difração do cerato de bário dopado com 10% atômico de Y (ficha JCPDF 81-1386)..... 78
- Figura 4.39: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY10 e BCY20 com os padrões de difração de várias composições..... 79
- Figura 4.40: Difractogramas das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas em várias temperaturas. 80
- Figura 4.41: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY10 e BCY10Zn com os padrões de difração de várias composições..... 81

- Figura 4.42: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY20 e BCY20Zn com os padrões de difração de várias composições..... 82
- Figura 4.43: Espectros de impedância de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn obtidos na atmosfera ambiente a 180 e 240°C em amostras sinterizadas a 1300, 1400°C – 10h e 1600°C – 8h.... 84
- Figura 4.44: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas nas temperaturas 1300 °C-10h, 1400 °C-10h e 1600 °C-8h..... 85
- Figura 4.45: Gráfico de Arrhenius, obtidos em atmosfera ambiente e em ar seco, para condução elétrica de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C-8h. 87
- Figura 4.46: Procedimento de obtenção da resistência elétrica total em espectro de impedância com baixa resolução da resposta do contorno de grão. 88
- Figura 4.47: Espectros de impedância, obtidos a 180°C em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1400°C. 89
- Figura 4.48: Espectros de impedância, obtidos a 180°C em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600°C. 90
- Figura 4.49: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300°C – 10h. 91
- Figura 4.50: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1400°C – 10h. 91
- Figura 4.51: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600°C – 8h. 92

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais as chamadas “fontes alternativas de energia” vêm ganhando um espaço cada vez maior na matriz energética mundial. Apesar do crescimento contínuo das necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, bens de serviço e de produção, o uso das fontes tradicionais de energia está decaindo a cada dia, principalmente porque seus recursos hoje extensivamente explorados tendem ao esgotamento além de representarem uma ameaça constante ao meio ambiente. A energia nuclear, por sua vez, nos chama a atenção para o perigo dos resíduos radioativos bem como para os riscos de ocorrência de catástrofes nucleares devido aos possíveis vazamentos de material radioativo, como os que ocorreram em Chernobyl e em Fukushima. Além disso, a geração de energia com a utilização de combustíveis fósseis produz a emissão de gases poluentes que causam muitos problemas ecológicos.

Por essas razões, pesquisas voltadas para métodos de geração de energias alternativas e não poluentes têm despertado cada vez mais o interesse dos pesquisadores. O que ocorre é uma crescente busca por novos materiais que possibilitem a construção de dispositivos capazes de gerar energia limpa e renovável, objetivando a substituição gradativa das fontes convencionais de energia utilizadas atualmente. Dentre as muitas formas alternativas de produção de energia atualmente em desenvolvimento, as células a combustível se destacam como uma tecnologia bastante promissora, pois representam um método, não poluente, de geração de energia que converte energia química em energia elétrica.

A grande importância tecnológica das células a combustível, particularmente aquelas com eletrólito de óxido sólido, não está somente na possibilidade de geração de energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes, mas também na possibilidade de operação com diversos tipos de combustível, desde o hidrogênio até os hidrocarbonetos, dispensando os de origem fóssil.

Muitos experimentos já foram realizados com eletrólitos condutores de íons oxigênio para as células a combustível, entretanto o maior problema quanto ao uso destes eletrólitos é a necessidade de operação da célula em altas temperaturas, tipicamente na faixa de 800 a 1000°C para eletrólitos de zircônia. A utilização de eletrólitos com condutividade protônica é uma alternativa importante para abaixar a temperatura de operação das células, pois como a energia de ativação térmica é menor para a condução protônica do que para a condução de íons oxigênio, a primeira pode ser ativada em temperaturas menores.

Juntamente com o interesse na utilização das células a combustível e no emprego do hidrogênio como vetor energético, ocorre uma crescente busca por novos materiais, mas também, por técnicas de utilização dos materiais já conhecidos, que proporcionem obtenção de melhores resultados. Os óxidos tipo perovskita utilizados como eletrólitos condutores protônicos nas células a combustível de óxido sólido são um exemplo. Em geral, estes óxidos não possuem hidrogênio como constituinte majoritário. Por esta razão a condutividade iônica é apenas devida ao transporte de íons oxigênio. Entretanto, alguns prótons H^+ podem ser introduzidos na estrutura da perovskita como defeitos pontuais quando esta é submetida a tratamentos térmicos em atmosferas adequadas, transformando-a num condutor protônico.

Apesar do grande número de pesquisas realizadas com as perovskitas condutoras protônicas, os aspectos relacionados com processamento cerâmico, incluindo o efeito de aditivos de sinterização, não são ainda bem estabelecidos ou mesmo não entendidos. É neste contexto que, neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático sobre a forma de atuação do aditivo de sinterização ZnO no desenvolvimento da microestrutura do $BaCeO_3$ dopado com ítrio. Foi investigada também a influência da microestrutura na eficiência da protonação, isto é, a eficiência do tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água com conseqüente introdução do próton na microestrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A combinação de alta eficiência de conversão de energia química diretamente em energia elétrica, com baixas emissões de poluentes, além de redução significativa das emissões de CO_2 , conferem às células a combustível vantagens ambientais muito significativas em relação às formas convencionais de geração de energia. Entretanto, apesar de descoberta há 160 anos e das vantagens mencionadas, o alto custo da tecnologia da célula a combustível é um entrave à sua viabilidade econômica. Somente nas duas últimas décadas, foram feitos avanços nesse sentido graças ao desenvolvimento de materiais com características melhoradas como muito bem descritas em recentes artigos de revisão [1-4].

Existem cinco tipos principais de células a combustível, as quais apresentam o mesmo princípio básico de funcionamento conforme pode ser visto na Figura 2.1. As células a combustível possuem dois eletrodos, normalmente porosos, separados por um eletrólito. O combustível e o oxidante são injetados, através do anodo e do catodo, respectivamente. Os íons se movem de um eletrodo para o outro, através do eletrólito, num sentido que depende do tipo de eletrólito utilizado, obtendo como resultado, energia elétrica e vapor de água.

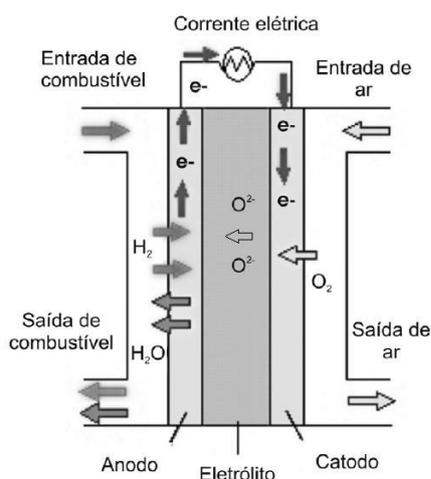


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma célula de uma célula a combustível tipo óxido sólido, com condução de íons oxigênio [5].

De acordo com o tipo de eletrólito as células podem ser denominadas: células a combustível alcalinas (CaCA), células a combustível de ácido fosfórico (CaCAF), células a combustível de membrana polimérica (CaCMP), células a combustível de carbonato fundido (CaCCF) e as células a combustível de óxido sólido (CaCOS). A principal diferença entre estes tipos, além do eletrólito, é a temperatura de operação, que é um critério importante na definição do tipo mais adequado para uma dada aplicação. Dentre estas, as mais promissoras em termos de aplicação em larga escala são as células de óxido sólido e a de membrana polimérica [6].

A célula a combustível de óxido sólido oferece uma grande promessa e, como já foi mencionado anteriormente, é hoje, objeto de intensa atividade de pesquisa. Ao contrário de outras células a combustível, a CaCOS é um dispositivo de estado sólido que opera em temperaturas elevadas, da ordem de 800°C a 1000°C, e uma das questões essenciais no emprego destas células é a redução da temperatura de operação para valores em torno de 600°C a 800°C. A temperatura de operação está diretamente vinculada ao eletrólito. O que se espera é que, mesmo operando a uma temperatura mais baixa o eletrólito apresente baixa resistividade elétrica, seja por apresentar pequena espessura, ou pela utilização de um material com elevada condutividade elétrica, sem deixar de obedecer a outros requisitos, tais como resistência mecânica, estabilidade química, e eletroquímica [7]. Além do mais, a CaCOS é a mais simples, mais eficiente e versátil tecnologia de células a combustível. A sua maior desvantagem é o longo tempo necessário para aquecimento e resfriamento, dado sua operação em altas temperaturas e considerando que os eletrólitos são materiais “frágeis” e sujeitos a fratura frágil e que diferenças de coeficientes de expansão térmica entre os materiais empregados requerem uma lenta variação entre a temperatura ambiente e a de operação. A sua utilização em operações móveis fica, assim, um tanto quanto limitada. Deste modo, a viabilidade econômica e prática da CaCOS está diretamente vinculada à redução da temperatura de operação [6, 8-10].

A zircônia estabilizada com ítria é o material cujas características mais se aproximam dos requisitos necessários aos eletrólitos das CaCOS, sendo,

por isso, até hoje, o material mais utilizado. É um eletrólito típico usado desde os anos 1960s. Isto se deve ao fato deste material ser um excelente condutor de íons oxigênio, quimicamente estável tanto em atmosferas oxidantes como redutoras. O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material termicamente estável, mantendo-se bom condutor de corrente elétrica mesmo em altas temperaturas[4].

Entretanto, o maior problema quanto ao uso de eletrólitos baseados em zircônia é a necessidade de operação da célula em altas temperaturas, tipicamente na faixa de 800 a 1000°C, para as células a combustível mais convencionais. Além dos problemas citados, a redução na temperatura de operação evitaria interações em altas temperaturas e interdifusão entre os componentes da célula, aumentando a sua vida útil. Por estas razões, é evidente, a necessidade de redução da temperatura de operação das CaCOS e, muitos esforços têm sido feitos nesse sentido. Dentre as possibilidades, os eletrólitos condutores de íons H^+ , denominados de condutores protônicos, têm sido extensivamente apontados na literatura como a melhor alternativa, devido à sua baixa temperatura de trabalho, podendo operar em temperaturas intermediárias (450-800°C) [6, 8, 11].

Conforme a descrição sucinta feita anteriormente, uma célula a combustível consiste no conjunto anodo/eletrólito/catodo, onde algumas reações químicas ocorrem. Quando o combustível utilizado é o hidrogênio, ocorre, no anodo, a oxidação do combustível havendo a formação de dois elétrons e dois prótons de acordo com a equação (2.1). Os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio são transportados através de um circuito elétrico externo gerando uma corrente elétrica. Por sua vez os prótons produzidos pela reação no anodo são transportados através do eletrólito, quando este é um condutor protônico, indo do anodo para o catodo, conforme pode ser visto na Figura 2.2. No catodo o oxigênio reage com os elétrons que chegam pelo circuito externo, e com os íons H^+ , conforme mostrado na equação (2.2). O produto final da reação no catodo é o vapor de água[4-5, 12].



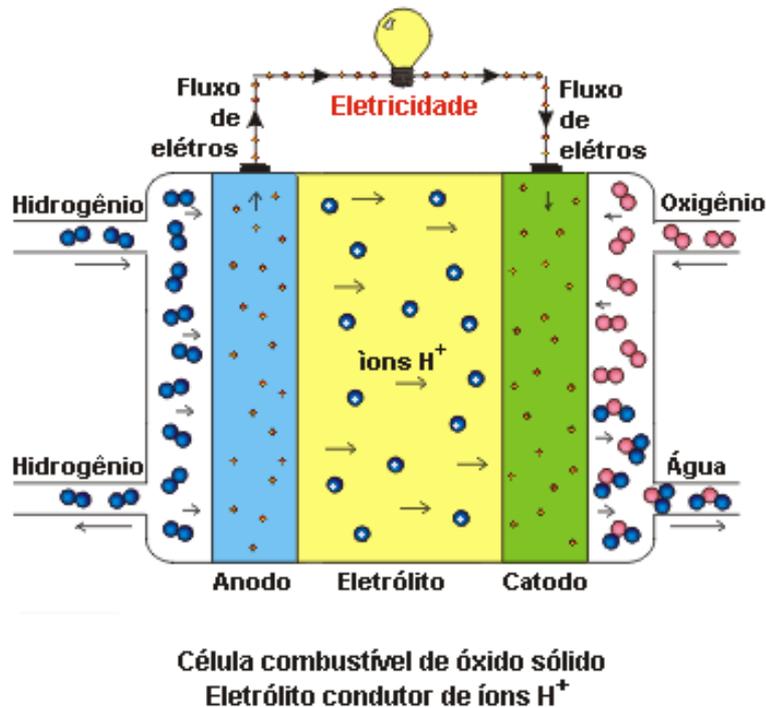
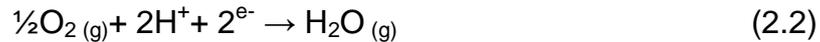


Figura 2.2: Célula a combustível com eletrólito condutor protônico adaptado de <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html>
Acessado em: 22/07/2011.

A célula a combustível de óxido sólido com condutor de íons oxigênio funciona de modo semelhante, mas os íons se movimentam em sentido contrário conforme pode ser visto na Figura 2.3. O oxigênio é reduzido no catodo pelos elétrons que chegam pelo circuito externo e, em seguida, os íons O^{2-} se deslocam através do eletrólito para alcançar o anodo, onde se combinam com os íons H^+ . As reações químicas que ocorrem no anodo e no catodo, respectivamente, são mostradas nas equações (2.3) e (2.4)[4]. De um modo geral, como pode ser notado, independentemente do eletrólito ser condutor protônico (Figura 2.2) ou condutor de íons oxigênio (Figura 2.3), as reações químicas que ocorrem são, sempre, de redução do oxigênio, no catodo, e oxidação do combustível hidrogênio, no anodo.

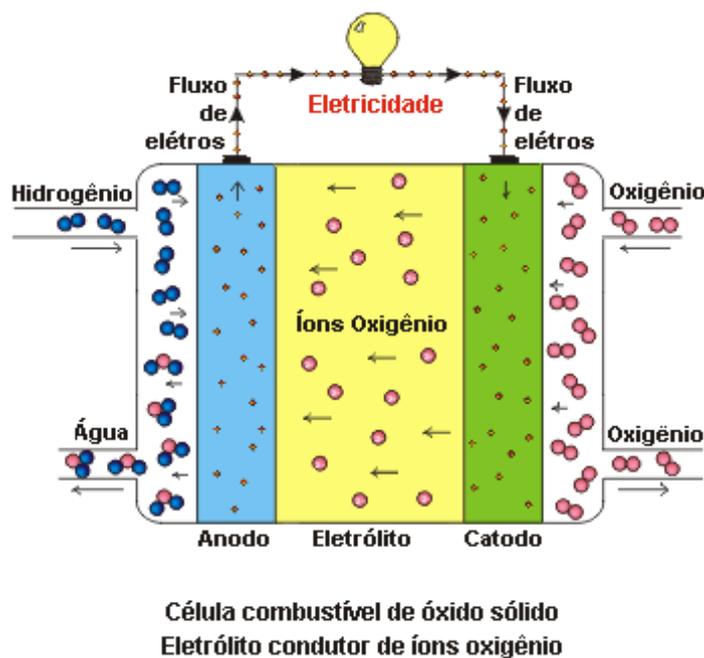


Figura 2.3: Célula a combustível: eletrólito condutor de íons oxigênio adaptado de <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html>. Acessado em: 22/07/2011.

Nas células de eletrólito com condução protônica a formação de água ocorre na região do catodo, o que pode representar uma vantagem em relação às de eletrólitos condutores de íons oxigênio na quais a formação de água ocorre na região do anodo. Esta água acarreta uma diluição do hidrogênio (combustível) na região de contato combustível/anodo que resulta em uma perda de eficiência.

2.1 Condução Elétrica

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades elétricas que os tornam interessantes para as mais diversas aplicações tais como: isoladores elétricos; elementos resistivos para aquecimento; dispositivos semicondutores, utilizados como retificadores, transistores, termistores, detectores, moduladores, e outros com diversas aplicações na eletrônica moderna. Tais aplicações, que vêm aumentando dia após dia, despertam grande interesse sobre os mecanismos de condução elétrica, envolvidos, que em grande medida dependem tanto do tipo de portadores de carga elétrica, isto é, as entidades microscópicas que irão adquirir mobilidade quando um campo elétrico for aplicado, como também do modo como esta carga é transportada através do material. A condutividade elétrica (σ) pode ser determinada pela equação (2.5).

$$\sigma = nq\mu \quad (2.5)$$

onde n é a concentração de portadores de carga, q é a carga, e μ é a mobilidade dos portadores de carga. Na maioria dos óxidos cerâmicos a ligação química predominante é iônica, com certo caráter covalente e os portadores de carga elétrica são os defeitos pontuais presentes na estrutura cristalina, ou seja, defeitos eletrônicos (que são os elétrons quase livres e os buracos eletrônicos), vacâncias, átomos intersticiais e átomos substitucionais [13].

Em alguns tipos de cerâmica, a aplicação de um campo elétrico pode induzir a migração de íons. Neste caso, a condutividade elétrica depende da difusão do íon através da rede, diferente dos metais nos quais os elétrons livres são os únicos responsáveis pela condução, e dos materiais semicondutores cujos portadores de carga são os elétrons e/ou buracos eletrônicos. As espécies iônicas podem se deslocar através da rede, por difusão, quando submetidos a um gradiente de potencial químico, ou por condução elétrica, quando ocorre sob influência de um gradiente de potencial elétrico. Portanto, difusão e condução elétrica estão intrinsecamente ligadas. Em ambos os

casos, o mecanismo atômico básico é o mesmo, de modo tal, que a difusividade de uma determinada espécie é diretamente relacionado à sua condutividade elétrica [14]. Existem essencialmente dois tipos de portadores e estes definem, por sua vez, o tipo de condução. Os portadores eletrônicos, que são os elétrons e buracos eletrônicos, definem a condução eletrônica. Os portadores iônicos, tanto os ânions como os cátions, definem a condução iônica. Em alguns materiais, chamados de condutores mistos, observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente [13].

2.1.1 Condução Iônica

Conforme abordado anteriormente, a condutividade elétrica não é um fenômeno que depende exclusivamente do movimento de elétrons ou buracos eletrônicos. Outros portadores de cargas, os íons, também podem se movimentar através do retículo cristalino sob o efeito de um campo elétrico quando as condições estruturais forem favoráveis. O íon presente nos materiais cristalinos como os óxidos e haletos é o portador de carga que contribui para a condutividade elétrica destes materiais. A condução resulta da migração deste íon através da rede cristalina, sendo muito importante em diversos materiais cerâmicos. A condutividade iônica depende da concentração e mobilidade dos portadores de carga. A concentração dos portadores de carga está diretamente relacionada com a estrutura de defeitos da rede cristalina e a mobilidade dos portadores está diretamente relacionada à estrutura cristalina. Nos sólidos iônicos, os íons tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de retículo e só podem se mover através de defeitos no retículo cristalino. Somente em temperaturas elevadas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente alta e onde os íons adquirem energia térmica suficiente para aumentar a concentração de defeitos pontuais, e assim, aumentar a mobilidade dos íons, essa condutividade iônica torna-se apreciável. Portanto, a condução iônica ocorre a partir da migração de íons e é um processo ativado termicamente, aumentando com o aumento da temperatura,

ao contrário do que ocorre com os metais onde predomina a condução eletrônica e a maior condutividade é observada em baixas temperaturas. Somente uma minoria dos sólidos iônicos apresenta condução iônica e os valores de condutividade podem variar em uma faixa bastante ampla, dependendo muito do tipo de estrutura cristalina, da presença de defeitos estruturais como vacâncias atômicas e da microestrutura [15].

Por exemplo, o óxido de cério, ou céria, nominalmente puro é um condutor eletrônico. Entretanto, em razão das impurezas provenientes dos processos de síntese normalmente utilizados, acaba se tornando um condutor iônico extrínseco, apesar dos baixos valores de condutividade. No entanto, quando dopada com elementos de menor valência como íons de terras raras, torna-se um condutor predominantemente iônico em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Além disso, as soluções sólidas de céria com íons de terras raras como gadolínio, ítrio, e samário, apresentam valores de condutividade iônica a 800 °C similares ao da zircônia estabilizada com ítria a 1000 °C ($\sigma = 0,15 \text{ S.cm}^{-1}$) [4].

Para que um sólido apresente alta condutividade iônica, deve ter alta concentração de portadores de carga ou potenciais portadores, alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais e uma baixa energia de ativação para movimentação de íons. Além disso, um condutor iônico para ser útil como eletrólito sólido, em uma célula a combustível, tem que ter não somente alta condutividade, mas também condução eletrônica desprezível, para evitar que a célula sofra curto-circuito. Os elétrons têm que passar através do circuito externo onde serão utilizados para realizar trabalho [15].

2.1.1.1 Condução de íons Oxigênio

Condutores de íons oxigênio são utilizados em diversas aplicações tecnológicas nas mais variadas áreas, podendo ser empregados em dispositivos como sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível para produção de

energia, formando, deste modo, uma classe de materiais de grande importância tecnológica.

Os íons oxigênio são transportados através dos defeitos estruturais primordialmente por mecanismos que envolvem vacâncias e raramente por mecanismo envolvendo oxigênio intersticial. A existência de defeitos na rede cristalina é o principal pré-requisito para o transporte de íons grandes como oxigênio (O^- , O^{2-}). Assim, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade é a concentração de vacâncias de íons oxigênio. Estas vacâncias podem ser originárias de defeitos intrínsecos ou naturais ou podem ser introduzidas artificialmente, por meio de substituições parciais convenientes, originando assim os defeitos extrínsecos[16-18].

A condutividade iônica de condutores intrínsecos é baixa em baixas temperaturas, pois as vacâncias somente adquirem mobilidade quando ocorre aumento de temperatura. Dessa forma as aplicações destes condutores ficam condicionadas à sua utilização em altas temperaturas nas quais os íons oxigênio adquirem suficiente mobilidade para estabelecer corrente elétrica.

Os condutores extrínsecos são aqueles nos quais as vacâncias aniônicas são geradas por meio da substituição parcial do cátion da matriz por outro de valência diferente. A introdução de cátions aliovalentes na rede, por exemplo, cátion de valência +3 substituindo cátion de valência +4, gera deficiência de carga negativa que é compensada com a introdução de vacâncias de íons oxigênio na rede[16-18].

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura é expressa pela equação (2.6), que é uma equação do tipo Arrhenius:

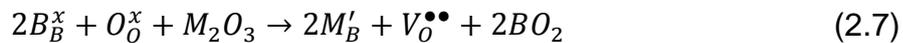
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left[-\frac{E}{kT} \right] \quad (2.6)$$

na qual σ_0 , E , k e T são, respectivamente, o fator pré-exponencial da condutividade, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta. Para a grande maioria dos condutores de íons oxigênio a condução se dá por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. A alta mobilidade iônica,

necessária para a obtenção de altos valores de condutividade, só é encontrada em óxidos com estruturas cristalinas específicas [19].

2.1.1.2 Condução iônica de Prótons

Alta condutividade de prótons tem sido relatada em um grande número de compostos sólidos dos quais muitos deles têm sido sugeridos para aplicações como eletrólitos em células eletroquímicas. Nos óxidos do tipo perovskita, com composição estequiométrica $(A^{(II)}B^{(IV)}O_3)$ a dopagem com cátion trivalente ($M^{(III)}$), que substitui o cátion $B^{(IV)}$, forma vacâncias de íons oxigênio, de acordo com a equação (2.7), escrita em notação de Kröger-Vink [20]. Quando essas perovskitas são submetidas à temperatura elevada e em atmosfera rica hidrogênio, a vacância de oxigênio é preenchida por um íon hidroxila sendo denominado como defeito protônico e simbolizado por OH_O^\bullet [21]. A reação de formação destes defeitos é descrita pela equação (2.8).



Desse modo, os prótons são introduzidos na estrutura da perovskita que, sob o efeito de um campo elétrico, apresentará condução protônica [22]. Os prótons introduzidos não são geralmente vinculados a um determinado íon oxigênio, mas são livres para migrar de um íon oxigênio para o próximo. Essa migração resulta em uma alta condutividade protônica observada nestes óxidos. O mecanismo de condução elétrica ainda é tema de discussão. O mais aceito mecanismo de condução protônica é o que envolve a transferência de prótons entre OH^- e O^{2-} adjacentes e reorientação da hidroxila [7, 21]. O transporte dos prótons ocorre por pequenos saltos (hopping) de um íon O^{2-} para outro adjacente, o que pode ser simbolizado por: $(OH...O \rightarrow O...HO)$ [23].

Óxidos tipo perovskitas são intensamente estudados devido à sua alta condutividade eletrônica e iônica, tornando sua aplicação interessante e

promissora como membrana de separação de gases ou mesmo sensores, ou eletrólitos em células a combustível [24]. O coeficiente de difusão de prótons em óxidos tipo perovskita é geralmente ordens de magnitude maior que o do íon oxigênio, sendo $D_{\text{OH}^-}=10^{-4}\text{-}10^{-2}$ cm/seg e $D_{\text{O}^{2-}}=10^{-13}\text{-}10^{-12}$ cm/seg. [24-25]

A investigação sistemática de condução protônica de óxidos tipo perovskitas (ABO_3) iniciou com o trabalho de Takahashi e Iwahara em 1980. O uso de óxidos em células a combustível e em reatores eletroquímicos em geral, requer materiais com alto nível de condutividade protônica. A dificuldade de se conseguir tais materiais reside no fato de que além de apresentar alta condutividade protônica, os materiais devem manter ao mesmo tempo uma boa estabilidade química, eletroquímica e mecânica [25].

As perovskitas, cujo nome deriva do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), conhecido como perovskita, apresentam estrutura baseada em um sistema cúbico simples com estequiometria ABO_3 por célula unitária, conforme mostrado na Figura 2.4. Os cátions B são coordenados por seis oxigênios BO_6 . O cátion que ocupa o sítio A se localiza na cavidade central gerada por oito octaedros circundantes conforme pode ser observado na estrutura visualizada a partir dos octaedros, mostrada na Figura 2.4(b).

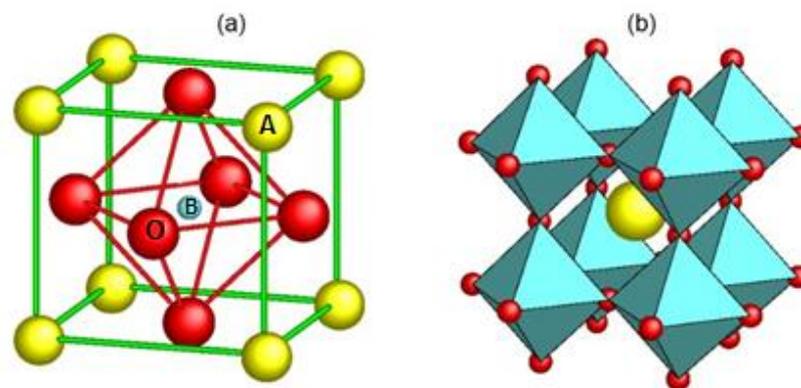


Figura 2.4: Estrutura da perovskita: (a) Célula unitária; (b) a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 .

Os sítios A e B da estrutura perovskita podem ser ocupados por um grande número íons e, em consequência, a rede cristalina pode sofrer

distorções ou alterações em função dos diferentes raios iônicos dos cátions que ocupam estes sítios. As propriedades elétricas das perovskitas sofrem influência direta desta diversidade estrutural. Deste modo, as perovskitas podem apresentar condutividade iônica de íons oxigênio, condutividade protônica de íons H^+ , ou condutividade eletrônica oriunda de buracos eletrônicos [24].

O cerato de bário dopado apresenta condução iônica (íons oxigênio) em uma larga faixa de pressão parcial de oxigênio em temperatura elevada e em atmosfera livre de umidade ou H_2 . Quando exposto em atmosfera contendo elevado teor de umidade ou de H_2 o cerato de bário dopado se torna um condutor protônico devido à incorporação de OH^\bullet na estrutura cristalina de acordo com a reação descrita na equação (2.8) [26].

T. He e coautores [27] investigaram a condutividade elétrica de monocristal cerato de bário dopado com 15% at de Gd_2O_3 em atmosfera seca, onde a contribuição da condução protônica foi desprezível. Foi determinado que em baixas pressões de oxigênio, ocorre condução por elétrons estabelecida pela equação (2.9) e em altas pressões parciais ocorre condução por buracos visto que as vacâncias de oxigênio são consumidas pelo oxigênio de acordo com a equação (2.10). A condutividade foi independente de P_{O_2} na faixa intermediária.



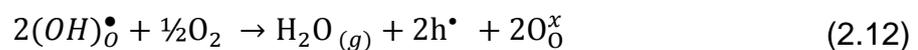
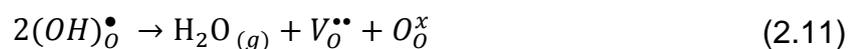
A medida da condutividade, em várias P_{O_2} permitiu que os autores analisassem separadamente a condutividade elétrica, entre 800 e 1200°C, devida aos vários portadores, isto é, O^2 , h^\bullet e e' . A energia de ativação para cada mecanismo de condução foi determinada e os valores encontrados estão mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Energia de ativação para diferentes mecanismos de condução em monocristal de $\text{BaGd}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{3-\delta}$ em atmosfera seca[27].

Mecanismo	Energia de ativação (eV)
O^{-2}	0,69
h^{\bullet}	0,61
e'	2,26

A temperatura na qual um particular defeito é dominante no cerato de bário dopado depende da concentração de dopante, da pressão parcial de oxigênio (PO_2), do vapor de água na atmosfera e das constantes de equilíbrio de todas as reações envolvidas. Em baixa PO_2 e na completa ausência de H_2 ou vapor de água o principal portador de carga é o O^{-2} devida à elevada concentração de vacâncias de oxigênio. Porém, na presença de umidade ou H_2 ocorre a incorporação do OH, que sendo uma reação exotérmica, torna a condução protônica predominante em baixa temperatura enquanto que a condução de O^{-2} predomina em alta temperatura [26]. Contudo, acredita-se que a condução por prótons ocorre junto com a condução por íons O^{-2} [28].

Desde que em temperatura elevada ($>600^\circ\text{C}$) ocorre a desorção de água, a condução tipo p e por $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ é favorecida, podendo ocorrer concomitantemente em atmosferas contendo vapor de água de acordo com as equações (2.11) e (2.12).



Por consequência, em atmosfera úmida contendo oxigênio a incorporação de O_2 formando buracos compete, em uma dada faixa de temperatura, com a reação de incorporação do OH^{\bullet} que gera os prótons, uma vez que ambos consomem $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Geralmente, a condução protônica domina a condutividade elétrica em condutores protônicos de alta temperatura, em atmosfera contendo H_2 ou vapor de água em temperatura aproximadamente abaixo de 600°C . A desorção de água em alta temperatura diminui a

concentração de prótons, porém a mobilidade do próton aumenta com o aumento da temperatura, pois é um processo termicamente ativado. Portanto, o intervalo de temperatura mais favorável para a condutividade dos prótons resulta de um compromisso entre a concentração e a mobilidade e atinge um máximo na faixa de 400-600°C. O cerato de bário dopado apresenta a maior condutividade protônica entre os condutores protônicos de alta temperatura que é da ordem de 10^{-2} Scm^{-1} a 600°C. Porém, para $T > 600^\circ\text{C}$ se torna um condutor de O^{-2} [26].

F. Zhao e coautores [29] investigaram a condutividade elétrica de $\text{BaY}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ em diferentes atmosferas e determinaram que a energia de ativação para a condutividade elétrica depende da atmosfera de medida. Em ar seco o valor da energia de ativação foi de 0,6 eV entre 550-800°C. Os autores consideram que, desde que o ar contém ~20% de oxigênio, a condutividade predominante foi devida ao movimento do O^{-2} . As medidas da condutividade elétrica em atmosferas de ar, nitrogênio e hidrogênio úmidos, forneceram energias de ativação de 0,40, 0,29 e 0,28 eV, respectivamente. Esses baixos valores de energia de ativação foram atribuídos à condução mista, prótons e buracos. Esses resultados são compatíveis com os apresentados por T. Hibino e coautores [30] que encontraram para o $\text{BaY}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{3-\delta}$ a energia de ativação de 0,41 eV no intervalo de temperatura de 400-550°C para a condução protônica. Para $T > 550^\circ\text{C}$ a energia de ativação aumentou para 0,51 eV, o que foi atribuído à mudança de mecanismo de condução. A mudança de energia de ativação com o aumento da temperatura de medida da condutividade também foi observada por E. Gorbova e coautores [31], investigando $\text{BaSm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, também associaram as mudanças de energia de ativação com a mudança de mecanismo de condução. Contudo, a energia de ativação pode ser influenciada por vários fatores tais como: distorção na estrutura cristalina, maior concentração de um determinado portador, transições de fase ou mesmo degradação da amostra [26]. A energia de ativação para a condução protônica de alta temperatura é fortemente dependente da composição como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Energia de ativação para condução protônica para várias perovskitas.

Composição	Energia de ativação para condução protônica (eV)	Faixa de temperatura (°C)	Ref.
SrCeO ₃ dopado com Yb	0,63	25-250	[32]
BaZrO ₃ dopado com Y	0,44	25-300	[33]
BaZrO ₃ dopado com Nd	0,5-0,6	25-120	[34]
BaCeO ₃ dopado com Y	0,41 0,53	400-550 550-800	[30]
BaCeO ₃ dopado com Y + ZnO como aditivo de sinterização	0,36	500-800	[35]

E. Gorbova e coautores [31] observaram também que a condutividade elétrica da composição BaSm_{0,2}Ce_{0,8}O_{3-δ} em atmosfera de H₂ úmido é menor do que em ar úmido. Este comportamento foi atribuído à presença de condução tipo-p quando em ar úmido. Em atmosfera com elevado PO₂ ocorre condução tipo-p. Quando H₂ foi introduzido na atmosfera a condução por buracos diminui e a condução protônica predomina [36].

E. Gorbova e coautores [31] mostraram também que a condutividade elétrica aumenta com o teor do dopante, no caso o Sm, até um valor limite a partir do qual a condutividade diminui. Este comportamento já havia sido observado por outros autores [37-38] que atribuíram à formação de complexos de defeitos neutros envolvendo as V_O^{••} tais como (Y_{Ce}['] V_O[•]) ou (Y_{Ce}['] V_O^{••} Y_{Ce}[']). Complexos similares podem ser formados envolvendo a participação de prótons influenciando assim a condução protônica. O defeito Y_{Ce}['] pode capturar prótons formando o complexo (Y_{Ce}['] H_i)^x.

Takeuchi e colaboradores em 2000 [39], verificaram que a condutividade de prótons em BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} aumenta com o aumento da concentração de Y até x = 0,2. Suksamai e Metcalfe, em 2007 [40], relataram ter obtido uma única fase em BCY10, entretanto, detectaram a presença de céria dopada com ítrio como fase secundária em BCY25 (preparado pelo método sol-gel). Comparações entre a condutividade e os números de transporte de H⁺ e O⁻²

em BCY10 e BCY25 foram feitas e permitiram concluir que BCY25 exibiu condutividade mista, protônica e de íons oxigênio, em temperaturas superiores a 550 °C e que BCY10 exibiu condução predominante protônica na faixa de temperaturas de 500-750 °C, exibindo condução mista acima de 750 °C. Constataram ainda que, com o aumento da temperatura, o número de transporte do O^{2-} sofreu um incremento mais acentuado em BCY25 do que em BCY10. Este comportamento foi atribuído ao maior teor de ítrio em solução e/ou a presença da fase secundária, céria dopada com ítrio, que é um condutor de íons oxigênio.

Os resultados da literatura sobre a condutividade do $BaCeO_3$ dopado são discrepantes. Uma análise cuidadosa mostra que esta discrepância pode ser atribuída às variações estequiométricas, seja pela vaporização do Ba seja pela real concentração do dopante em solução sólida visto que fases secundárias envolvendo o dopante são facilmente formadas como claramente observado no desenvolvimento desta tese. Uma das razões para obtenção de microestruturas distintas seja relacionada aos desvios de estequiometria ou formação de fase secundária pode ser atribuído aos diferentes métodos de preparação dos pós.

A maioria dos compostos de cerato de bário dopado com Y ou Gd, cujos resultados estão nas publicações de pesquisas científicas, é preparada pelo método de mistura de óxidos em moinhos de bolas. Métodos de síntese via úmida, tais como sol-gel [41-42], co-precipitação [43-44] e método Pechin [45-46], dos quais resultam pós cerâmicos muito finos com uma composição estequiométrica e boa homogeneidade composicional, têm sido utilizados com o objetivo de reduzir o tempo e a temperatura de sinterização. Entretanto, o método de co-precipitação pode produzir uma distribuição composicional não homogênea devido às diferenças na solubilidade dos íons metálicos e, no processo sol-gel é difícil controlar o grau de hidrólise dos alcóxidos dos metais desejados. No entanto, utilizando o método de precursores poliméricos, é obtida uma distribuição homogênea de cada componente, uma vez que os íons metálicos são completamente dissolvidos na resina polimérica durante o processo, o que resulta em pós de boa homogeneidade composicional e uma

distribuição de tamanho de partículas na escala de nanômetros, que ajudam no processo de sinterização. Desse modo, cerâmicas com alta densidade, as quais despertam grande interesse para materiais de eletrólito para células a combustível, podem ser produzidas pelo método de precursores poliméricos[46].

2.2 Aditivos de Sinterização

A baixa sinterabilidade dos condutores protônicos de alta temperatura tem levado a investigação sobre o uso de aditivos de sinterização. Geralmente a condutividade elétrica com aditivos é menor e ainda não é conhecido como esses aditivos atuam [47].

Para a utilização do cerato de bário em dispositivos, torna-se necessário vencer alguns desafios importantes. Entre eles está a dificuldade de processamento para obtenção de amostras com alta densidade (>95%), que é necessária para a aplicação como eletrólito de células a combustível. Devido à natureza refratária do cerato de bário dopado, elevada densidade somente é alcançada após sinterização em alta temperatura, em torno de 1600 a 1700°C, durante longo período de patamar, da ordem de 24 horas, sendo que em alguns casos se recorre à utilização de partículas nanométricas para obter amostras de elevada densidade. A utilização destes recursos é incompatível com um material com potencial para ser utilizado como eletrólito, pois torna o produto final mais caro. Além disso, a evaporação do óxido de bário é favorecida pelas altas temperaturas, bem como o crescimento de grão, que produz como resultando altamente indesejável, o comprometimento das propriedades elétricas e mecânicas [48].

A utilização de aditivos de sinterização capazes de reduzir a temperatura e o tempo de sinterização de diversos compostos cerâmicos, já foi objeto de muitos estudos científicos. Em 2005, Babilo e Haile [49] consideraram o ZnO um excelente auxiliar de sinterização para BaZrO₃ dopado com ítrio, por observarem que a temperatura de sinterização foi reduzida de 1700 para

1300°C. O óxido de zinco já era citado na literatura, por ser eficaz como aditivo de sinterização em materiais cerâmicos dielétricos BaTiO₃ [50]. Em 2008, Gorbova et al. [51] estudaram o efeito da adição de MO_x (onde M=Cu, Ni, Zn, Fe, Co e Ti) na sinterização de BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}, concluindo que pequenas quantidades (1% em mol na posição B) destes aditivos de sinterização provocam redução na temperatura de sinterização de, aproximadamente, 150 °C. Em 2009, Costa e colaboradores [52] utilizaram o NiO como aditivo de sinterização do BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, e concluíram que a adição de 4% em mol de NiO reduz de 200 °C a temperatura de sinterização e promove densificação de 95% da densidade teórica. Em 2011, Andrade e Muccillo [53] utilizaram óxido de zinco e óxido de boro como aditivos de sinterização no BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, e concluíram que a maior densificação foi obtida com óxido de zinco nas proporções de 2 e 5% em massa, atingindo aproximadamente 95% da densidade teórica. Zhang e colaboradores [54], em 2009, observaram que a densidade real do Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-δ} não varia quando o teor de zinco é maior que 1% em massa. Em 2011, Zhang e colaboradores [35] produziram amostras densas de Ba_xCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α}, (x = 1, 0.98, 0.96, 0.94), com 4% molar de ZnO, por reação de estado sólido, com temperatura de sinterização de 573 °C mais baixa, em relação à temperatura tradicional sem o aditivo de sinterização.

Apesar dos relatos encontrados na literatura sobre a eficácia do óxido de zinco como auxiliar de sinterização, não está claro o mecanismo pelo qual esse processo ocorre. A hipótese do Zn entrar em solução sólida na rede da perovskita é defendida por alguns autores. Os trabalhos de Tao e Irvine [55] e Peng et al. [56], por exemplo, sugerem que o íon Zn²⁺ provavelmente substitui o íon Y³⁺ na estrutura da perovskita uma vez que com o aumento do teor de ZnO, o volume da célula diminui. Isto foi observado em sistemas Y-BaZrO₃ e SrZrO₃ respectivamente. Outros autores notaram indícios de que o ZnO não entra em solução sólida, permanecendo na região de contorno de grão. Babilo e Haile [49] mostraram a partir da técnica de análise de energia dispersiva (EDS) que ocorreu acúmulo de ZnO na região de contorno de grão. Tao e Irvine [55], em 2007, observaram a formação de uma perovskita secundária

contendo zinco, com baixo ponto de fusão, promovendo uma sinterização via fase líquida. Wang et al. [57], em 2009, propuseram um ponto eutético entre BaO-ZnO com baixo ponto de fusão. São bastante contraditórias as informações da literatura a respeito do ZnO entrar ou não na rede cristalina.

Considerando a hipótese que o íon Zn^{+2} entra em solução sólida, a condutividade elétrica deverá ser afetada diretamente pela distribuição do ZnO. A literatura ainda precisa esclarecer este fato o que mostra a necessidade de mais estudos sobre a influência do ZnO na condutividade elétrica das perovskitas, quando este é usado como aditivo de sinterização.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das Amostras

Os pós do sistema cerâmico, utilizados neste estudo, foram obtidos por mistura de óxidos. A Tabela 3.1 apresenta as composições estudadas e suas respectivas denominações.

Tabela 3.1: Identificação das amostras estudadas e Composições.

Identificação da amostra	Composição
BC	BaCeO ₃
BCZn	BaCeO ₃ + 0,04ZnO
BCY10	BaCeO ₃ + 0,05Y ₂ O ₃
BCY20	BaCeO ₃ + 0,10Y ₂ O ₃
BCY10Zn	BaCeO ₃ + 0,05Y ₂ O ₃ + 0,04ZnO
BCY20Zn	BaCeO ₃ + 0,10Y ₂ O ₃ + 0,04ZnO
BCY10*Zn	BCY10Zn + 0,05Y ₂ O ₃
BCY10*Zn*	BCY10Zn + 0,05Y ₂ O ₃ + 0,04ZnO

As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria prima	Fornecedor
BaCO ₃ P.A.	Mallinckrodt
CeO ₂	Aldrich
Y ₂ O ₃	Reacton
Triton X-100	Aldrich
Polivinil butiral (PVB)	Solutia
Álcool isopropílico	Quemis
ZnO	Aldrich

3.1.1 Síntese dos pós cerâmicos

Os óxidos juntamente com o carbonato de bário cujas massas são apresentadas na Tabela 3.3, foram misturados em um jarro de polietileno de alta densidade, ao qual foram adicionados álcool isopropílico, como veículo e triton X-100, na proporção de 0,5 % em peso, como dispersante. Como meio de moagem, foram utilizadas esferas de zircônia (YTZ Tosoh) com 3mm de diâmetro, as quais foram introduzidas no jarro com a relação esfera:pó de 5:1, em volume. A moagem úmida foi feita durante 6 horas em moinho vibratório.

Tabela 3.3: Massa dos reagentes utilizados na preparação das amostras.

Identificação	BaCO ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃	ZnO
BC	18,191g	15,866g	-	-
BCZn	18,191g	15,866g	-	0,300 g
BCY10	18,528g	14,544g	1,060g	-
BCY20	18,878g	13,172g	2,160g	-
BCY10Zn	18,528g	14,544g	1,060g	0,300g
BCY20Zn	18,878g	13,172g	2,160g	0,300g
BCY10*Zn	18,528g	14,544g	2,120g	0,300g
BCY10*Zn*	18,828g	14,544g	2,120g	0,600g

Após a moagem as suspensões foram secas em fluxo de ar quente a 50°C e os pós foram desaglomerados em malha de nylon de 80 mesh. Em seguida, os pós foram calcinados a 1100 °C, com velocidade de subida de 5 °C/min e com tempo de patamar de 1,5 horas. O processo de moagem, desaglomeração e calcinação foi repetido mais uma vez, usando as mesmas condições anteriores. Após a segunda calcinação, o pó foi moído novamente, adicionando 1% em massa de polyvinil butyral (PVB) que atua como dispersante durante a moagem e ligante durante a conformação. Para as amostras preparadas com aditivo de sinterização ZnO, este foi adicionado nesta etapa do processo. Após a moagem e secagem o pó foi desaglomerado e as amostras foram conformadas na forma de pastilhas com 1cm de diâmetro por prensagem uniaxial sob pressão máxima de 100 MPa em prensa hidráulica

manual e, em seguida, foram prensadas isostaticamente a 200 MPa. Após a prensagem as amostras foram sinterizadas, ao ar, em diferentes temperaturas e tempos de patamar, sendo um único tempo de patamar por amostra, conforme mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Temperaturas e patamares de sinterização das amostras.

Identificação	T sinterização (°C)	Tempo de patamar (horas)		
BC	1250	10		
	1300	10		
	1350	10		
	1400	10		
	1450	10		
	1600	8		
BCZn	1200	2		
	1250	2	10	
	1300	2	10	
	1325	10		
	1350	2	10	
	1400	2	10	
	1450	10		
	1600	2	8	10
BCY10Zn BCY20Zn	1150	10		
	1200	2	10	
	1250	2		
	1300	2	10	
	1350	2	10	
	1400	2	10	
	1600	2	8	
BCY10 BCY20 BCY10*Zn BCY10*Zn*	1300	10		
	1350	10		
	1400	10		
	1600	8		

Durante a sinterização as amostras foram recobertas com pó de BaCeO_3 previamente calcinado a 1600 °C, no intuito de evitar a reação química da amostra com o ar ambiente do forno, bem como reduzir a evaporação do bário.

3.2 Caracterização das amostras sinterizadas

3.2.1 Medida de densidade

As densidades das amostras foram obtidas utilizando o princípio de Arquimedes. Usando uma balança analítica de precisão de 0,0001g (Metler Toledo modelo AX204) foram medidas as massas das pastilhas secas, úmidas e imersas em fluido. O fluido utilizado foi álcool isopropílico P.A. com densidade de 0,7860g/ml. O cálculo da densidade foi feito por meio da equação (3.1).

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

Onde, ρ é a densidade da amostra, m_s corresponde à massa da amostra seca, m_u a massa da amostra úmida, m_i representa a massa da amostra imersa no fluido e ρ_{fluido} a densidade do fluido utilizado.

3.2.2 Difração de raios X

Amostras sinterizadas foram submetidas à difração de raios X, utilizando o difratômetro SIEMENS D5000, empregando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5406$ Å), no intervalo de 2θ variando 15° a 90° com velocidade de varredura de $0,033^\circ\text{s}^{-1}$, à temperatura ambiente. A Difração foi realizada em superfícies lixadas com grana 600, com a finalidade de eliminar possíveis crostas superficiais. Os picos de difração foram identificados por comparação com fichas padrão JCPDF utilizando o software **Crystallographica Search-Match**, versão 2,1,1,1, da Oxford Cryosystems.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV, Philips XL 30 FEG). Três tipos de imagens foram analisados. Imagens de superfícies de fraturas, Imagens de superfícies de fraturas submetidas a

ataque térmico e imagens de superfícies polidas submetidas a ataque térmico. As superfícies polidas foram preparadas inicialmente usando lixas d'água de grana 240, 320, 400 e 600 e, em seguida, em politriz manual (AB poliment) utilizando pasta de diamante com granulometrias de 1 μm e de 0,25 μm . Para a realização dos ataques térmicos a velocidade de subida da temperatura do forno foi de 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até atingir o valor correspondente a 100 $^{\circ}\text{C}$ abaixo da temperatura de sinterização, permanecendo durante 6 minutos e descendo, em seguida, até a temperatura ambiente, com velocidade de 16 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Por meio da técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X – EDS, que é realizada por dispositivo integrado ao MEV, é possível, fazer o mapeamento químico da superfície da amostra analisada, determinando quais os elementos presentes e os pontos da superfície onde ocorre maior ou menor concentração destes elementos. As amostras foram analisadas utilizando o MEV INSPECT EBSD.

3.2.4 Espectroscopia de impedância

Eletrodos de prata (Degussa ES29) foram pintados em ambas as faces das amostras e, em seguida foram fixados aquecendo a 750 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 minutos. A condutividade elétrica foi analisada por espectroscopia de impedância (HP 4192A), em atmosfera ambiente e de vapor de água em temperaturas variando de 100 a 300 $^{\circ}\text{C}$, em frequências variando de 5 Hz a 13 MHz. As medições, em atmosfera de vapor de água foram feitas após as amostras terem sido mantidas em tratamento, em vapor de água, a 600 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas, e os espectros de impedância foram obtidos durante o arrefecimento nesta atmosfera.

Os espectros de impedância obtidos em várias temperaturas foram analisados por *software* específico (SPECT) que fornece resistências elétricas e capacitâncias elétricas do grão e do contorno do grão separadamente e a resistência total, para cada temperatura, baseado no modelo de circuito equivalente mostrado na Figura 3.1, onde R_G , R_{CG} e R_{EI} , representam,

respectivamente, as resistências elétricas do grão, do contorno de grão e do eletrodo, e C_G , C_{CG} e C_{EI} representam, respectivamente, as capacitâncias do grão, do contorno de grão e do eletrodo.

As condutividades das amostras foram calculadas de acordo com a equação (3.2), onde, σ é a condutividade elétrica (do grão, do contorno de grão ou total), R é a resistência elétrica (do grão, do contorno de grão ou total), b é a espessura amostra e A , a área da superfície do eletrodo metálico.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{b}{A} \quad (3.2)$$

Depois de obtida a condutividade para cada temperatura (T) do ensaio, foi traçado o gráfico de Arrhenius $\log T\sigma$ versus $10^3/T$, para cada amostra. A partir dos gráficos Arrhenius, foram calculadas as energias de ativação para cada uma das amostras.

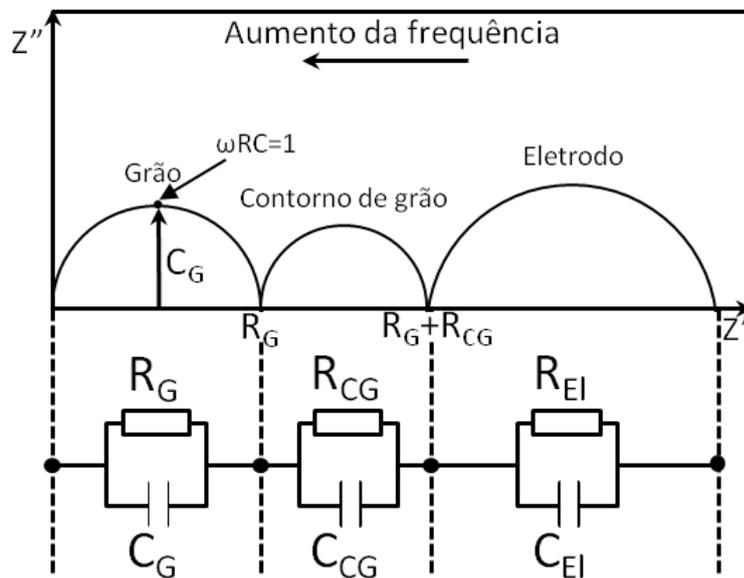


Figura 3.1: Esquema de um espectro de impedância típico de material cerâmico condutor iônico e o circuito equivalente associado [58].

A análise da condutividade foi realizada considerando apenas a resistividade total devido à não identificação do semicírculo relativo ao contorno

de grão, para a composição BCY10Zn, e também devido à microestrutura complexa que não permitiu uma análise detalhada da condutividade do contorno de grão como por exemplo, o cálculo da condutividade específica.

3.2.5 Tratamento em vapor de água

A condução elétrica em materiais à base de BaCeO_3 dopado ocorre a partir da substituição de íons dopantes trivalentes no sítio do cério. O resultado da substituição é a formação de vacâncias de oxigênio, em atmosfera oxidante decorrente da formação de buracos eletrônicos. Os prótons, portadores de carga, são introduzidos com tratamentos térmicos sob altas temperaturas em atmosfera com vapor de água ou contendo hidrogênio. Na reação química, mostrada na equação (2.8), vacâncias de oxigênio são substituídas por íons hidroxila, aumentando a concentração de prótons na estrutura. Para as perovskitas apresentarem condutividade protônica, tanto a dopagem com íons aliovalentes como a presença de água são indispensáveis. O dopante aliovalente cria as vacâncias de oxigênio, como descrito na equação (2.7), e a água interage com as vacâncias para formar defeitos protônicos de acordo com a equação (2.8). Os prótons são ligados a íons oxigênio e podem saltar de um íon oxigênio para outro mais próximo, na rede cristalina, originando a condução protônica.

O tratamento térmico das amostras, em atmosfera contendo vapor de água, foi realizado, conforme mostrado na Figura 3.2, passando um fluxo de ar através de um *kitassato* contendo água destilada mantida sob temperatura constante, capaz de gerar a pressão de vapor desejada. Saindo do *kitassato* o fluxo de ar, agora úmido, foi forçado a passar através do porta-amostra de medida, entrando em contato com a amostra. A água no *kitassato* foi mantida na temperatura de $\sim 80^\circ\text{C}$ e a amostra a ser caracterizada eletricamente permaneceu, durante 12 horas [48], a uma temperatura de $\sim 600^\circ\text{C}$, em contato com a atmosfera úmida, dentro do porta-amostra.

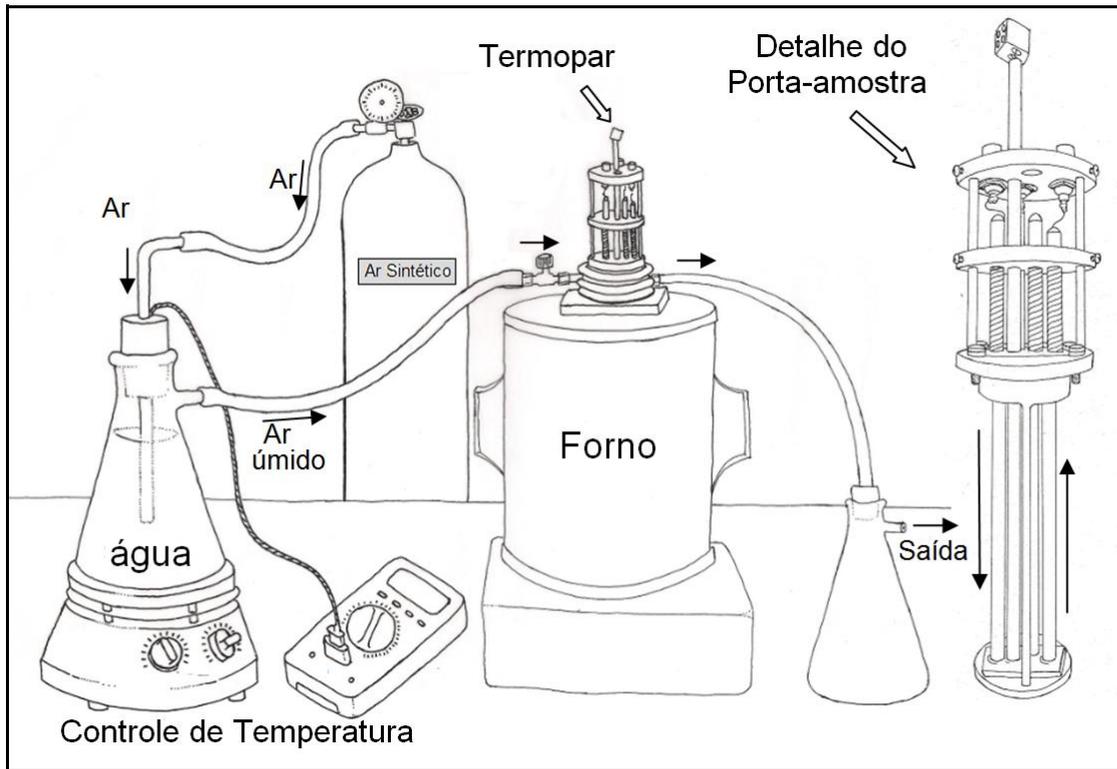


Figura 3.2: Montagem experimental usada para tratamento térmico de amostras e para ensaios de espectroscopia de impedância sob atmosfera de vapor de água. Adaptado da ref.[48].

Após este tratamento, foram realizadas as medidas de condutividade elétrica, sem a interrupção do fluxo de ar úmido, fazendo a temperatura da amostra variar no sentido descendente, de 300-100 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cerato de Bário sem e com a adição de ZnO

Visando entender o mecanismo de atuação do ZnO como auxiliador de sinterização do Cerato de bário dopado com ítrio (BCY), inicialmente, foi investigado o efeito da adição do ZnO no Cerato de Bário, sem adição de ítrio, preparado por mistura de óxidos.

4.1.1 Densificação e desenvolvimento da microestrutura

Amostras de cerato de bário sem aditivo de sinterização, ZnO, (denominado, BC) e também com a presença de ZnO (BCZn), foram sinterizadas em diferentes temperaturas e diferentes tempos de patamar. A Figura 4.1 compara a evolução da densificação do Cerato de Bário, sem e com a presença do aditivo de sinterização ZnO, em função da temperatura de sinterização. Sem a presença do aditivo, ZnO, o cerato de bário (BC) atingiu densificação superior a 95%, quando sinterizado a 1600°C, durante 8 horas, (densidade de referência, 6,34g/cm³, obtida por picnometria a hélio), enquanto que a presença do ZnO influenciou a densificação de maneira negativa, isto é, menores valores de densidade foram obtidos em todo o intervalo de temperatura. A Figura 4.1 mostra também resultados obtidos para o tempo de patamar de apenas 2h (curva (c)), mostrando que longos tempos de patamar são necessários para atingir maior densificação.

Na Figura 4.1 pode-se visualizar também um perfil de sinterização não usual com um comportamento anômalo em torno de 1.400 °C nas três curvas apresentadas e que será discutido a seguir.

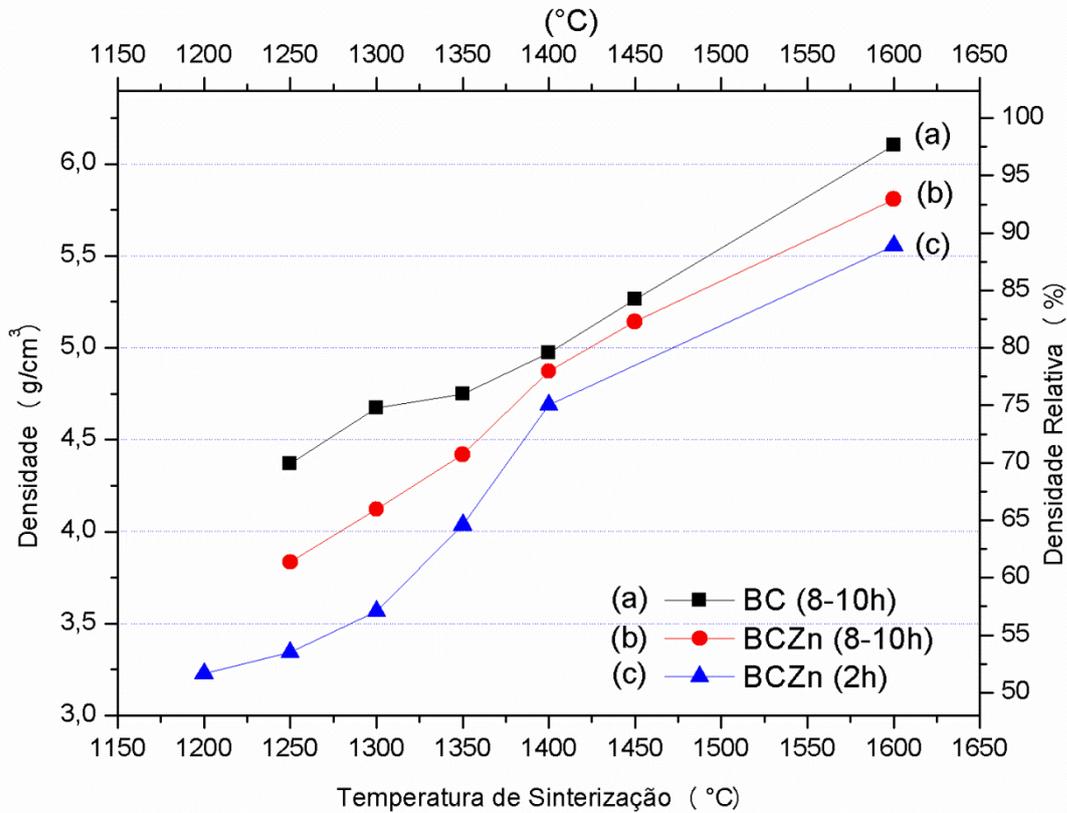


Figura 4.1: Densidades das amostras BC e BCZn. Nas curvas (a) e (b) o tempo de patamar foi de 8h para a temperatura de sinterização de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas. Na curva (c) todos os tempos de patamar foram de 2h.

Uma interpretação para o comportamento da densificação pode ser feita através da análise da microestrutura desenvolvida nas várias temperaturas de sinterização. As microestruturas foram analisadas por MEV em superfícies de fratura e superfícies de fratura com ataque térmico. A Figura 4.2 compara as microestruturas de superfícies de fratura de amostras BC sinterizadas com patamar de 10h a 1300, 1350 e 1400°C e com patamar de 8h a 1600°C onde é possível observar a presença de uma fase secundária (indicada com setas) típica de fase residual de fase líquida presente em alta temperatura.

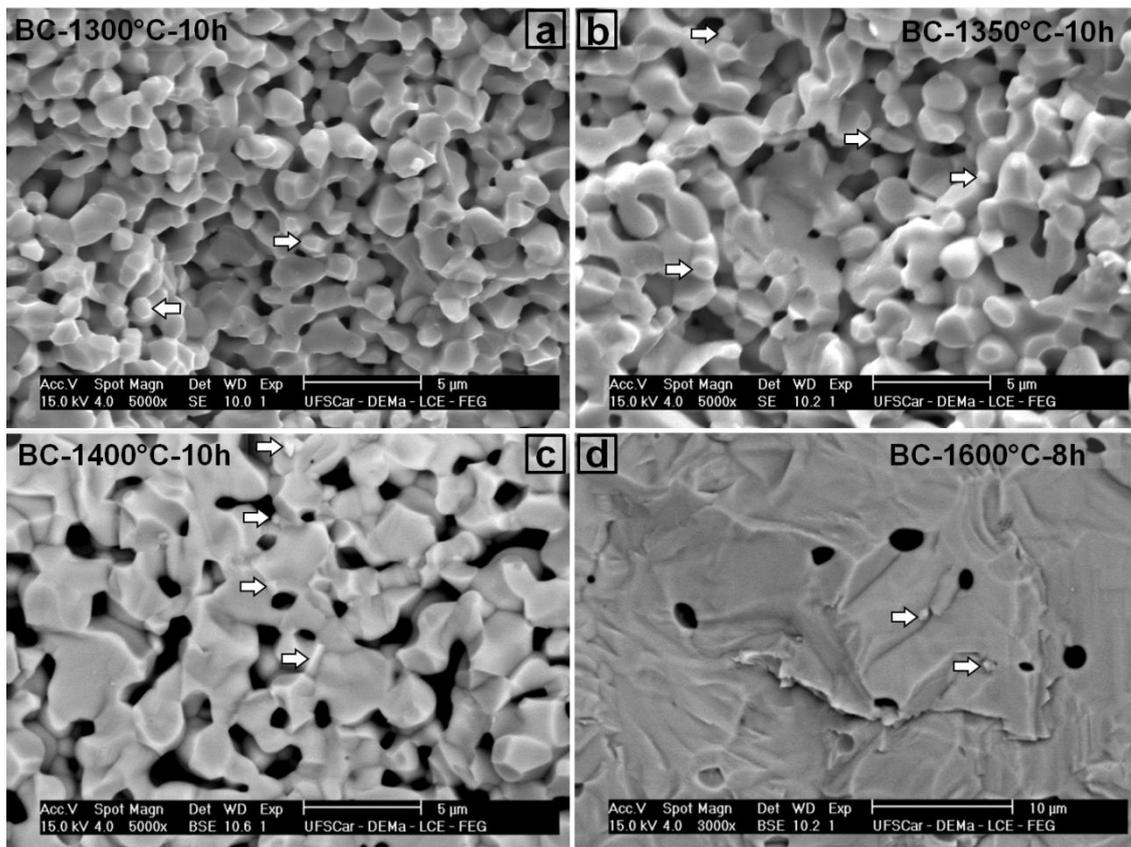


Figura 4.2: Fraturas de BC sinterizadas a: 1300 °C durante 10h (a); 1350 °C durante 10h (b); 1400 °C durante 10h (c) e 1600 °C durante 8h (d). As imagens (c) e (d) estão no modo BSE. As setas indicam a presença de pequenas esferas inseridas na microestrutura, típicas de fase residual de fase líquida presente em alta temperatura.

A Figura 4.3 exibe micrografias de superfícies de fratura da amostra BC para as temperaturas de sinterização 1300 °C, 1400 °C e 1600 °C, porém as fraturas foram atacadas termicamente. Nas imagens mostradas pode-se visualizar nitidamente a presença de fase secundária.

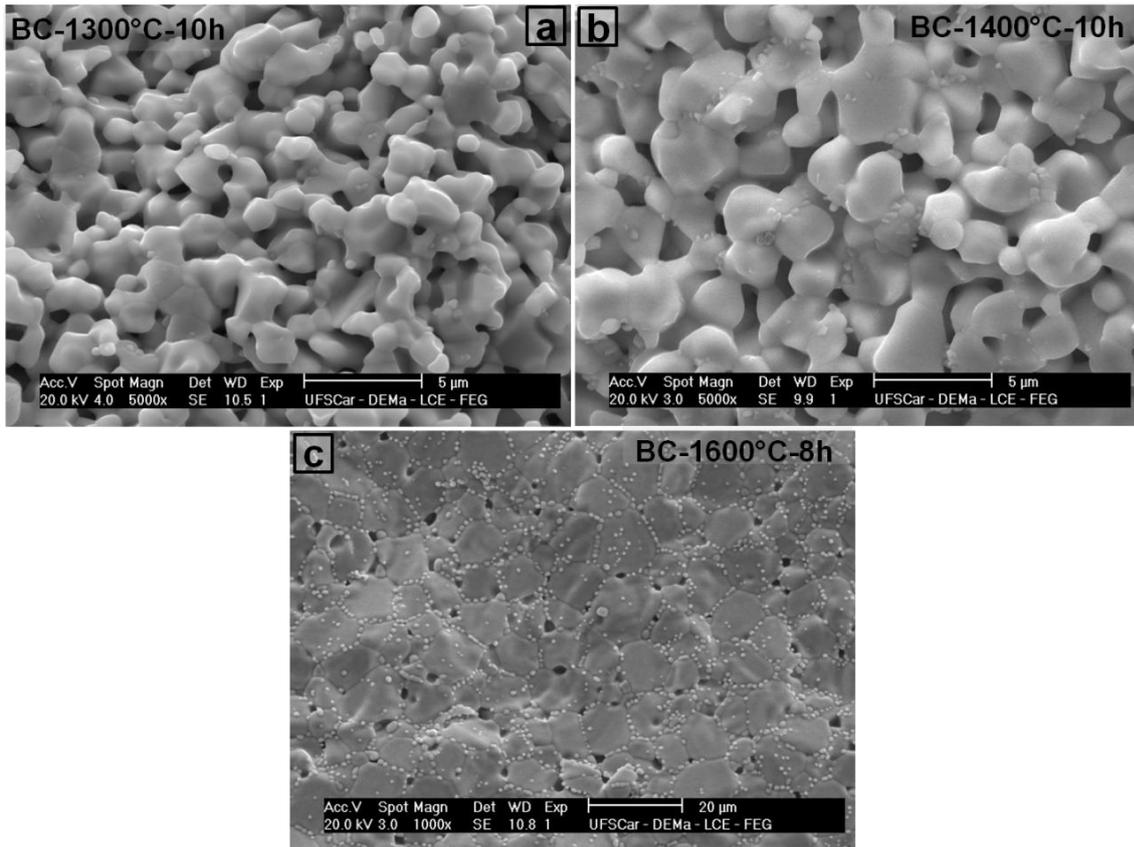


Figura 4.3: Superfícies de fraturas de BC atacadas termicamente. As amostras representadas em (a) e (b), foram sinterizadas nas temperaturas de 1300 e 1400 °C, respectivamente, com patamar de 10h. A amostra representada em (c), foi sinterizada a 1600 °C, com patamar de 8h.

Os resultados mostrados na Figura 4.2 e na Figura 4.3 indicam a presença de fase líquida na temperatura de sinterização maior ou igual a 1300°C. A Figura 4.4 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema BaO-CeO₂ [59]. O diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 4.4, é caracterizado pela existência de apenas um composto, o BaCeO₃, em uma faixa muito estreita de composição, região amarela, o qual funde incongruentemente a 1480°C com a formação de CeO₂ e fase líquida. Além do ponto peritético o diagrama mostra um ponto eutético a 1440°C entre BaO e BaCeO₃ cuja composição contém 46%mol de CeO₂, isto é, muito próxima à composição do BaCeO₃ [59].

Porém, em temperaturas de sinterização inferiores à do eutético foi observada a presença de fase secundária que pode estar relacionada com a presença de impurezas que alteraram a temperatura do eutético. A presença da anomalia mostrada no diagrama da Figura 4.1 em torno de 1400°C, próxima à temperatura do eutético, é compatível com a presença do ponto eutético mostrado no diagrama de equilíbrio da Figura 4.4.

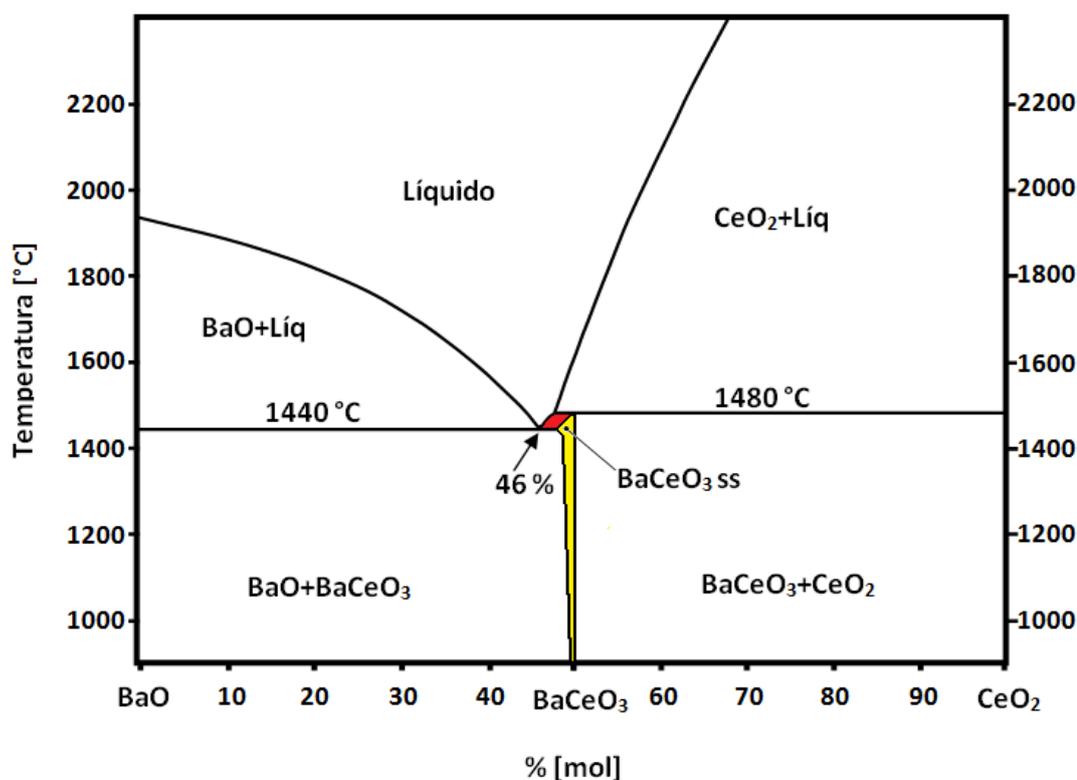


Figura 4.4: Diagrama de equilíbrio BaO-CeO₂. A seta indica a temperatura e composição do ponto eutético[59].

Os resultados acima mostram que não basta ter fase líquida para que a sinterização via fase líquida seja o mecanismo de sinterização dominante. Nas amostras sinterizadas a 1300 e 1400°C a quantidade de fase líquida além de ser muito pequena, de acordo com o diagrama ela nem deveria estar presente, ela aparentemente não molha a fase sólida e permanece concentrada em pontos da microestrutura, Figura 4.2. Na amostra sinterizada a 1600°C grande

quantidade de fase líquida está presente de acordo com o diagrama da Figura 4.4 e elevada densificação ocorre.

A fase secundária está sendo interpretada como proveniente da fase líquida, devido à sua morfologia tanto na superfície de fratura como na fratura atacada termicamente. De acordo com o diagrama de equilíbrio, após o resfriamento, a fase BaCeO_3 deveria ser observada. Contudo, as condições de resfriamento durante o processo de sinterização estão distantes das condições de equilíbrio. A heterogeneidade da mistura, com maior possibilidade de ocorrência no processo de mistura de óxidos e menor nos processos químicos, é outro fator que contribui para a presença de fase secundária após o resfriamento.

Uma vez estabelecidas as condições de sinterização do BC, (cerato de bário sem adição de ZnO), foi investigada a influência do ZnO na densificação. O gráfico da Figura 4.1, mostra que a densificação do BCZn (cerato de bário com adição de ZnO), não foi beneficiada mas sim, levemente prejudicada pela presença de ZnO.

As amostras contendo ZnO e sinterizadas nas temperaturas 1300, 1350, 1400 °C, com patamar de 10h e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h, foram analisadas por MEV e as imagens das superfícies de fratura são mostradas na Figura 4.5. As imagens de fraturas, submetidas a ataque térmico, são mostradas na Figura 4.6. Em comparação com as imagens das amostras sem ZnO, mostradas na Figura 4.2 (fraturas) e na Figura 4.3 (fraturas com ataque térmico), verifica-se que as amostras contendo ZnO apresentaram maior crescimento de grão em todas as temperaturas de sinterização e maior tamanho de poros na amostra sinterizada a 1600°C.

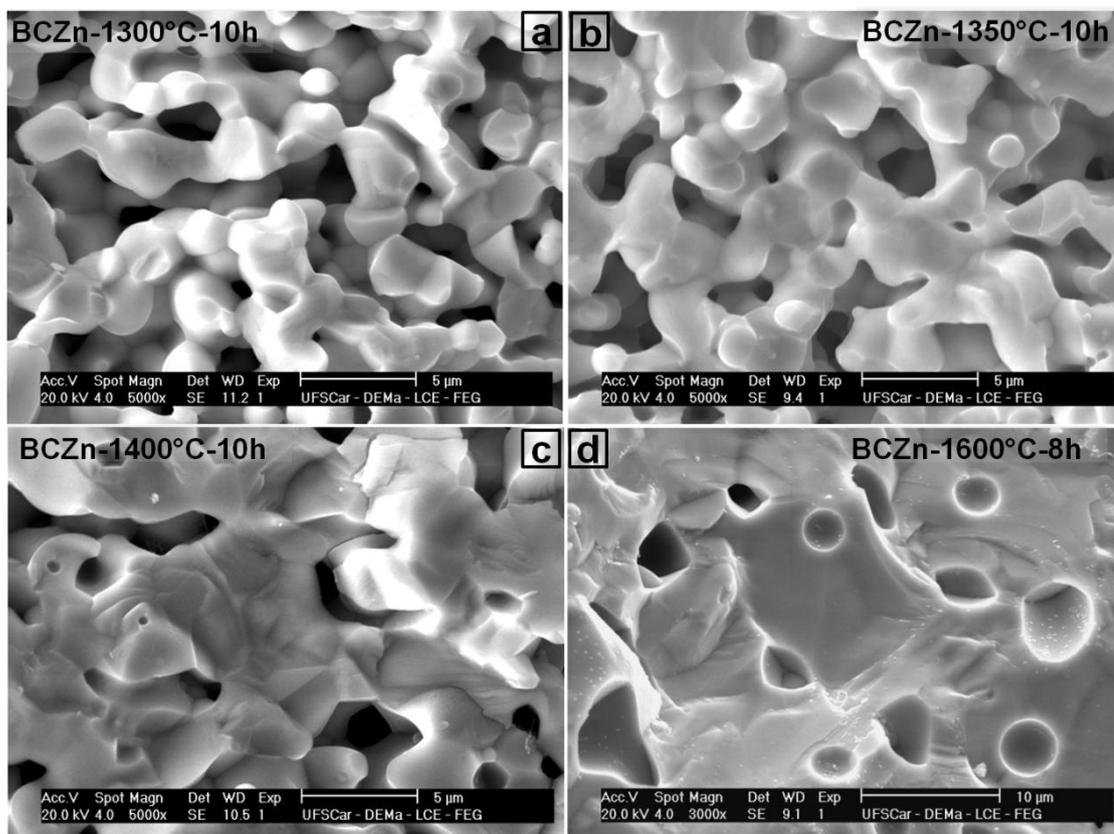


Figura 4.5: Superfícies de fraturas de amostras de BCZn Sinterizadas a 1300, 1350 e 1400 °C, patamar de 10h (imagens: **a**, **b** e **c**, respectivamente) e a 1600 °C, patamar de 8h (imagem **d**).

Comparando as microestruturas da Figura 4.3 com as da Figura 4.6, observa-se que a quantidade de fase secundária nas amostras sinterizadas a 1400 e 1600°C é maior nas amostras sem ZnO. Este comportamento pode ser interpretado como a atuação do ZnO na fase líquida eutética alterando suas características e promovendo a homogeneização da mistura resultando em menor quantidade de fase secundária e portanto, se aproximando do previsto no diagrama de equilíbrio.

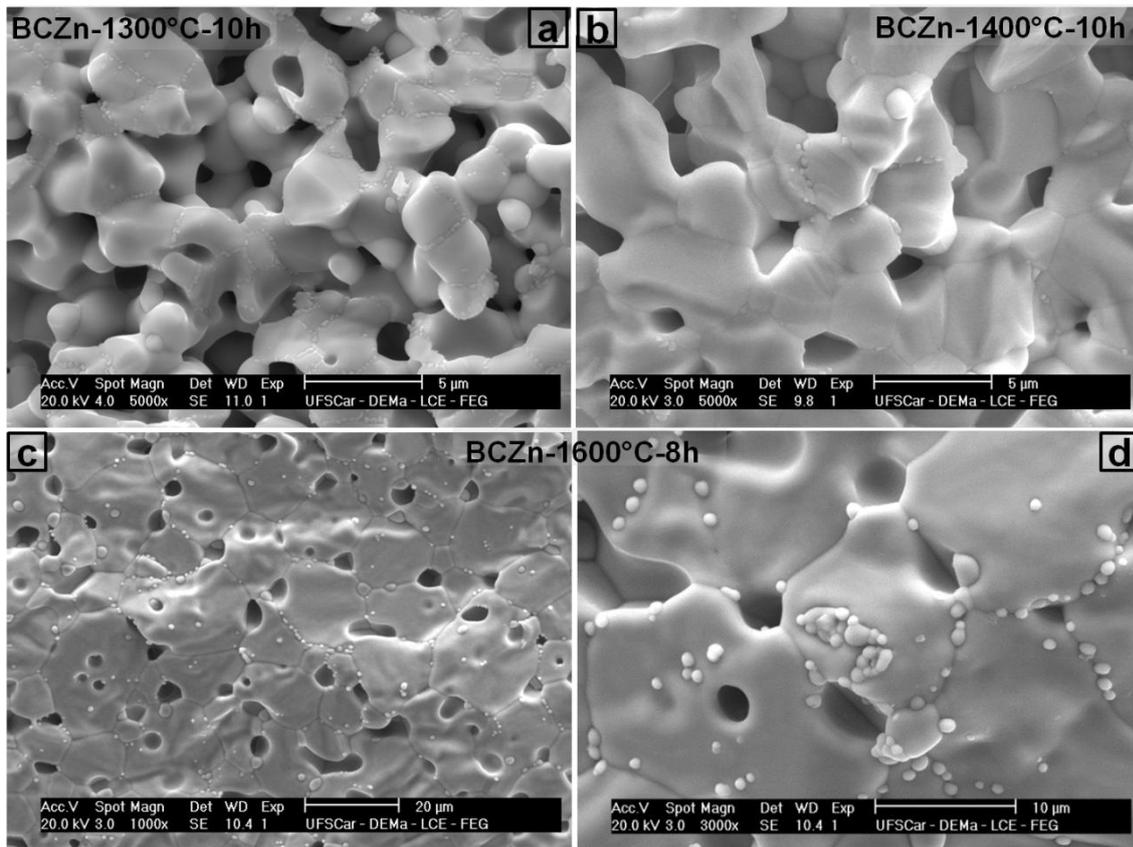


Figura 4.6: Superfícies de fraturas, submetidas a ataque térmico, de amostras de BCZn, sinterizadas a 1300, 1400 °C com patamar de 10h (imagens **a** e **b**, respectivamente) e a 1600 °C com patamar de 8h (imagens **c**, 1K de magnificação e **d**, 3K de magnificação).

O maior crescimento de grão nas amostras com ZnO, que pode ser observado em todas as temperaturas de sinterização, como também o maior tamanho de poros observado nas amostras com ZnO, sinterizadas a 1600°C, fortalece a interpretação da atuação do ZnO na fase líquida.

A Figura 4.7 compara imagens de superfícies de fratura de amostras sem ZnO e com ZnO, sinterizadas a 1600°C, com diferentes tempos de patamar. O tempo de patamar para a amostra sem ZnO foi de 8h (imagem **a**) e para as amostras contendo ZnO, os tempos foram, respectivamente, de 8h (imagem **b**) e de 10h (imagem **c**). As micrografias ilustram com clareza o efeito negativo do ZnO na densificação como também o efeito do tempo de patamar nas amostras que contem ZnO. Nestas amostras, é interessante observar, além do aumento

do tamanho dos poros com aumento do tempo de patamar, o aspecto diferente da fratura.

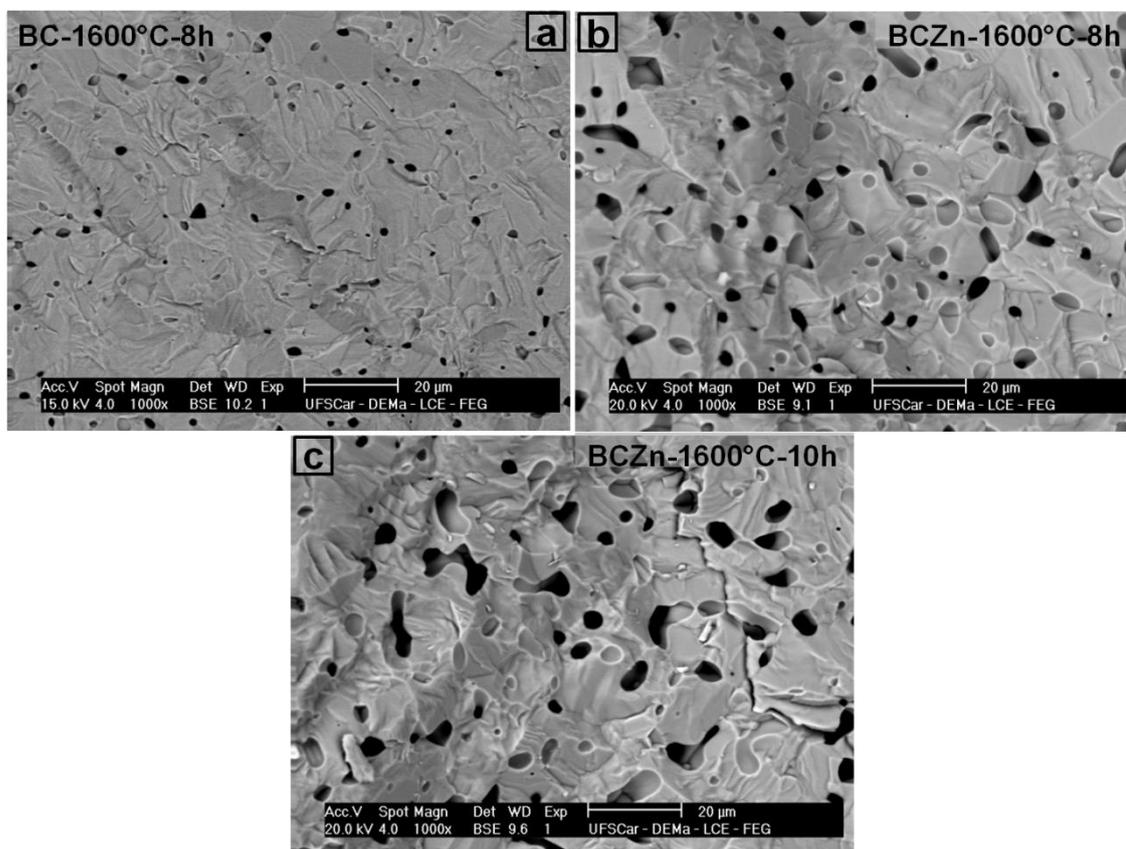


Figura 4.7: Comparação de imagens de fratura de amostras sem ZnO sinterizadas a 1600°C-8h e amostras contendo ZnO e sinterizadas a 1600°C com 8 e 10h de patamar.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foi observado que diferentes maneiras de preparar as superfícies para análise da microestrutura trazem novas informações. A Figura 4.8 mostra micrografias, obtidas por MEV, de superfícies polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias são de amostras BC (imagens **a** e **b**) e BCZn (imagens **c**, **d**, **e** e **f**), sinterizadas a 1600 °C com patamar de 8h. Foram obtidas no modo SE (imagens **a**, **c**, e **e**) e no modo BSE (imagens **b**, **d** e **f**) e estão com aumentos distintos para permitir visualização de detalhes.

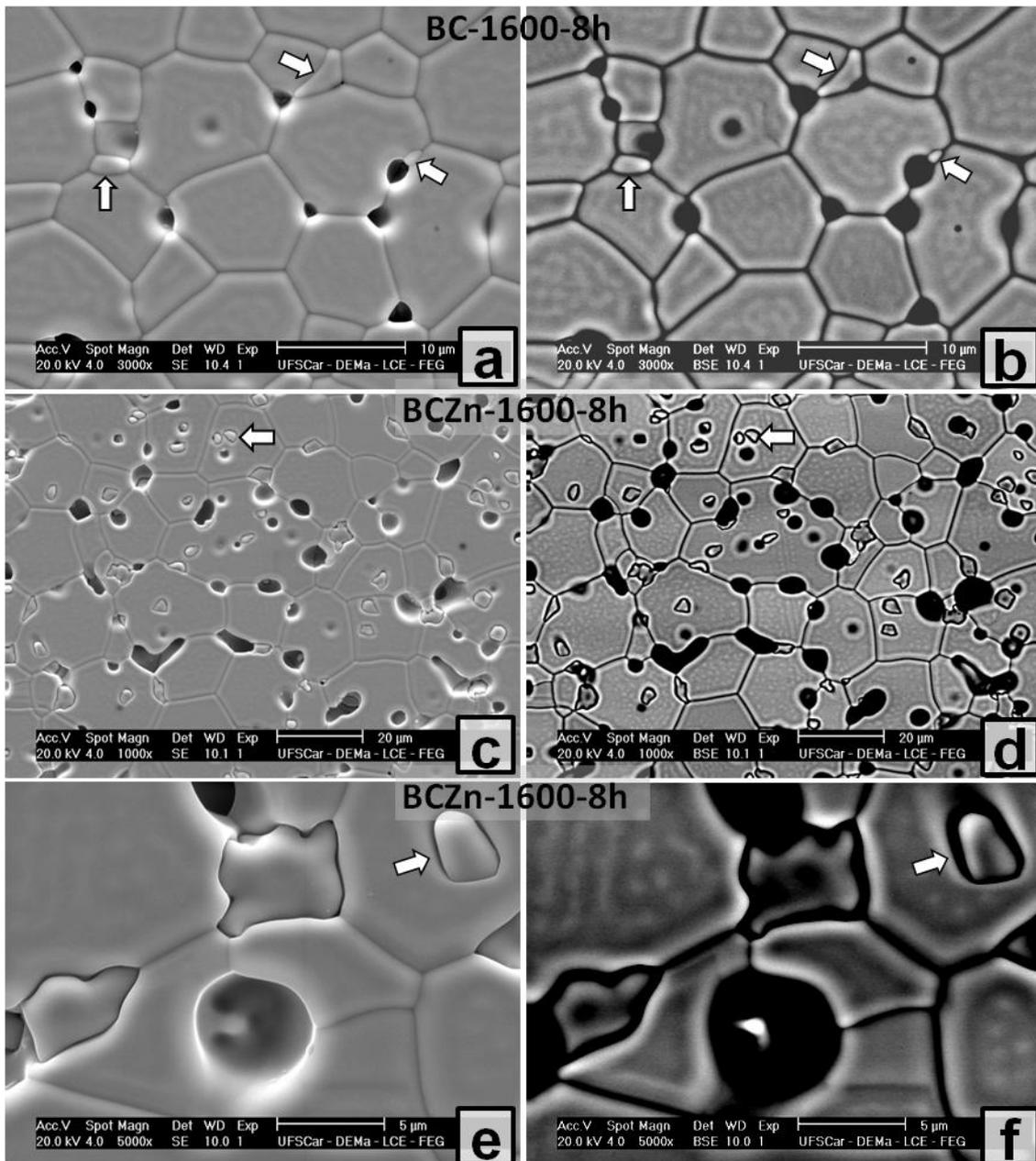


Figura 4.8: Superfícies de amostras BC (imagens **a** e **b**) e BCZn (imagens **c**, **d**, **e** e **f**), sinterizadas a 1600 °C com patamar de 8h, polidas com pasta de diamante e submetidas a ataque térmico. As imagens identificadas com as letras **a**, **c**, e **e** estão no modo SE e as identificadas com **b**, **d** e **f** estão no modo BSE.

A amostra BC apresenta grãos de segunda fase em contorno de grão, apontados por setas, tanto no modo SE como BSE. No modo SE é visualizado

também, de forma sutil, uma fase em relevo sobre os grãos que no modo BSE se torna bastante nítida.

As duas observações citadas para a amostra BC também se aplicam para a amostra BCZn contudo, é nesta amostra, que se observam grãos da fase secundária inseridos dentro dos grãos da matriz (indicados por setas). Estas observações são demonstrações claras que a adição de ZnO alterou a composição do líquido eutético gerando uma microestrutura com tendência para microestrutura eutética, muito comum em ligas metálicas[60] e vários sistemas óxidos[61]. A Figura 4.9 ilustra este conceito aplicado a ligas metálicas.

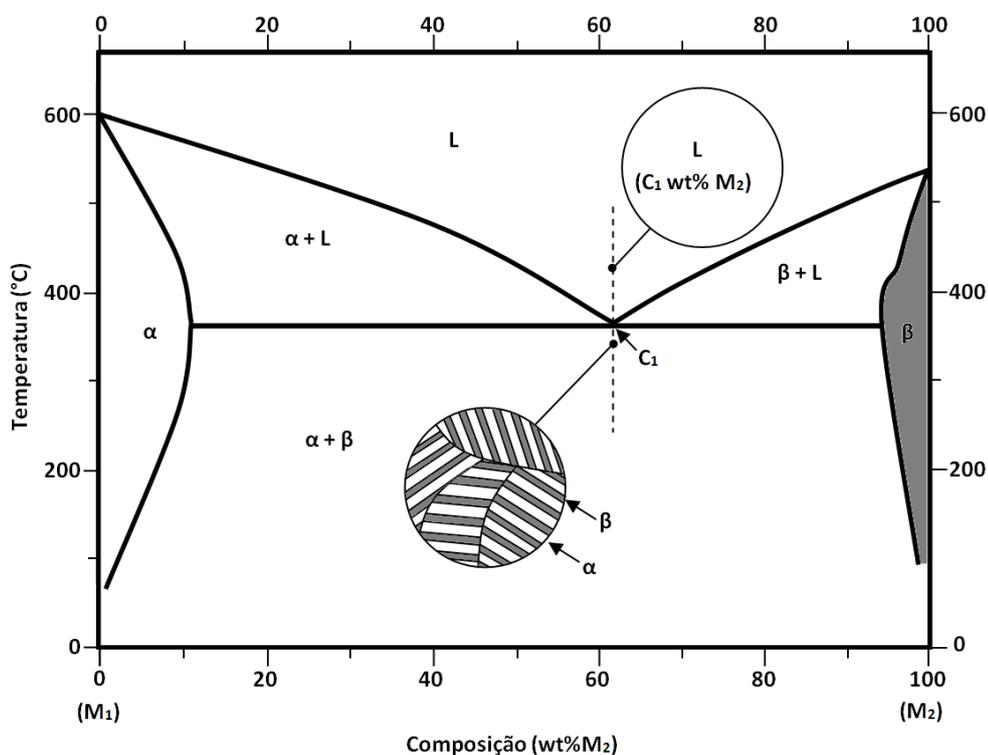


Figura 4.9: Conceito de microestrutura eutética. Representação esquemática de microestrutura de liga metálica de composição eutética [60].

Os recursos de modo SE e BSE não apresentaram diferenças de contraste entre a fase secundária e da matriz, mostrando que as duas fases apresentam composições muito semelhantes.

Portanto, as análises por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies preparadas de diversas formas permitiram entender a forma de atuação do ZnO na composição BaCeO_3 .

4.1.2 Fases cristalinas após sinterização

Amostras de cerato de bário com e sem a adição de ZnO e sinterizadas em diferentes temperaturas foram caracterizadas por difração de raios X. A Figura 4.10 e a Figura 4.11 mostram os difratogramas completos para amostras BC e BCZn, respectivamente, sinterizadas a 1350, 1400 com 10h de patamar e 1600°C com 8h de patamar. O cerato de bário apresenta três formas

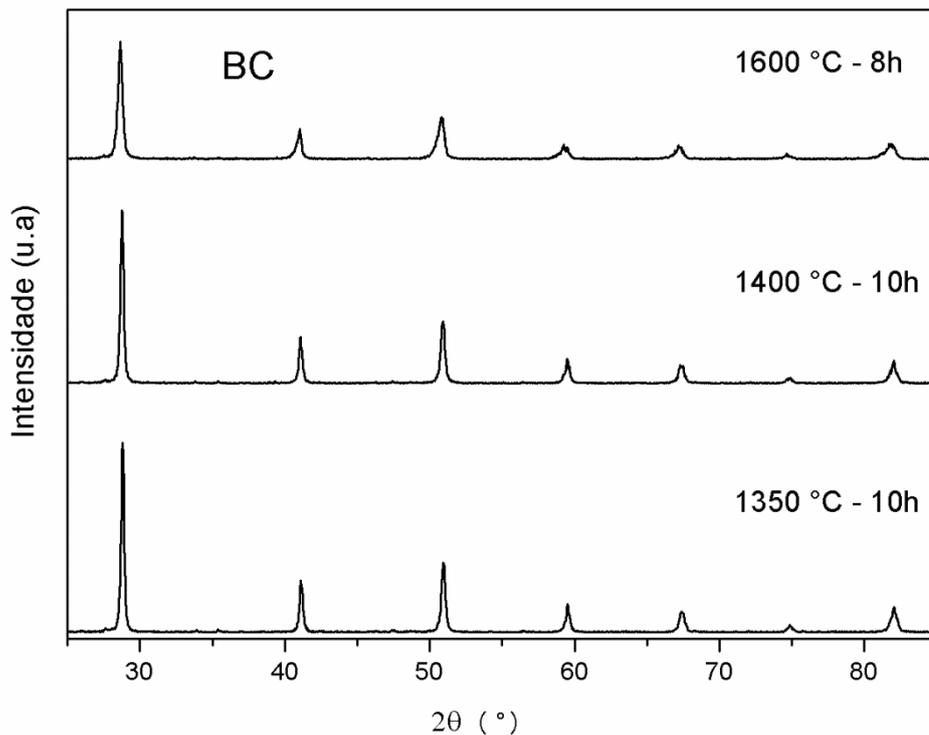


Figura 4.10: Difratogramas de amostras de cerato de bário sem ZnO, BC, sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C.

polimórficas, cúbica, tetragonal e ortorrômbica, com pequenas diferenças de parâmetro de rede com conseqüente superposição dos difratogramas. Além

disso, os picos de difração do BaO e CeO₂ ocorrem em ângulos muito próximos aos do BC.

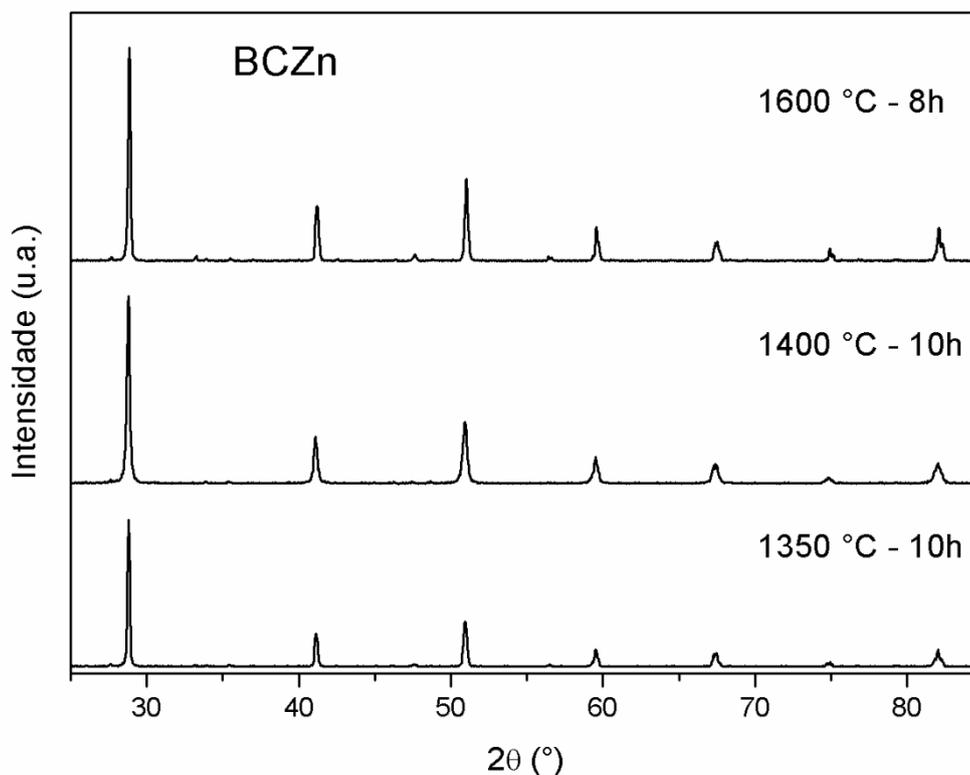


Figura 4.11: Difrátogramas de amostras de cerato de bário com ZnO, BCZn, sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C.

Uma ampliação do pico de difração mais intenso para as amostras BC e BCZn e também os picos de fichas JCPDF dos óxidos de bário e de cério e das formas polimórficas, cúbica, tetragonal e ortorrômbica do cerato de bário, podem ser vistos na Figura 4.12, onde é possível visualizar também as mudanças de estrutura com o aumento da temperatura de sinterização e também sob a influência da adição de ZnO.

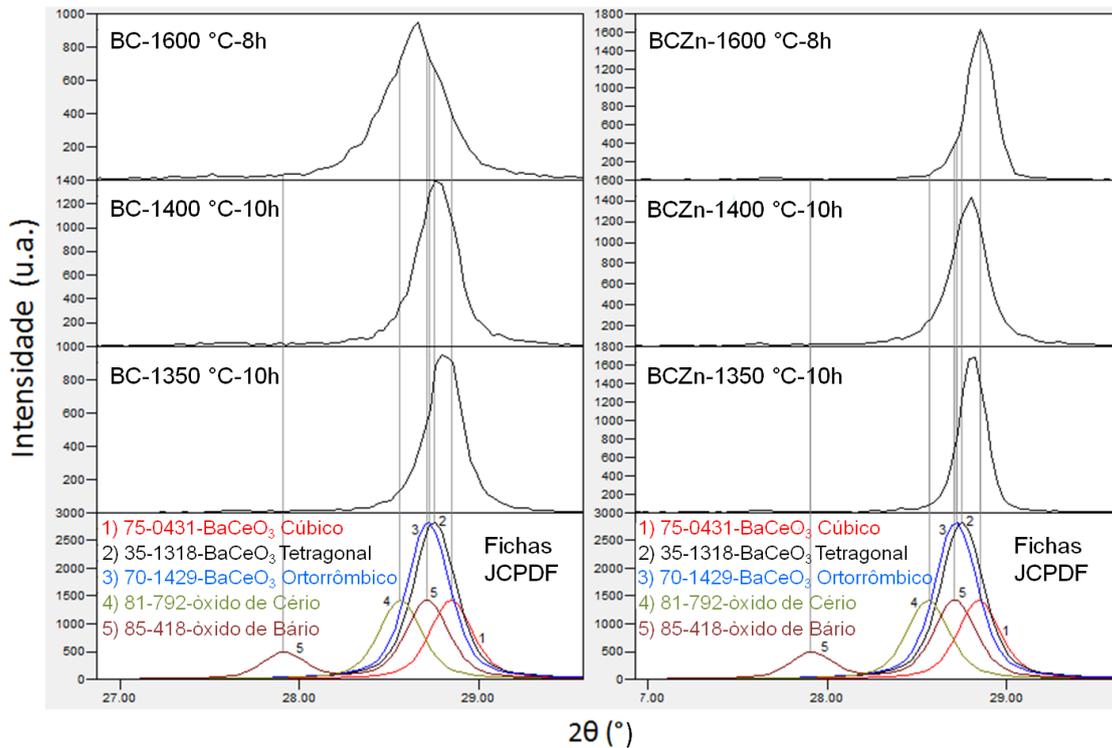


Figura 4.12: Comparação do pico mais intenso dos difratogramas de amostras de cerato de bário sinterizadas a 1350, 1400 e 1600°C com e sem ZnO, com os picos de fichas JCPDF.

De acordo com a Figura 4.12, sem a presença de ZnO, as amostras sinterizadas a 1350 e 1400°C não contém uma única fase. A amostra sinterizada a 1600°C apresenta um pico bastante largo sugerindo a presença de várias simetrias podendo conter até BaO e CeO₂ visto que o alargamento ocorreu à esquerda do pico. Com a adição de ZnO os picos se tornaram mais simétricos contudo, nas amostras sinterizadas 1350 e 1400°C um pequeno alargamento na base ainda é observado. O forte efeito da adição de ZnO nas fases cristalinas é observado na amostra sinterizada a 1600°C a qual apresenta pico de difração bastante estreito e coincidindo rigorosamente com a simetria cúbica.

Uma interpretação para o efeito da adição de ZnO sobre a estrutura cristalina do Cerato de Bário poderia ser a presença de Zn na rede cristalina favorecendo a simetria cúbica contudo, na análise da microestrutura foi

observado que o Zn exerceu forte modificação na fase líquida eutética principalmente a 1600°C quando promoveu o desenvolvimento de microestrutura com característica eutética. Portanto, uma interpretação mais adequada para a simetria cúbica é a homogeneização química que ocorre durante a sinterização 1600°C devido às características da fase líquida como consequência da presença de Zn na composição da fase líquida.

Resumo parcial conclusivo

O cerato de bário sem a presença do aditivo, ZnO, atingiu densificação superior a 95%, quando sinterizado a 1600°C, com patamar de 8 horas. Por outro lado, a presença do ZnO produziu amostras com menor densificação. Ficou evidente que longos tempos de patamar são necessários para atingir maior densificação.

A análise da microestrutura mostrou a existência de fase secundária típica de fase residual de fase líquida, nas amostras sem e com ZnO. Mostrou também a presença de fase líquida em temperaturas inferiores a 1440°C, temperatura do ponto eutético do sistema binário BaO-CeO₂. Este fenômeno pode estar relacionado com a presença de impurezas que alteraram a temperatura do eutético. A heterogeneidade da mistura e o resfriamento fora das condições de equilíbrio, durante o processo de sinterização são fatores que, também, contribuem para a presença de fase secundária após o resfriamento. Os recursos de modo SE e BSE, utilizados nas micrografias mostraram que as fases secundária e majoritária apresentam composições semelhantes.

A adição de ZnO ao cerato de bário altera a composição da fase líquida, gerando uma microestrutura com tendência para microestrutura eutética. Entretanto, a fase líquida existente durante a sinterização, aparentemente não molha a fase sólida e permanece concentrada em pontos da microestrutura e, por esta razão, não favorece à densificação.

A Difração de Raios X mostrou que o cerato de bário, com e sem a adição de ZnO, apresenta três formas polimórficas, cúbica, tetragonal e

ortorrômbica, com pequenas diferenças de parâmetro de rede e com consequente superposição dos difratogramas.

Com a adição de ZnO os picos de difração se tornam mais simétricos indicando maior homogeneidade em termos de número de diferentes fases, mostrando que ZnO promove homogeneização química, que favorece a formação do cerato de bário com simetria cúbica.

4.2 Cerato de Bário dopado com ítrio, preparado por mistura de óxidos, sem e com a adição de ZnO.

4.2.1 Influência da adição de ZnO na densificação do $\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$.

A investigação sobre o mecanismo de atuação do ZnO como auxiliador de sinterização da perovskita cerato de bário dopado com ítrio, preparada por mistura de óxidos, foi realizada tendo como variáveis, as concentrações dos óxidos de ítrio e de zinco, a temperatura e o tempo de sinterização.

A Figura 4.13 compara a densificação de amostras das composições BCY10, BCY10Zn, BCY20 e BCY20Zn sinterizadas entre 1150 e 1600°C com tempo de patamar de 10h, para temperaturas abaixo de 1600 °C e de 8h para 1600 °C. Conforme mostrado na Figura, as amostras de BCY sem adição de ZnO apresentaram baixa densificação, diferentemente do que foi observado na composição cerato de Bário (BC), abordada no item anterior. A presença do ZnO no BCY intensificou de forma marcante a densificação para os dois teores de ítrio, sendo que as maiores densidades foram obtidas para a composição BCY10Zn, que apresentou 97% de densificação a 1200°C. Entretanto, ambas as composições dopadas com Y, apresentaram decréscimo da densificação quando sinterizadas a 1600°C. As amostras sem a adição de ZnO, apesar da baixa densificação apresentada, sofreram acréscimo contínuo da densificação na faixa de temperatura de sinterização utilizada, sendo a máxima densificação atingida (~80% da densidade teórica) após sinterização a 1600°C.

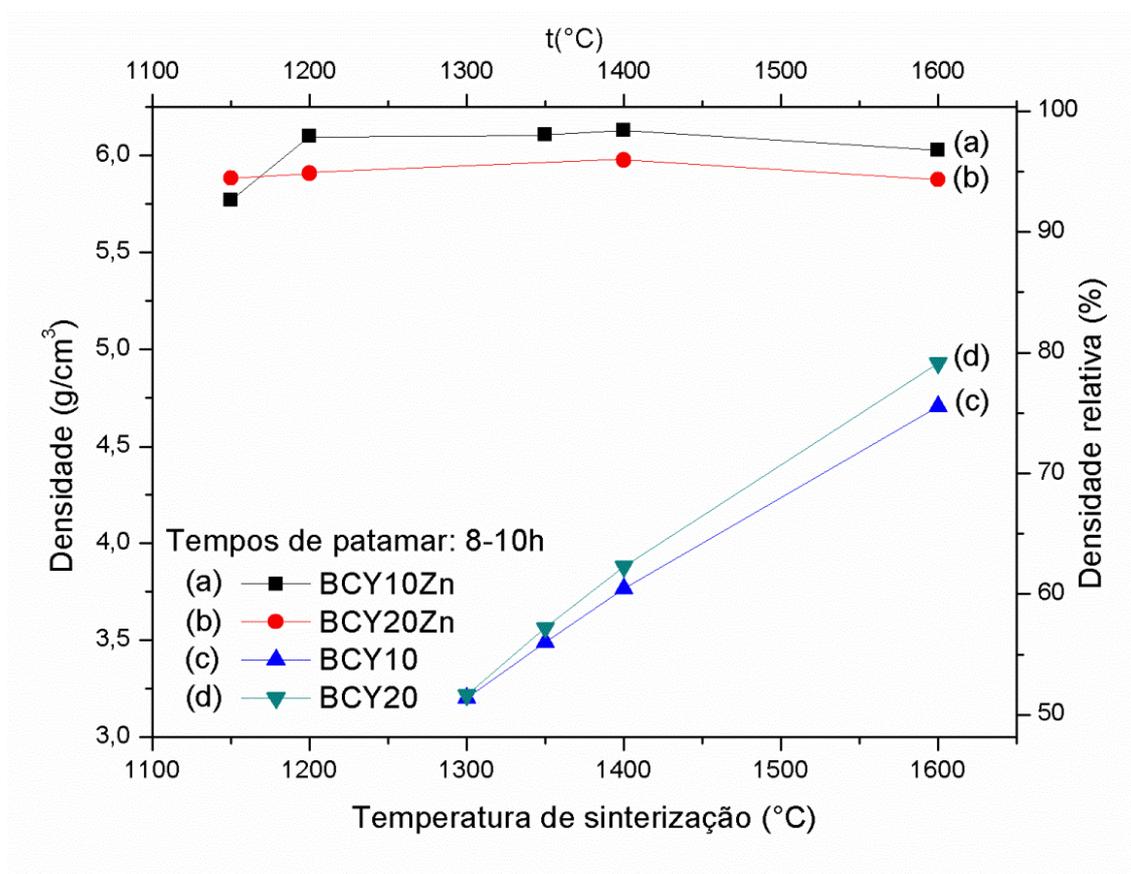


Figura 4.13: Densidades das amostras BCY10, BCY10Zn, BCY20 e BCY20Zn sinterizadas em temperaturas de 1150 a 1400 °C, com tempo de patamar de 10h, e em 1600 °C, com tempo de patamar de 8h.

A Figura 4.14 exibe as curvas de densificação de amostras das composições contendo ZnO, BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas com tempo de patamar de 2h e 8-10h. Os gráficos estão na mesma escala para permitir comparação. Apesar da elevada densificação atingida com o patamar de duas horas, o incremento obtido com o patamar de 8-10h é bastante significativo.

Comparando com o efeito do ZnO no BC, pode-se concluir que a atuação do ZnO como aditivo de sinterização do BCY é assistida pela presença do ítrio. O acentuado aumento da densificação em torno da temperatura de sinterização de 1150°C é típico de sinterização via fase líquida sendo o eutético do sistema BaO-CeO₂ a possível fonte da fase líquida como discutido no item 4.1. Os perfis de densificação das duas composições mostradas na Figura 4.14

são bastante distintos o que permite supor que as fases líquidas possuem composições distintas, sendo o teor de ítrio o responsável pela diferença.

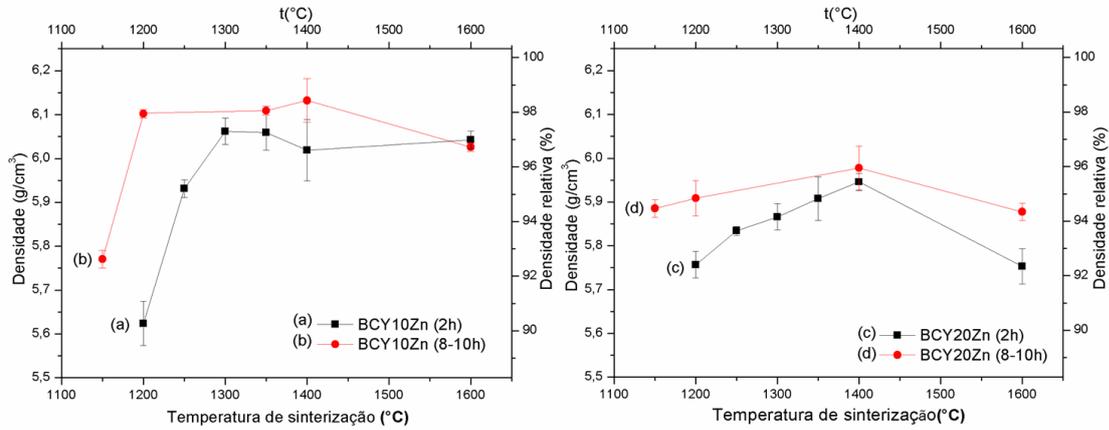


Figura 4.14: Comparação das curvas de densificação de amostras das composições contendo ZnO, BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas com tempo de patamar de 2h e 8-10h. Nas curvas (b) e (d) o tempo de patamar foi de 2h para todas as temperaturas de sinterização. Nas curvas (a) e (c) o tempo de patamar foi de 8h para a temperatura de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas de sinterização.

Para confirmar a participação do ítrio na fase líquida, foi adicionado excesso de 5 mol% de ítria na composição BCY10Zn, gerando a composição BCY10*Zn. A Figura 4.15 mostra que o perfil de densificação desta composição foi sensível ao excesso de ítrio permanecendo com valores de densidade entre os das composições BCY10Zn e BCY20Zn, no intervalo de temperaturas de sinterização entre 1300 e 1500°C.

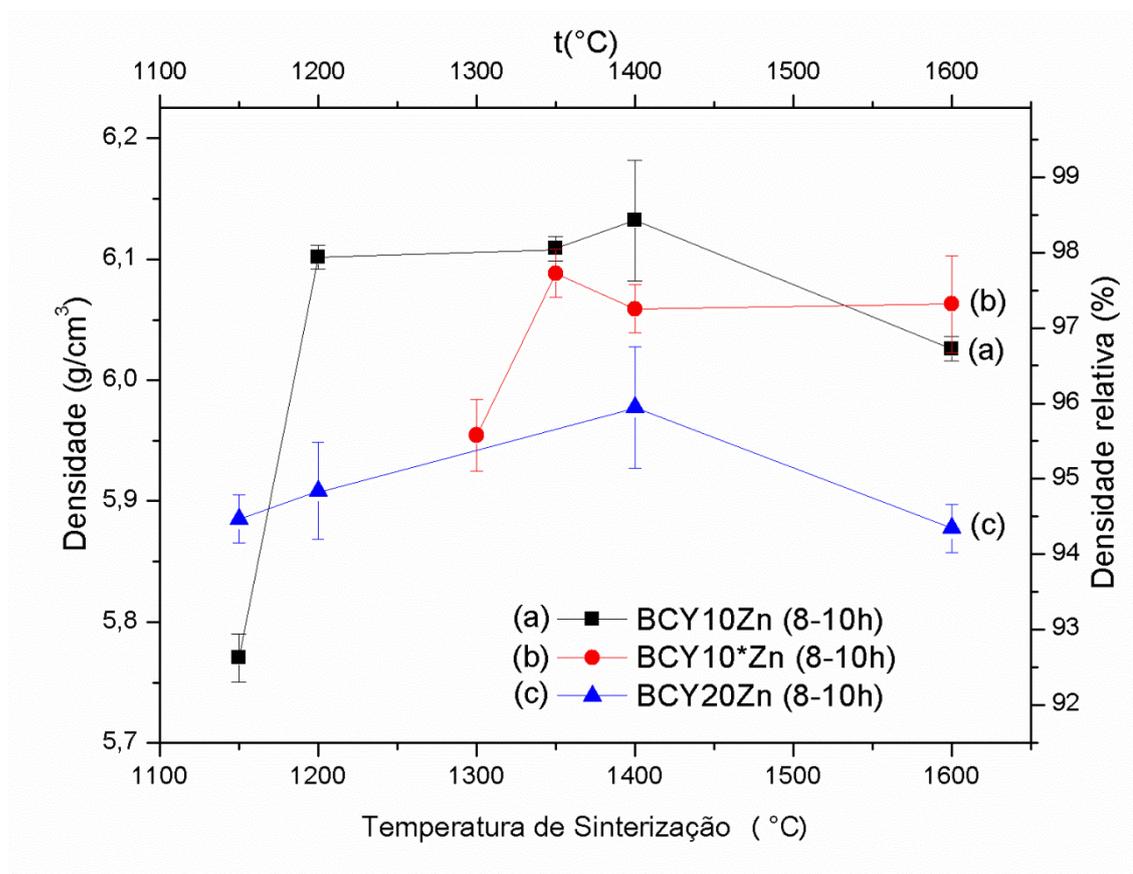


Figura 4.15: Densidades das amostras BCY10Zn, BCY10*Zn e BCY20Zn. Em todas as curvas, tempo de patamar foi de 8h, para a temperatura de sinterização de 1600 °C e de 10h para as demais temperaturas de sinterização.

Portanto, o líquido contendo zinco e ítrio adquire características apropriadas para promover a densificação das composições de Cerato de Bário dopado com Ítrio em temperatura tão baixa quanto 1150°C.

As amostras contendo zinco e ítrio apresentaram um máximo de densidade entre as temperaturas 1300 e 1400 °C, seguidos de um decréscimo na curva de densificação, conforme pode ser visto na Figura 4.13, curvas (a) e (b), na Figura 4.14 e na Figura 4.15. O decréscimo na densidade foi atribuído ao fenômeno de super queima, tendo em vista que as amostras sinterizadas a 1600 apresentaram bolhas superficiais.

4.2.2 Influência do teor de ítrio no desenvolvimento da microestrutura do $\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$.

A Figura 4.16 mostra imagens, obtidas por MEV, de superfícies de fratura de amostras da composição BCY10 sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400, com patamar de 10h e 1600 °C, com patamar de 8h. As micrografias mostram com clareza a presença de fase secundária em todas as temperaturas de sinterização, mesmo em 1300 e 1400 °C, temperaturas estas, abaixo da temperatura do eutético do sistema BaO-CeO₂, que é 1440 °C, já discutido no item 4.1.

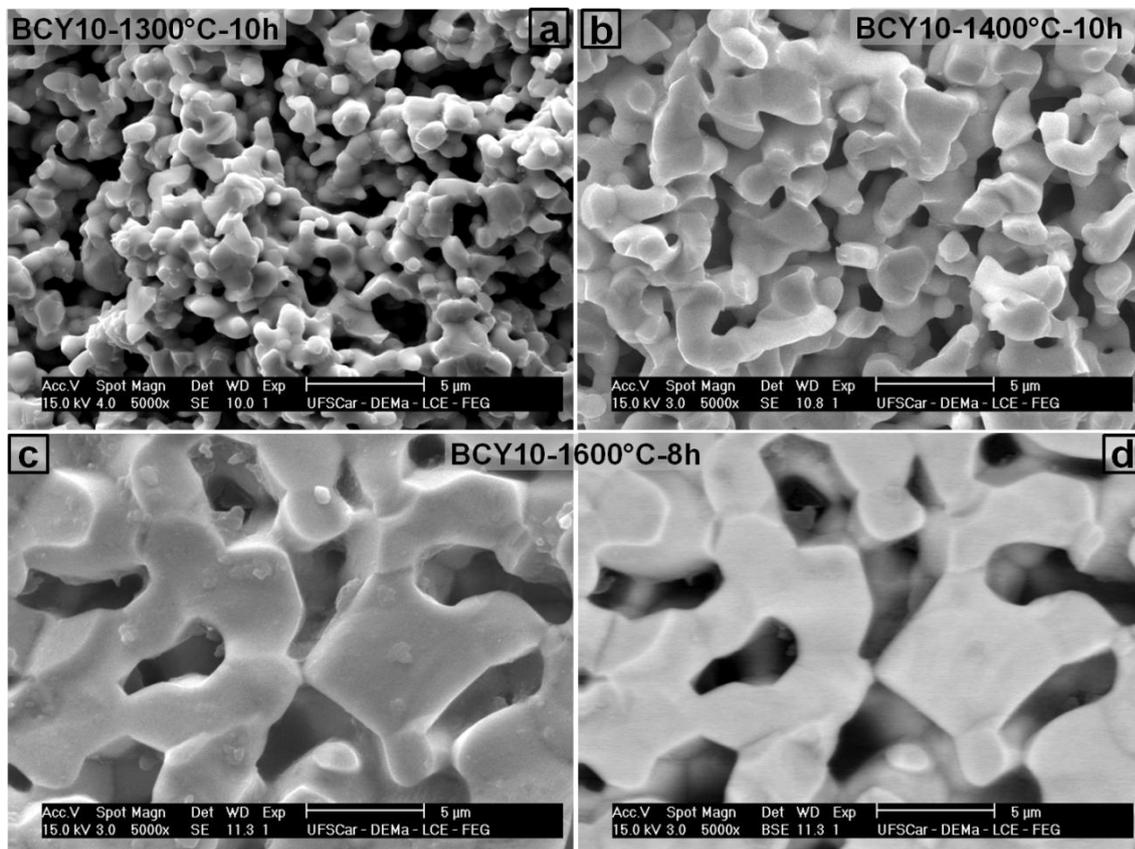


Figura 4.16: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY10 sinterizadas nas temperaturas 1300 e 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e em 1600 °C, com patamar de 8h (imagens **c**, no modo SE e **d**, no modo BSE).

A quantidade, distribuição e morfologia da fase secundária dependem da temperatura de sinterização.

A Figura 4.17 mostra imagens obtidas por MEV no modo SE e BSE de superfície da amostra BCY10 sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h, polida com pasta de diamante e atacada termicamente. O ataque térmico revelou a presença de fase secundária preferencialmente em contorno de grão, porém é observada também fase secundária na superfície de alguns grãos. A imagem obtida no modo BSE não mostrou qualquer contraste entre as fases, indicando que elas possuem composições químicas semelhantes, como, também já pode ser notado na Figura 4.16, imagem *d*.

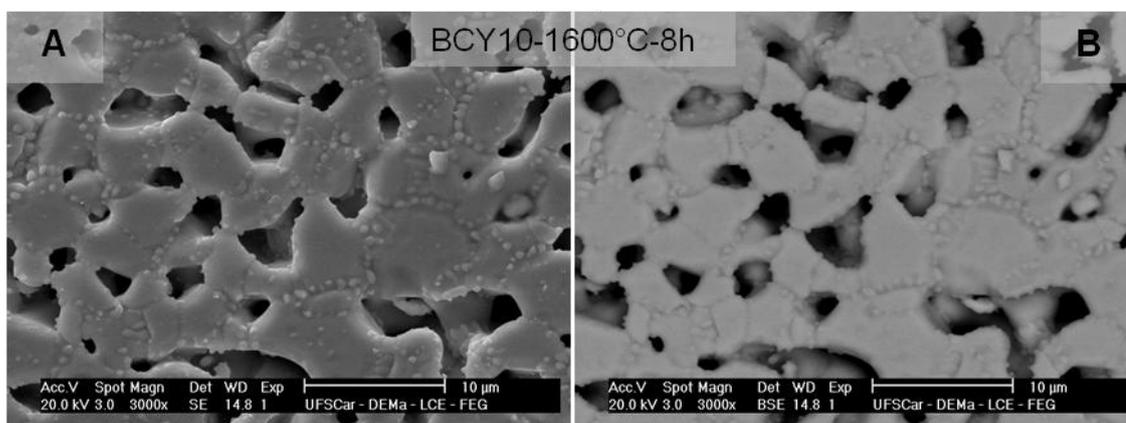


Figura 4.17: Imagem obtida por MEV, de superfície polida com pasta de diamante e atacada termicamente, de amostra BCY10 sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h: A) modo SE; B) modo BSE.

A Figura 4.18 mostra micrografias de superfícies de fratura obtidas por MEV no modo SE, imagens *a*, *b* e *c*, de amostras da composição BCY20 sinterizadas, respectivamente, a 1300, 1400 °C, com 10h de patamar e a 1600°C, com 8h de patamar, sendo que para esta última temperatura a figura mostra também a micrografia obtida no modo BSE (imagem *d*). Comparando com a amostra BCY10, Figura 4.16, observa-se que a quantidade da fase secundária é maior na composição BCY20 a 1400 °C e que a morfologia também é distinta da observada na BCY10. Portanto, a análise das

microestruturas permite afirmar que o ítrio participa da fase líquida, pois variando o seu teor tanto a quantidade como a morfologia da fase secundária sofreram mudanças significativas. Porém, essas mudanças promoveram um incremento muito pequeno na densificação em comparação com a composição BCY10 como mostrado na Figura 4.13.

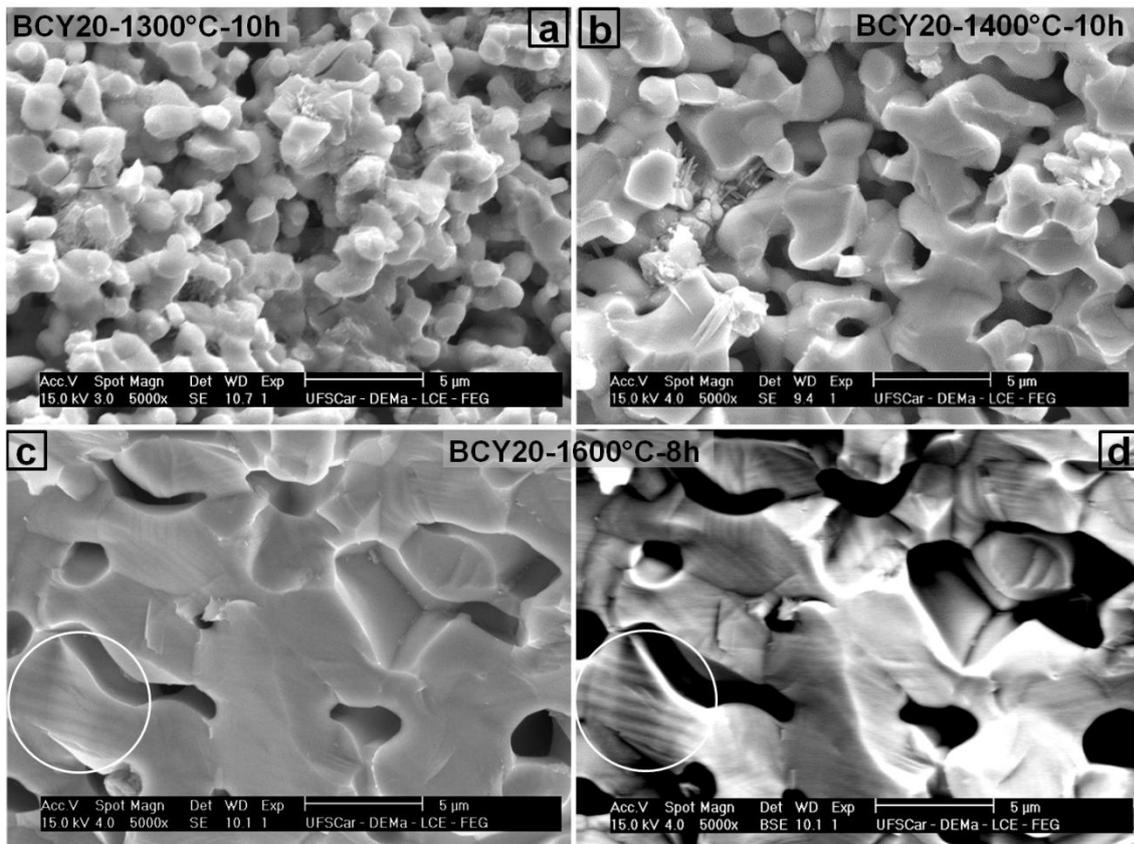


Figura 4.18: Superfícies de fratura de mostras BCY20 para as temperatura de sinterização, 1400 °C, com patamar de 10h e 1600 °C, com patamar de 8h.

Na imagem da amostra BCY20 sinterizada a 1600°C, exibida na Figura 4.18, é observado um leve contraste em alguns grãos, nas regiões marcadas com círculos (imagens **c** e **d**), sugerindo uma estrutura de camadas que fica bastante nítida na imagem obtida no modo BSE (imagen **d**), onde pode ser

observada claramente esta estrutura. Tentando obter informações adicionais, a superfície de fratura da amostra BCY20 sinterizada a 1600°C foi tratada termicamente a 1500°C, conforme especificado no item 3.2.3.

A Figura 4.19 mostra as imagens obtidas por MEV no modo SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**) onde, além da fase secundária em contorno de grão, é observada uma fase que exsuda do interior do grão, a qual está marcada com círculo.

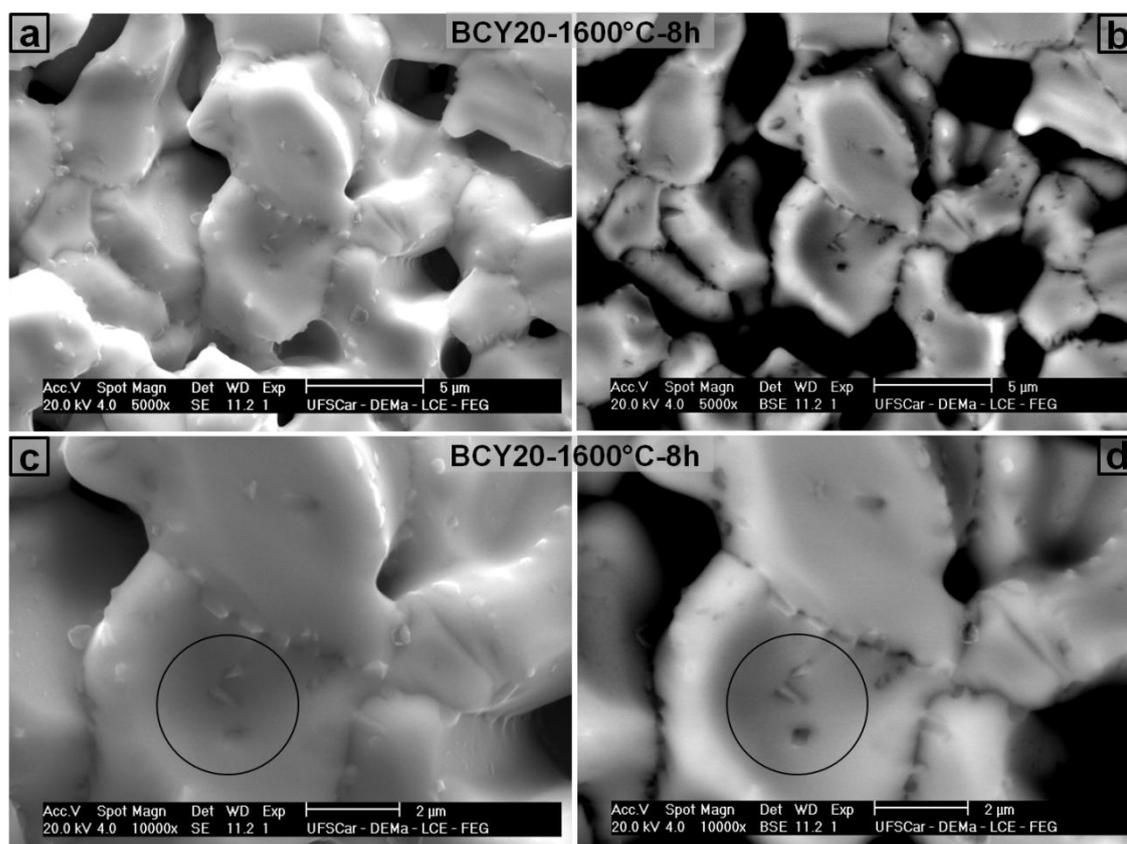


Figura 4.19: Micrografias obtidas por MEV, no modo SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**), da superfície de fratura submetida a ataque térmico, da amostra BCY20 sinterizada a 1600°C-8h.

As composições BCY10 e BCY20 apresentaram baixa sinterabilidade como já foi mostrado na Figura 4.13. Contudo a análise das micrografias mostrou a presença de fase secundária mesmo após sinterização em

temperaturas abaixo da temperatura do eutético do sistema BaO-CeO₂. Constatou-se que para ambas as composições, a temperatura de sinterização e o teor de ítrio são fatores determinantes com relação à quantidade, distribuição e morfologia da fase secundária, que se localiza preferencialmente em contorno de grão, mas é observada também na superfície de alguns grãos. A fase secundária que conforme foi relatado, apresenta composição química semelhante a da fase majoritária, representa uma indicação de que a sinterização se realizou via fase líquida. Entretanto, apesar da presença de fase líquida durante a sinterização, a densificação não foi favorecida, pois as condições exigidas para ocorrer densificação por este mecanismo não foram atendidas isto é, a quantidade de fase líquida e/ou suas características tais como viscosidade e molhabilidade [13].

4.2.3 Influência do ZnO no desenvolvimento da microestrutura do BaY_xCe_{1-x}O_{3-δ}.

A Figura 4.20 compara as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fraturas de amostras da composição BCY10Zn, sinterizadas nas temperaturas de 1300 (imagem **a**), 1400 °C (imagem **b**), ambas, com tempo de patamar de 10h e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). Diferentemente das amostras BCY não dopadas com ZnO, estas amostras apresentam elevada densidade. É constatada a presença de fase secundária. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre aumento de tamanho dos poros como já observado nas amostras BC. Algumas regiões das micrografias estão marcadas com círculos por apresentarem características peculiares e serão discutidos mais adiante.

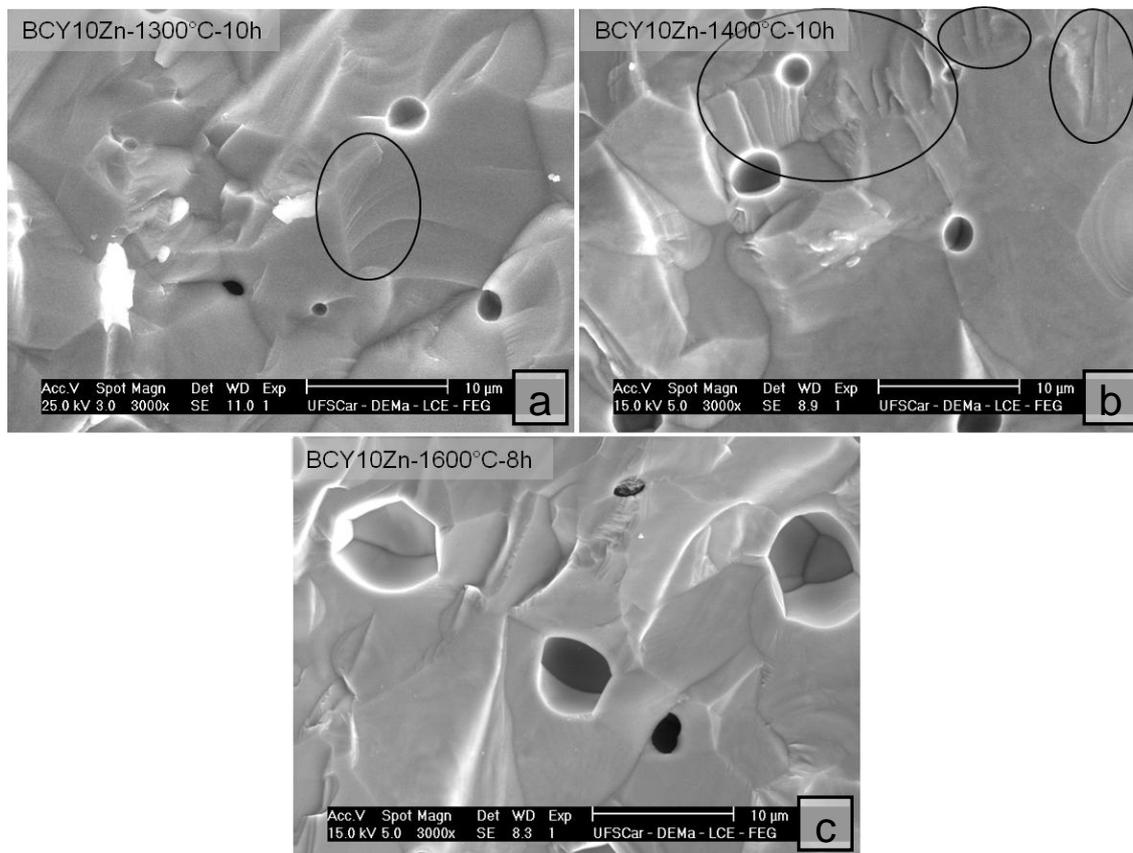


Figura 4.20: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY10Zn dopada com ZnO sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**).

A Figura 4.21 compara as micrografias de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas nas temperaturas de 1300 (imagem **a**), 1400 °C (imagem **b**), ambas, com tempo de patamar de 10h e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). Também ocorreu aumento do tamanho dos poros com o aumento da temperatura de sinterização e as superfícies de fraturas são distintas daquelas mostradas na Figura 4.20 para a composição BCY10Zn. Regiões com características peculiares estão marcadas com círculos. Essas regiões peculiares foram ficando maiores e mais nítidas com o aumento da temperatura de sinterização.

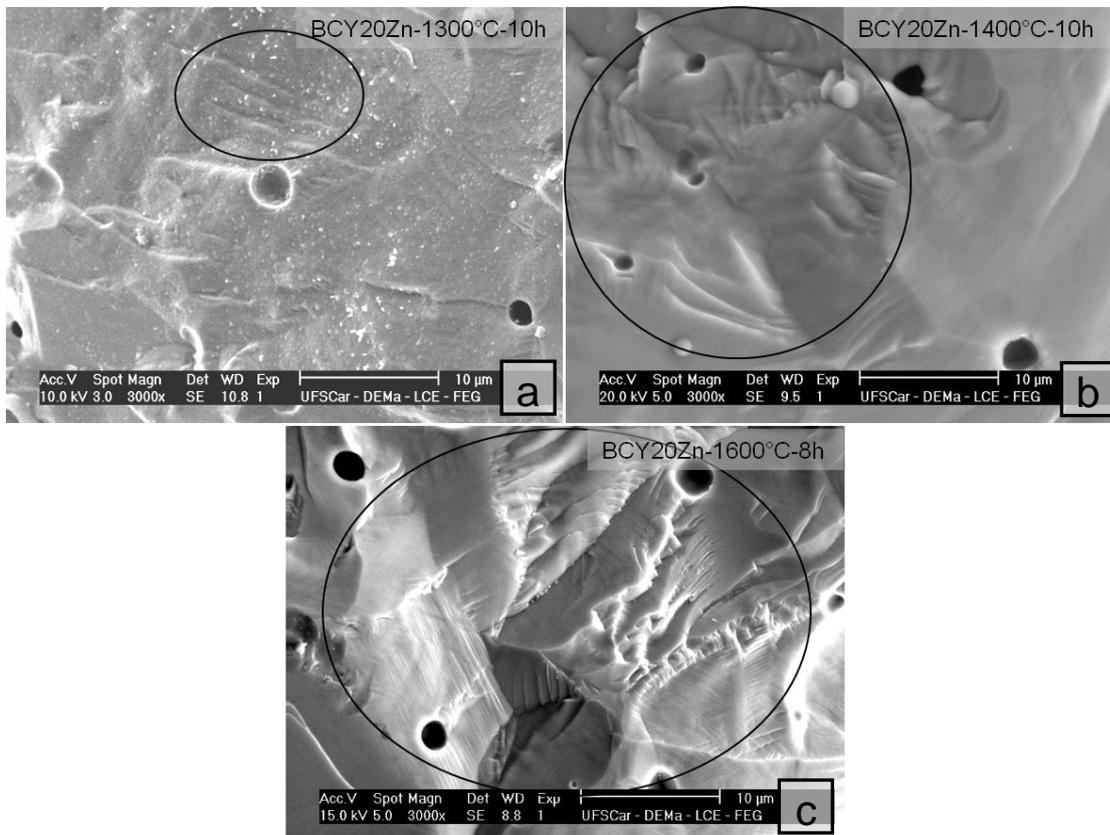


Figura 4.21: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY20Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**).

Na tentativa de obter mais informações sobre essas regiões peculiares, as superfícies de fratura das composições BCY10Zn e BCY20Zn foram atacadas termicamente em temperaturas 100°C abaixo da temperatura de sinterização, conforme especificado no item 3.2.3. A Figura 4.22 mostra micrografias dessas superfícies de fratura atacadas para amostras da composição BCY10Zn sinterizadas nas temperaturas de 1300 (imagem **a**), 1400 °C (imagem **b**), ambas, com tempo de patamar de 10h e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagens **c** e **d**).

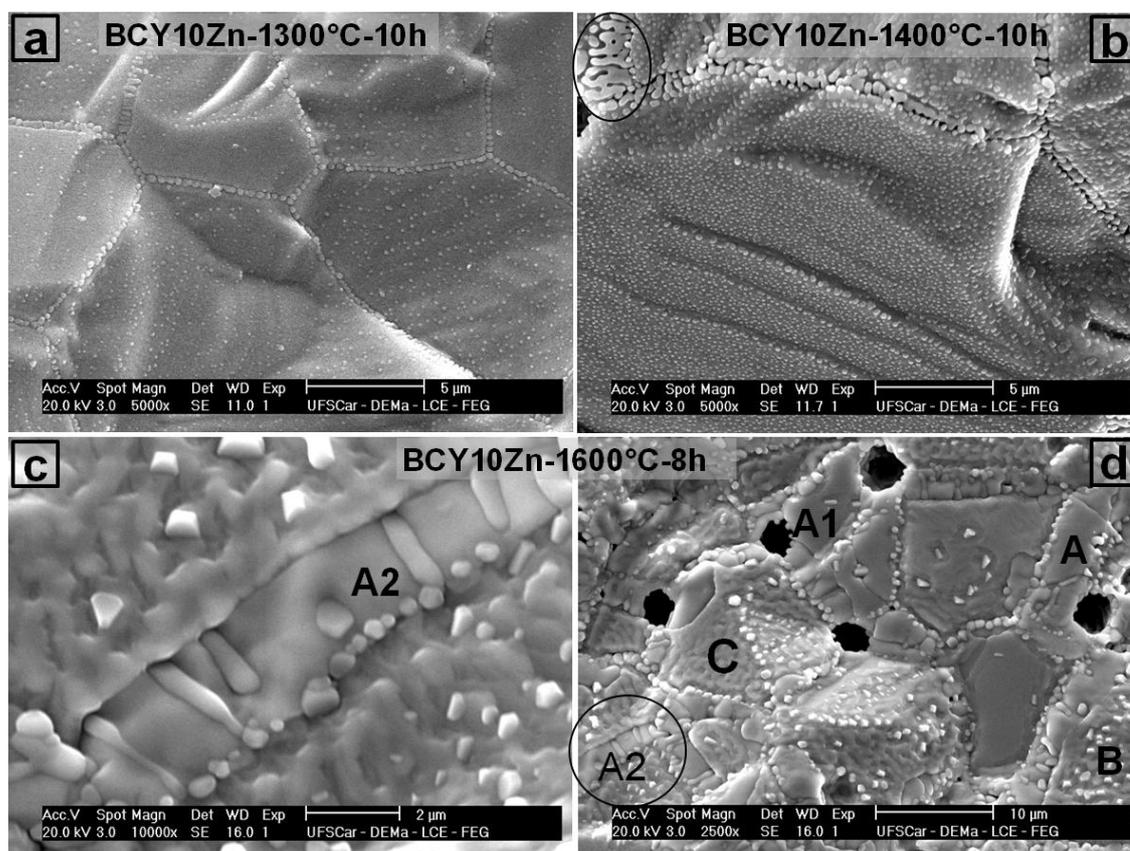


Figura 4.22: Superfícies de fraturas, submetidas a ataque térmico, de amostras da composição BCY10Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c** e **d**). A imagem **c** é uma ampliação de parte da imagem **d**, marcada com círculo.

A superfície de fratura da amostra sinterizada a 1300°C, Figura 4.22-**a**, mostra fase secundária homogeneamente distribuída ao longo do contorno de grão e também na superfície dos grãos. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1400°C, Figura 4.22-**b**, ocorreu um aumento significativo da fase secundária tanto em relação ao seu volume como também ao tamanho. É observado também um aumento desta fase em contorno de grão como a região destacada por círculo, nesta imagem. Significativa modificação da microestrutura continuou a ocorrer com aumento da temperatura sendo que a amostra sinterizada a 1600°C apresenta uma típica microestrutura eutética.

Durante o desenvolvimento da tese foi sendo observada a tendência de formação de microestrutura eutética em amostras das composições de cerato de bário, ver Figura 4.8 (imagens **a** e **b**), e também em cerato de bário dopado com ítrio, como pode ser observado desde a Figura 4.17 até a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Nessas amostras foi atribuído ao eutético que ocorre a 1440°C no sistema BaO-CeO₂, ver Figura 4.4, a presença da fase secundária observada. Foi observado também que a presença de ítrio altera as características da fase secundária sugerindo que ele participa da composição do eutético que se transforma para um pseudo binário BaO-CeO₂ (Y₂O₃). A presença do ZnO tem uma forte influência neste pseudo binário reduzindo significativamente a temperatura do eutético visto que densificação >95% (95,247% para BCY20Zn) foi obtida em sinterização a 1150°C, ver Figura 4.13. Esta forte influência resultou no desenvolvimento de microestruturas eutéticas em amostras sinterizadas em temperatura maior ou igual a 1300°C. As microestruturas de amostras sinterizadas em temperaturas inferiores serão abordadas mais adiante neste trabalho.

A característica de uma microestrutura eutética é o crescimento simultâneo de duas ou mais fases a partir do líquido eutético sendo que a estrutura típica contém a fase minoritária, em forma de lamelas ou bastões regularmente alinhados paralelamente à direção do crescimento, inseridas no cristal da fase majoritária [61-62].

A Figura 4.22 mostra que a fase minoritária da microestrutura eutética de amostras da composição BCY10Zn possui a forma de bastões. A literatura estabelece que este tipo ocorre quando a fração volumétrica da fase minoritária é menor que 28% [61].

Considerando a amostra sinterizada a 1600°C mostrada na Figura 4.22-**d**, observam-se grãos com várias orientações cristalográficas. Três grãos de orientações diferentes foram escolhidos, identificados com as letras **A**, **B**, e **C**, para discutir a microestrutura:

Grãos tipo A: a superfície é lisa, o que significa que os bastões da segunda fase estão alinhados paralelamente à superfície e a fratura ocorreu distante dos bastões. No grão A1 a fratura ocorreu mais próxima aos bastões

mostrando parte de um bastão que atravessa o grão. No grão A2, destacado pelo círculo e cujo detalhe é mostrado com ampliação na foto da esquerda, indicada pela seta, a fratura expôs os vários bastões que atravessam o grão.

Grãos tipo B: os bastões estão perpendiculares à superfície do grão.

Grãos tipo C: a fratura está revelando este grão de forma tridimensional. Os bastões estão perpendiculares à face deste grão marcada com a letra C e durante a fratura as pontas dos bastões foram arrancadas.

A Figura 4.23 mostra micrografias de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h, polida com pasta de diamante e atacada termicamente. As informações são as mesmas obtidas nas superfícies de fratura atacadas já discutidas anteriormente.

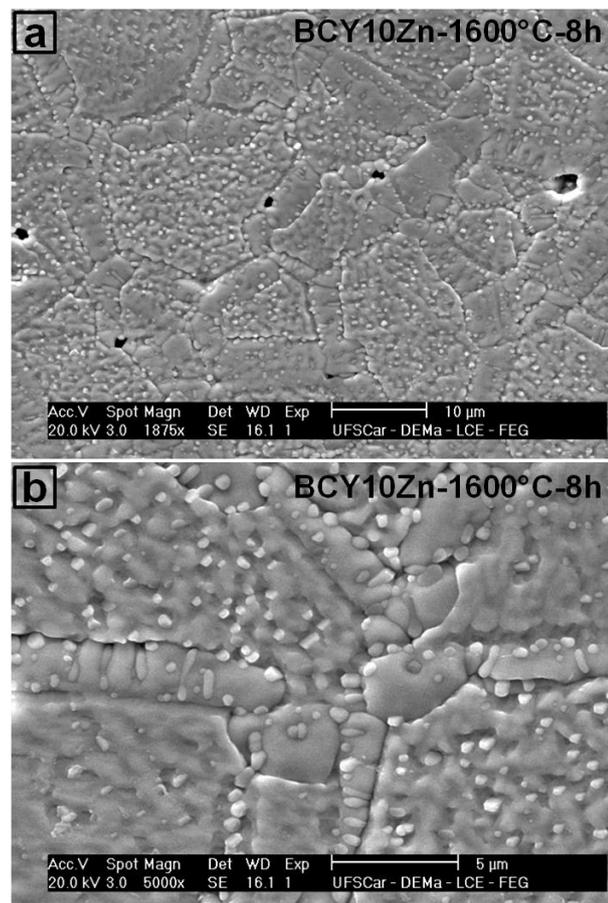


Figura 4.23: Micrografias, em dois aumentos, de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h.

A Figura 4.24 mostra uma imagem de MEV, obtida no modo BSE, de superfície de fratura atacada, da amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com tempo de patamar de 8h, onde não é observado contraste entre as fases do eutético, indicando que as duas fases possuem composições químicas semelhantes. Para confirmar, foi realizado mapeamento químico por EDS dos elementos Zn, Ba, Ce e Y.



Figura 4.24: Imagem de MEV no modo BSE, de superfície de fratura termicamente atacada, de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com tempo de patamar de 8h.

A Figura 4.25 mostra os resultados obtidos com o mapeamento químico, por EDS, da superfície da amostra BCY10Zn 1600 °C - 8h, polida e submetida a ataque térmico. Os resultados confirmam que os elementos mapeados estão distribuídos homogeneamente na microestrutura.

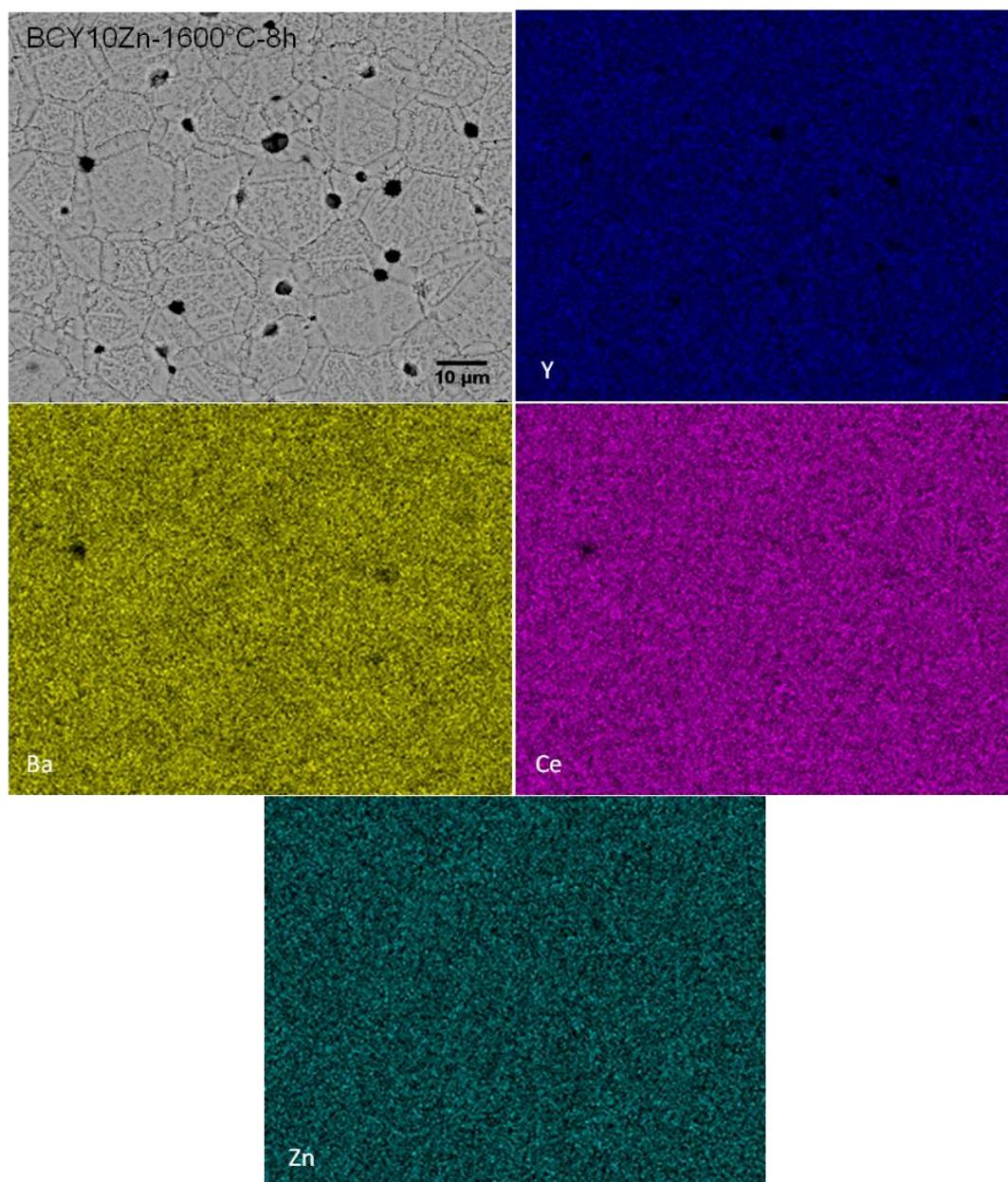


Figura 4.25: Mapeamento químico por EDS, de amostra da composição BCY10Zn-1600°C-8h polida com diamante e atacada termicamente.

A Figura 4.26 mostra imagens, obtidas por MEV, das superfícies de fraturas submetidas a ataque térmico, de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas nas temperaturas de 1300 (imagem **a**), 1400 °C (imagem **b**), ambas, com tempo de patamar de 10h e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**). Comparando com a Figura 4.22, o maior teor de

Y_2O_3 contido nesta amostra, não introduziu modificações significativas na microestrutura.

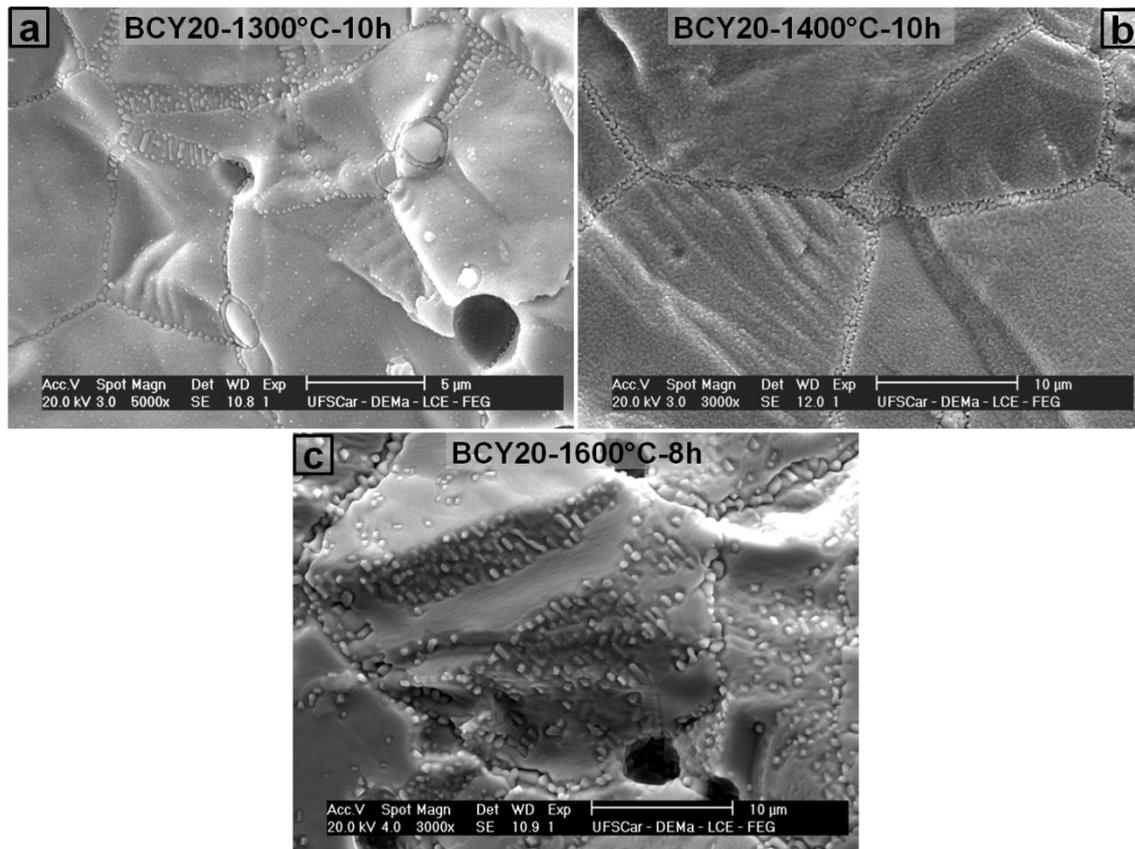


Figura 4.26: Superfícies de fratura de amostras da composição BCY20Zn, sinterizadas nas temperaturas 1300, 1400 °C, com patamar de 10h (imagens **a** e **b**) e na temperatura de 1600 °C, com patamar de 8h (imagem **c**).

A Figura 4.27 apresenta o mapeamento químico da superfície de fratura da amostra BCY20Zn sinterizada a 1600°C que mostra que as fases possuem composição química semelhantes como observado na composição BCY10Zn exceto para o elemento Y que apresenta uma concentração levemente maior na fase presente no contorno de grão.

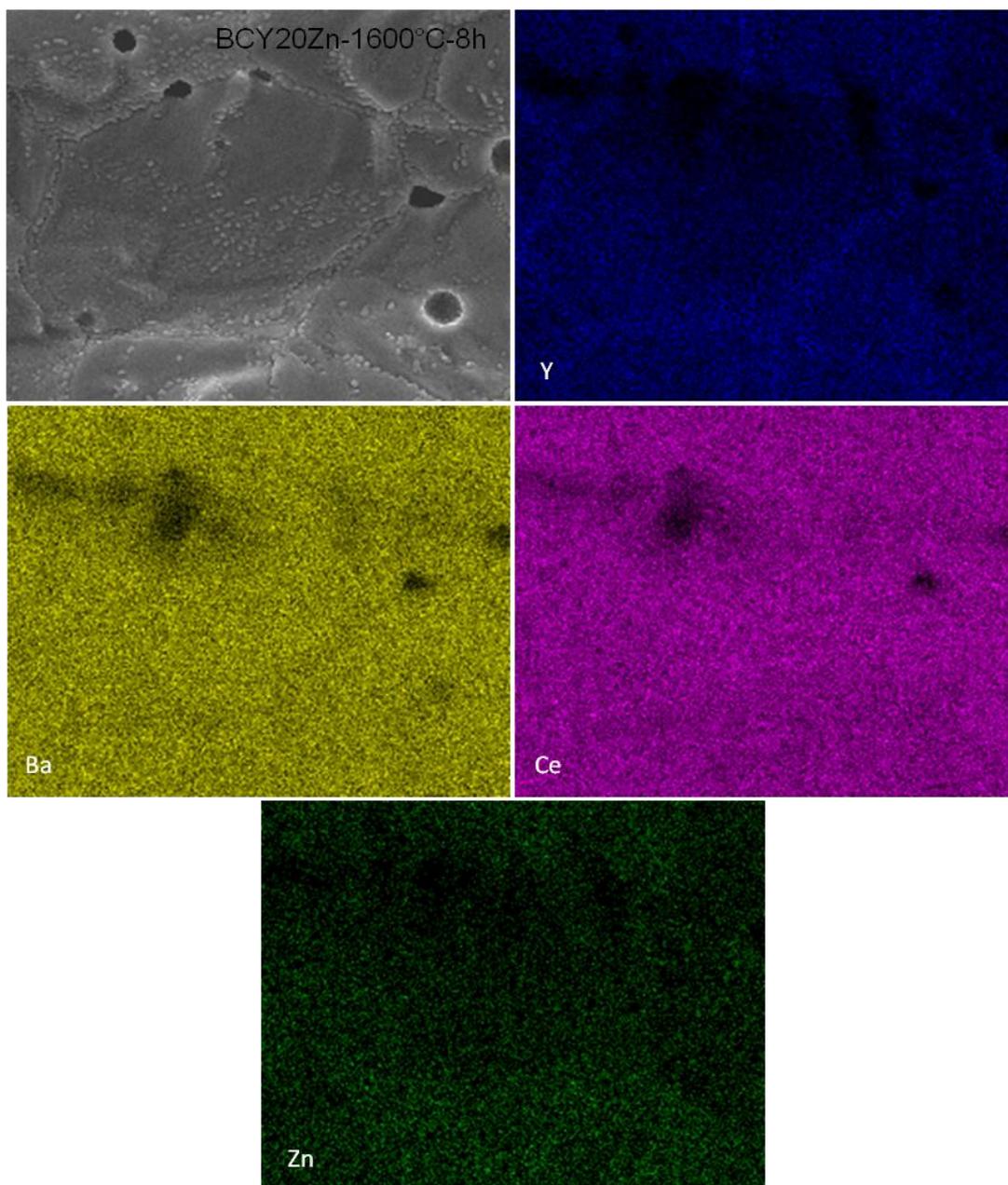


Figura 4.27: Mapeamento químico da superfície de fratura da amostra BCY20Zn sinterizada a 1600 °C, com patamar de 8h.

As amostras BCY sinterizadas em temperaturas inferiores a 1300°C apresentaram elevada densificação, ver Figura 4.13, contudo as análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que essas amostras são quimicamente heterogêneas. A Figura 4.28 e a Figura 4.29 exibem imagens de superfícies de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas a

1150 (imagens **a** e **b**) e 1200°C (imagens **c** e **d**), ambas, com tempo patamar de 10h, polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias se apresentam nos modos SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**). Estas imagens revelam que as microestruturas são multifásicas.

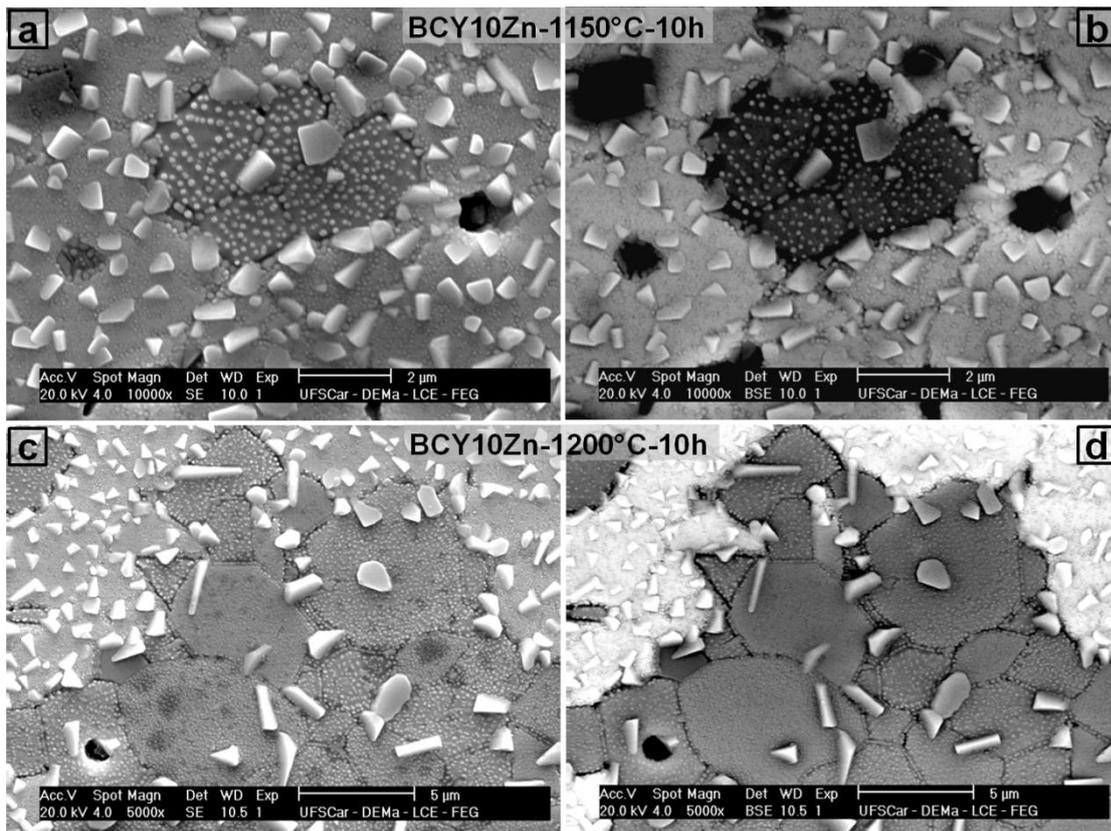


Figura 4.28: Imagens de superfícies de amostras da composição BCY10Zn sinterizadas a 1150 (imagens **a** e **b**) e 1200°C (imagens **c** e **d**), ambas, com tempo patamar de 10h, polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias se apresentam nos modos SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**).

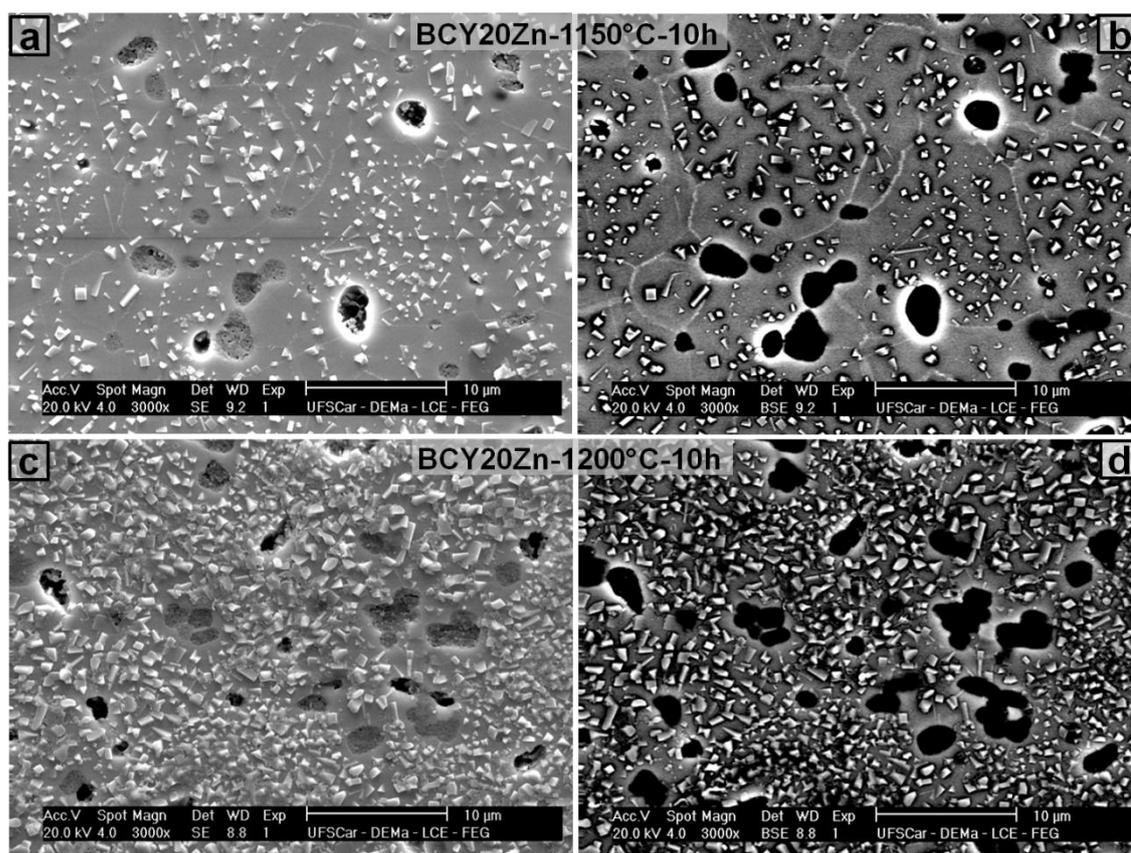


Figura 4.29: Imagens de superfícies de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas a 1150 (imagens **a** e **b**) e 1200°C (imagens **c** e **d**), ambas, com tempo patamar de 10h, polidas com pasta de diamante e atacadas termicamente. As micrografias se apresentam nos modos SE (imagens **a** e **c**) e BSE (imagens **b** e **d**).

A Figura 4.30 mostra o mapeamento químico feito por EDS, de amostra BCY10Zn sinterizada a 1200°C, com patamar de 10h. Observa-se que a fase escura é muito rica em zinco e que a concentração de ítrio nesta fase é maior que em outras regiões da amostra. Este resultado confirma a suposição já mencionada anteriormente que a atuação do ZnO como aditivo de sinterização só ocorre na presença de ítrio.

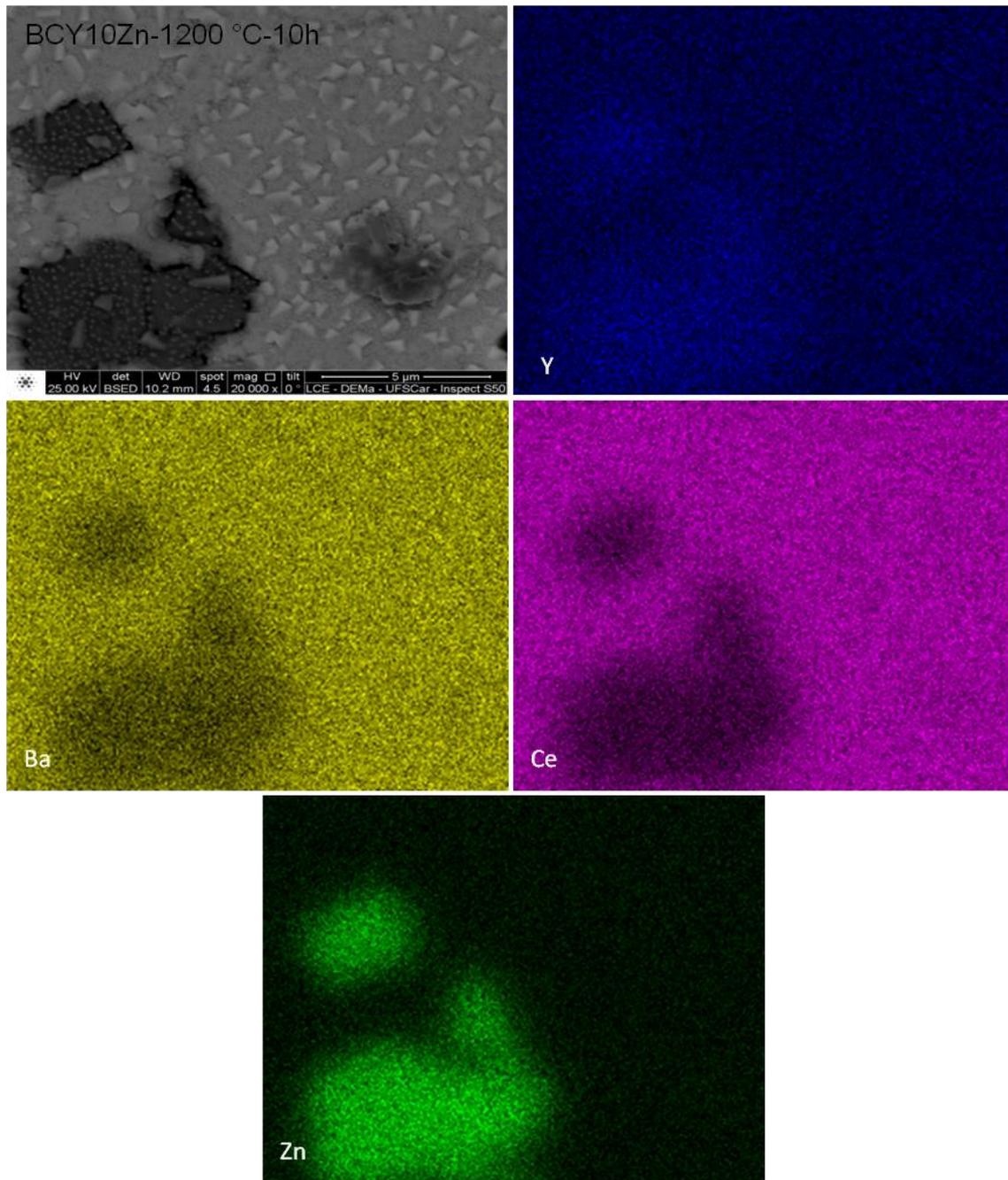


Figura 4.30: Mapeamento químico da superfície de fratura de BCY10Zn-1200°C com tempo de patamar de 10h.

Resumo parcial conclusivo

Comparando as curvas de densificação e analisando imagens, obtidas por MEV, de superfícies de fraturas com e sem ataque térmico, de amostras de composições BCY com dois teores de Y, com e sem ZnO, sinterizados em várias temperaturas, constatou-se baixa densificação nas amostras sem adição de ZnO, mesmo quando sinterizadas a 1600 °C, ao contrario do que ocorreu nas amostras com ZnO, com destaque para a composição BCY10Zn que apresentou 97% de densificação a 1200°C. Este fato associado aos resultados obtidos das amostras BC, com ZnO, que densificaram menos que as sem ZnO, conduz à conclusão de que a atuação do ZnO no BCY é assistida pela presença do ítrio, sendo este o componente responsável pela divergência entre os perfis de densificação das composições com diferentes teores deste dopante.

Outro ponto evidenciado foi o de que a sinterização de todas as composições ocorre via fase líquida. A presença de fase secundária foi verificada em todas as temperaturas de sinterização, inclusive, em amostras sinterizadas em temperaturas abaixo de 1440 °C, temperatura do eutético do sistema BaO-CeO₂, a possível fonte da fase líquida. Considerando-se o fato de que amostra com maior teor de Y apresentou comportamento diferenciado com relação à quantidade e morfologia da fase secundária presente, comparado à amostra com menor teor deste dopante, fica claro que o Y participa da fase líquida. A temperatura de sinterização e o teor de ítrio são fatores determinantes com relação à quantidade, distribuição e morfologia da fase secundária, que possui composição química semelhante à da matriz e se localiza, preferencialmente, em contorno de grão, mas é observada também na superfície de alguns grãos.

Considerando a baixa densificação apresentada pelas amostras BCY, sem ZnO, se conclui que as condições necessárias para densificação via fase líquida, tais como viscosidade, molhabilidade e/ou quantidade de fase líquida presente, não foram satisfatórias, conduzindo assim a uma baixa sinterabilidade destas composições.

As amostras sinterizadas em temperatura maior ou igual a 1300°C apresentaram uma tendência ao desenvolvimento de microestruturas eutéticas, com destaque para as amostras dopadas com Y e Zn, sinterizadas a 1600°C, que apresentaram uma típica microestrutura eutética em forma de bastões paralelos inseridos no cristal da fase majoritária, com ambas as fases apresentando composições químicas semelhantes. Atribui-se ao eutético do sistema BaO-CeO₂, a presença da fase secundária, cujas características são alteradas pela presença do ítrio, o qual participa da composição do eutético que se transforma para um pseudo binário BaO-CeO₂ (Y₂O₃). A presença do ZnO exerce uma forte influência neste pseudo binário reduzindo significativamente a temperatura do eutético.

Na análise do mapeamento químico feito por EDS, de amostra BCY10Zn sinterizada a 1200°C, que apresentou elevada densificação e acentuada heterogeneidade química, constatou-se que a fase rica em Zn apresenta também maior concentração de Y, o que confirma a suposição de que a atuação do ZnO como aditivo de sinterização ocorre na presença de Y.

4.2.4 Influência do tipo de polimento na análise da microestrutura do BaY_xCe_{1-x}O_{3-δ} dopado com ZnO.

A análise de microestruturas, neste trabalho, foi uma das etapas mais complicadas do ponto de vista de interpretação. Uma técnica utilizada foi a de analisar microestruturas de superfície polida e submetida a ataque térmico, e de superfície de fratura, para interpretação das microestruturas. No início do trabalho as amostras começaram a ser polidas com pasta de diamante, contudo as superfícies ficavam com muitos riscos. Este fato foi atribuído à baixa dureza das amostras em relação ao diamante. O polimento passou a ser feito com suspensão de alumina 1 μm com bom resultado em relação aos riscos. As amostras polidas sofreram ataque térmico e as superfícies analisadas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram uma microestrutura multifásica com elevada quantidade de fase sobre os grãos e

cuja quantidade dependia do teor de ítrio. A Figura 4.31 e a Figura 4.32, mostram imagens em vários aumentos, de amostras das composições, BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas a 1600 °C, com 8h de tempo de patamar, polidas com alumina e submetidas a ataque térmico. Os aumentos das imagens **a** e **b** são de, respectivamente, 1K e 3K e os das **c** e **d** são de 10K. As imagens **a**, **b** e **c**, estão no modo SE e a **d**, no modo BSE.

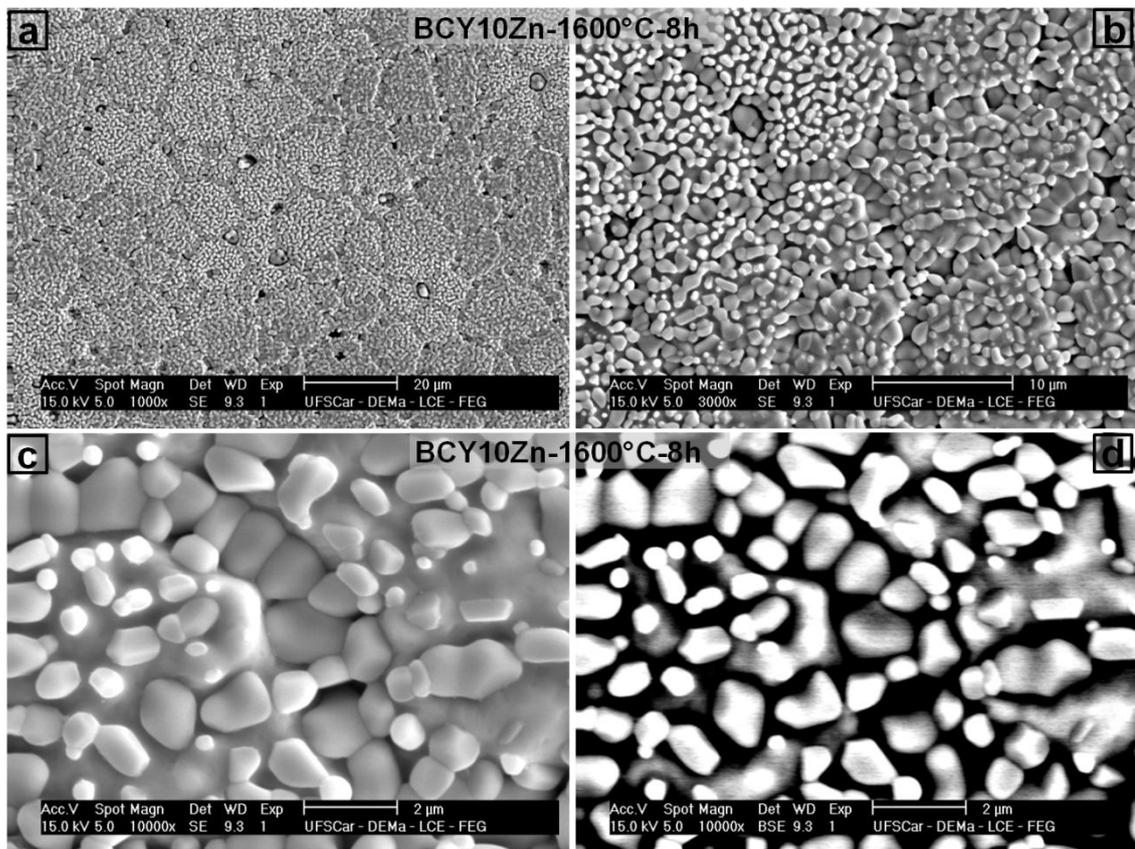


Figura 4.31: Micrografias, em vários aumentos, de superfícies polidas com alumina e atacadas termicamente, da amostra BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h. As imagens **a**, **b** e **c**, estão no modo SE e a **d**, no modo BSE.

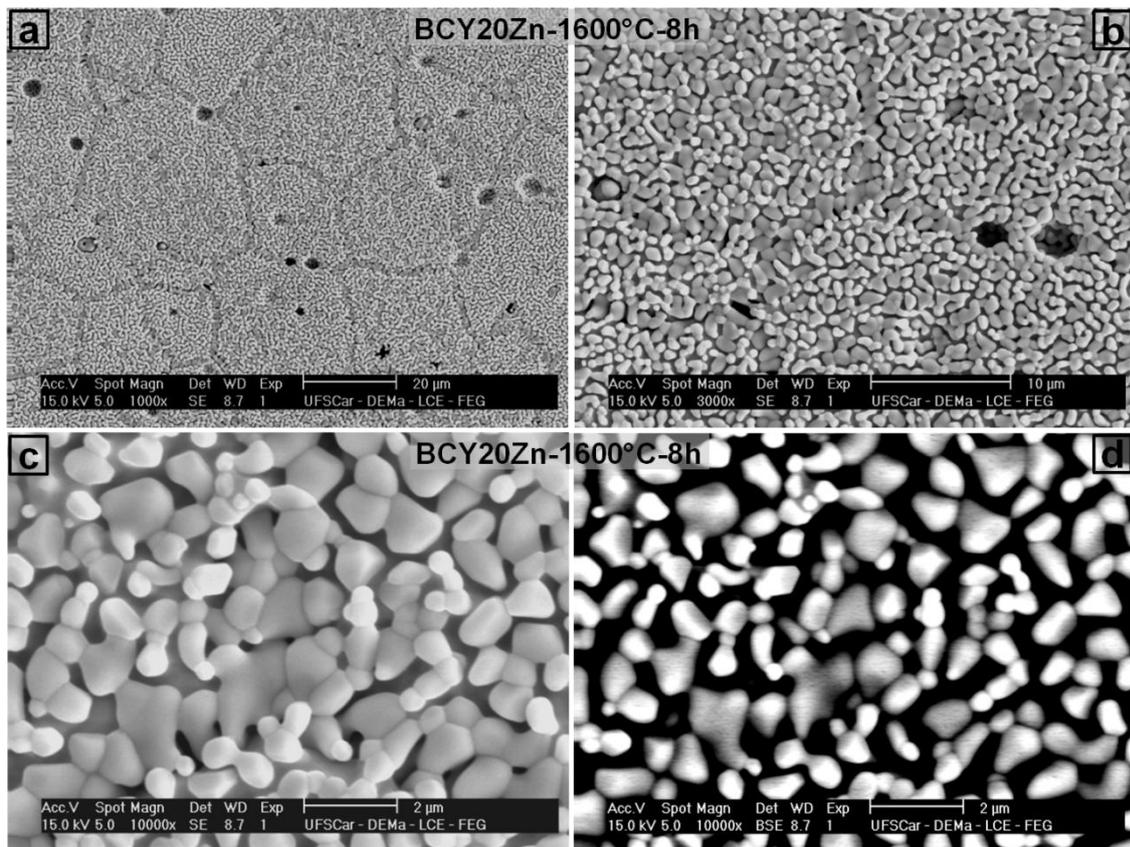


Figura 4.32: Micrografias, em vários aumentos, de superfícies polidas com alumina e atacadas termicamente, da amostra BCY20Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h. As imagens **a**, **b** e **c** estão no modo SE e a **d** no modo BSE.

De uma forma geral, as microestruturas apresentaram uma fase ao longo do contorno de grão e duas fases sobre o grão, com formas arredondadas, que apresentaram contraste de cor mesmo no modo SE. Contudo, essas microestruturas não eram compatíveis com as superfícies de fraturas mostradas na Figura 4.20 e na Figura 4.21, onde são vistos tanto os grãos como os contornos praticamente livres de fase secundária.

Microestruturas de amostras sinterizadas em todas as temperaturas apresentaram comportamento semelhante após o polimento com alumina e ataque térmico como mostra a Figura 4.33 para amostras da composição BCY20Zn sinterizadas a 1350 e 1400°C, com patamar de 10h. Nessas imagens fica claro que existe uma fase recobrando o grão, aparentemente decorrente de

fase líquida formada durante o ataque térmico em que pequenas partículas se cristalizaram. Esta descrição é bem visualizada na Figura 4.33 como também na micrografia obtida com 10K de magnificação da Figura 4.31(imagem **c**).

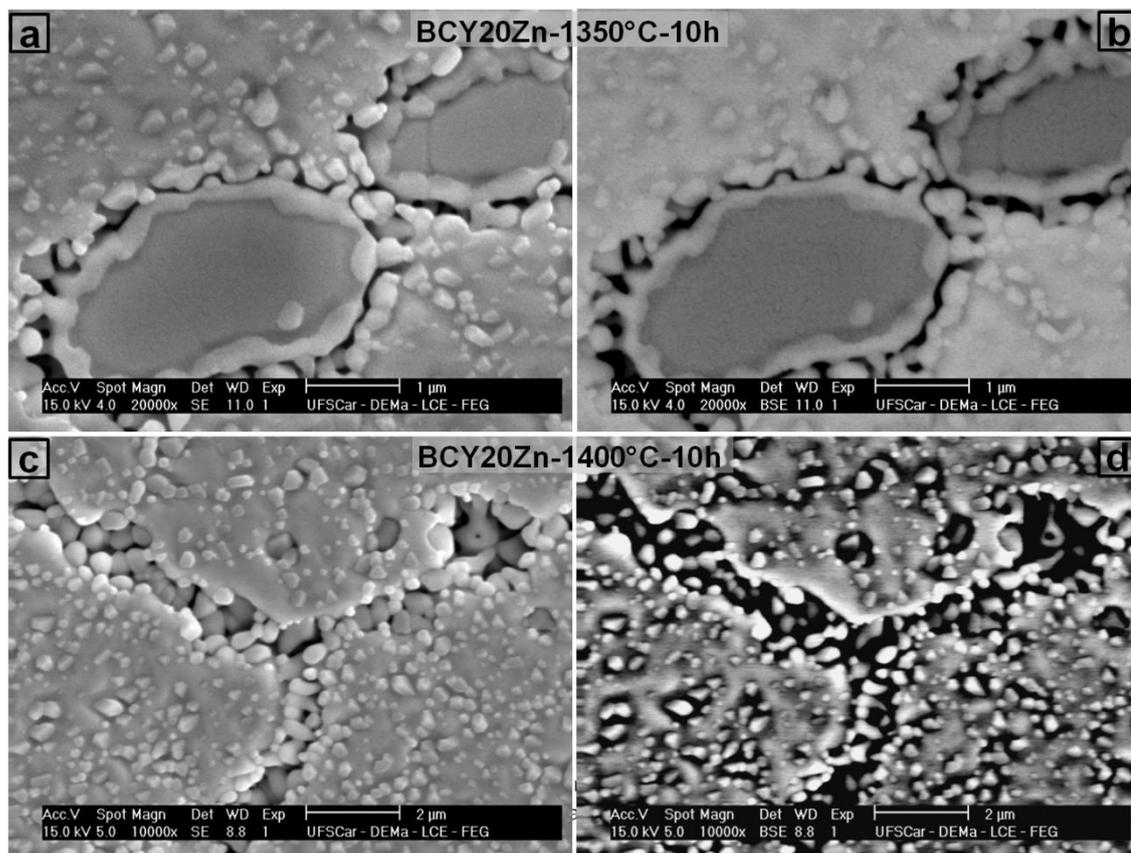


Figura 4.33: Micrografias de superfícies de amostras da composição BCY20Zn sinterizadas a 1300 e 1400°C, com patamar de 10h, polida com alumina e atacada termicamente. As imagens **a** e **c** estão no modo SE, enquanto, **b** e **d** estão no modo BSE.

Outro aspecto interessante nas imagens obtidas no modo BSE mostradas na Figura 4.31 e na Figura 4.33, é o fato de que, com o aumento da temperatura de sinterização a imagem passa a mostrar preferencialmente a fase arredondada. Considere as amostras da composição BCY20Zn. Na amostra sinterizada a 1350°C da Figura 4.33, a imagem BSE mostra as mesmas fases observadas no modo SE, apenas com diferente contraste. Já na amostra sinterizada a 1400°C a fase do contorno de grão já não é visualizada.

A fase sobre o grão, nas regiões onde os cristais apresentaram maior crescimento, também não é visualizada. Na amostra sinterizada a 1600°C, Figura 4.32, é visualizada apenas a fase com formato arredondado. Uma interpretação para este efeito é o crescimento da fase arredondada com o aumento da temperatura de ataque térmico visto que ele foi realizado 100°C abaixo da temperatura de sinterização de modo que a fase que se encontra abaixo desta fase arredondada fica muito profunda não sendo visualizada.

As amostras polidas com alumina foram submetidas ao mapeamento químico. Inicialmente, foram mapeados apenas os elementos químicos intrínsecos das composições em investigação. Os resultados obtidos não foram esclarecedores sobre as diferenças entre as microestruturas obtidas na análise das superfícies de fratura e de superfícies polidas com alumina e atacadas termicamente, contudo, alertou para que a presença de Al fosse investigada. A Figura 4.34 e a Figura 4.35 mostram o mapeamento químico realizado por EDS, dos elementos intrínsecos das composições BCY10Zn e BCY20Zn, respectivamente e também do Al, de amostras sinterizadas a 1600°C. Os pontos de concentração dos elementos são assinalados com círculos. Foi observado que o Al está distribuído em toda a superfície da amostra e também como partículas incrustadas na superfície apesar das amostras terem sido limpas em ultrassom após polimento. O fato do Al estar distribuído em toda a superfície da amostra indica que ele passou a participar da composição da fase líquida durante o ataque térmico alterando as características da fase líquida que resultou na cristalização da grande quantidade de fases secundárias sobre o grão, durante o resfriamento. O Ce, o Y e o Zn estão uniformemente distribuídos na superfície da amostra. O contorno de grão se mostrou deficiente em Ba, o que pode ser entendido como volatilização mais intensa do Ba, nesta região, durante o ataque térmico, visto que ela não foi recoberta pela fase líquida durante o ataque como comentado anteriormente. Nas amostras polidas com diamante e atacadas termicamente, Figura 4.25 e Figura 4.27, o contorno não se mostrou deficiente em Ba, isto é, a taxa de volatilização foi a mesma que a da superfície do grão. A volatilização do Ba em alta temperatura é um dos problemas no processamento desse material [49, 63-64].

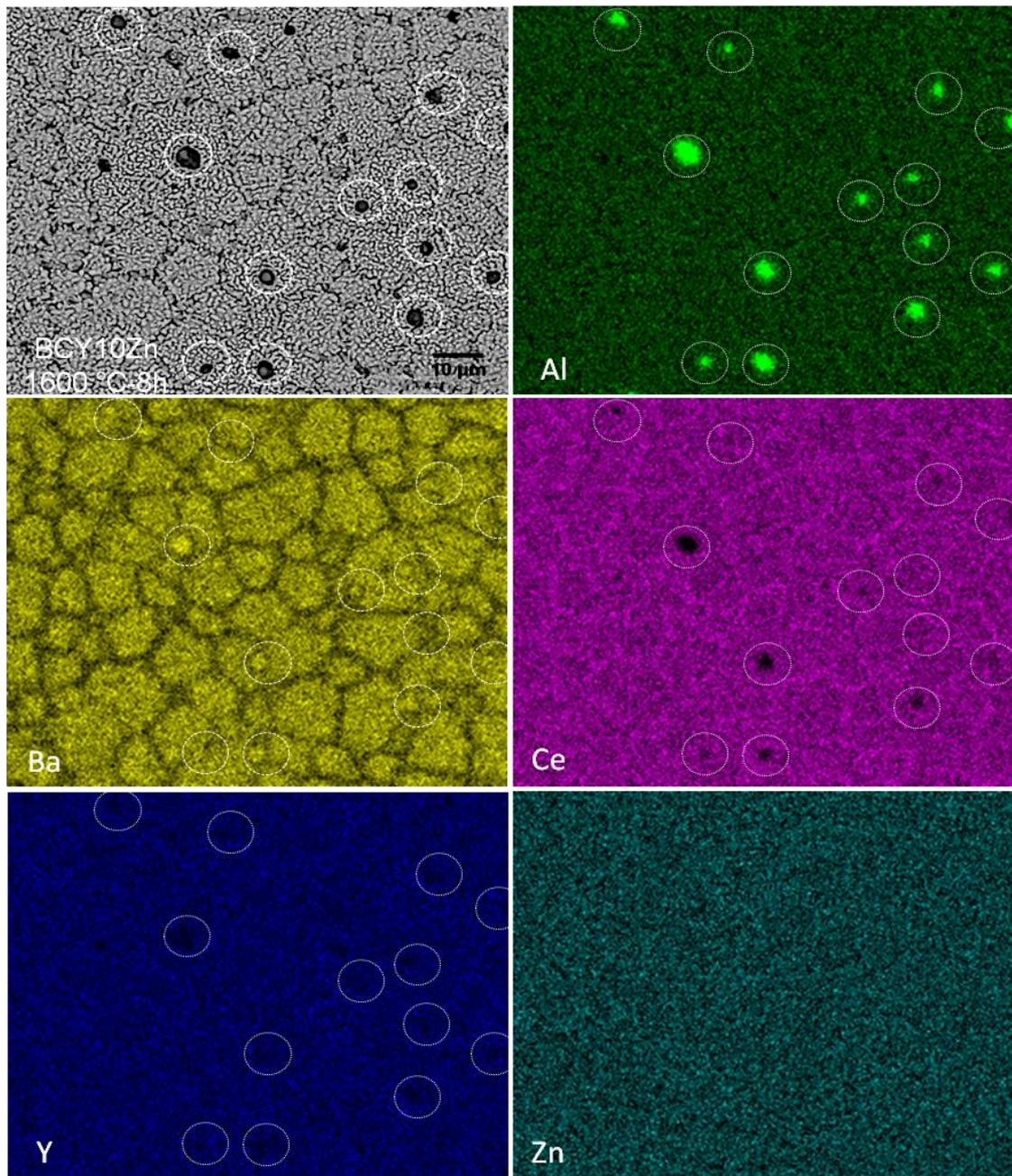


Figura 4.34: Mapeamento químico por EDS de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C, com patamar de 8h, polida com alumina e atacada termicamente.

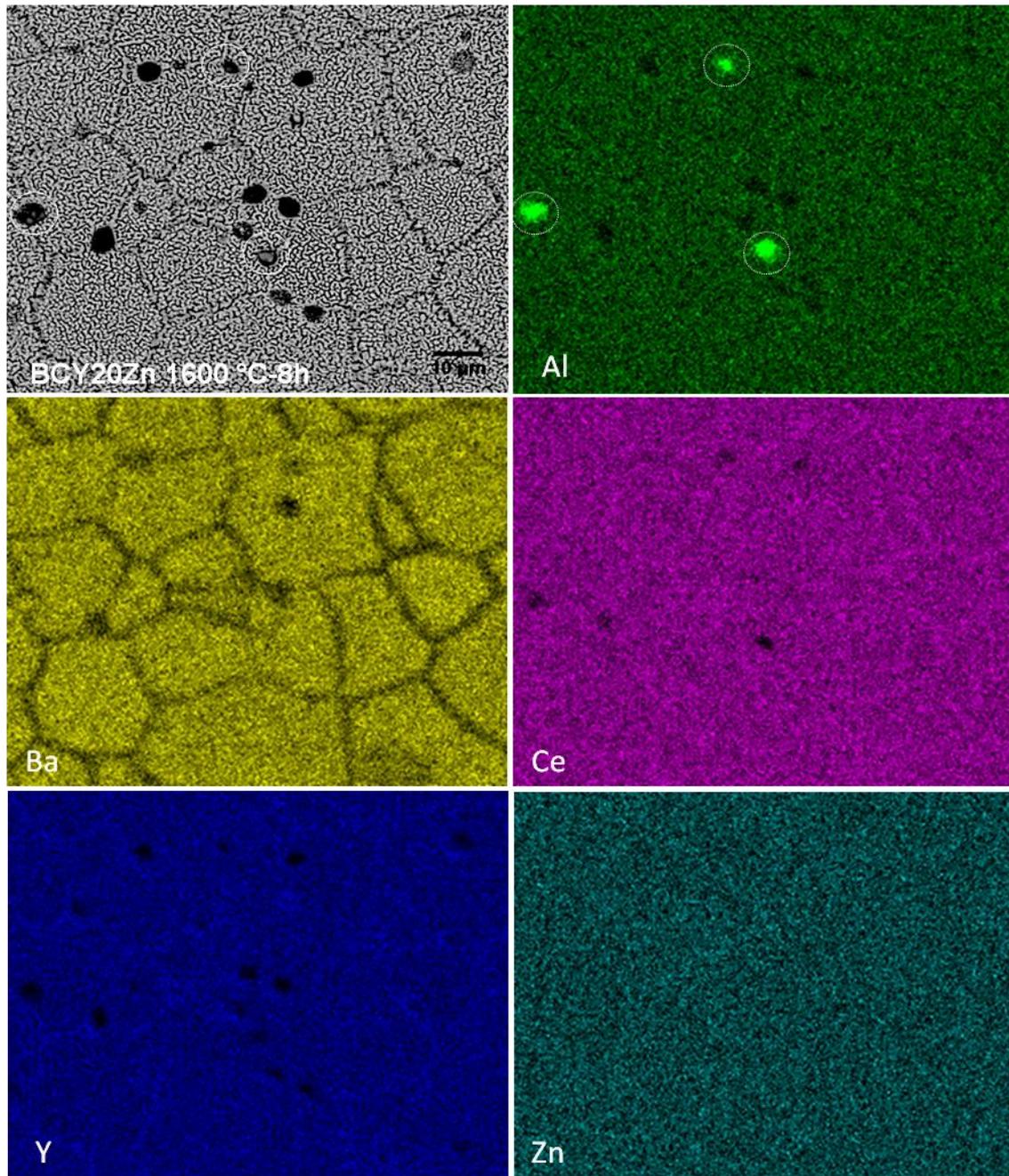


Figura 4.35: Mapeamento químico por EDS de amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1600°C – 8h, polida com alumina e atacada termicamente.

Uma vez detectado o problema com o polimento com alumina, a politriz foi ajustada para uma menor pressão durante o polimento que passou a ser feito com pasta de diamante gerando as amostras já mostradas anteriormente

neste trabalho, itens 4.2.2 e 4.2.3, e que permitiram a interpretação do efeito do ZnO como aditivo de sinterização do Cerato de Bário dopado com ítrio.

Para ilustrar as diferenças entre as microestruturas obtidas após polimento com alumina (imagens **a** e **b**) ou diamante (imagens **c** e **d**), a Figura 4.36 compara imagens obtidas nas duas situações para amostras da composição BCY10Zn sinterizadas a 1600 °C, com patamar de 8h.

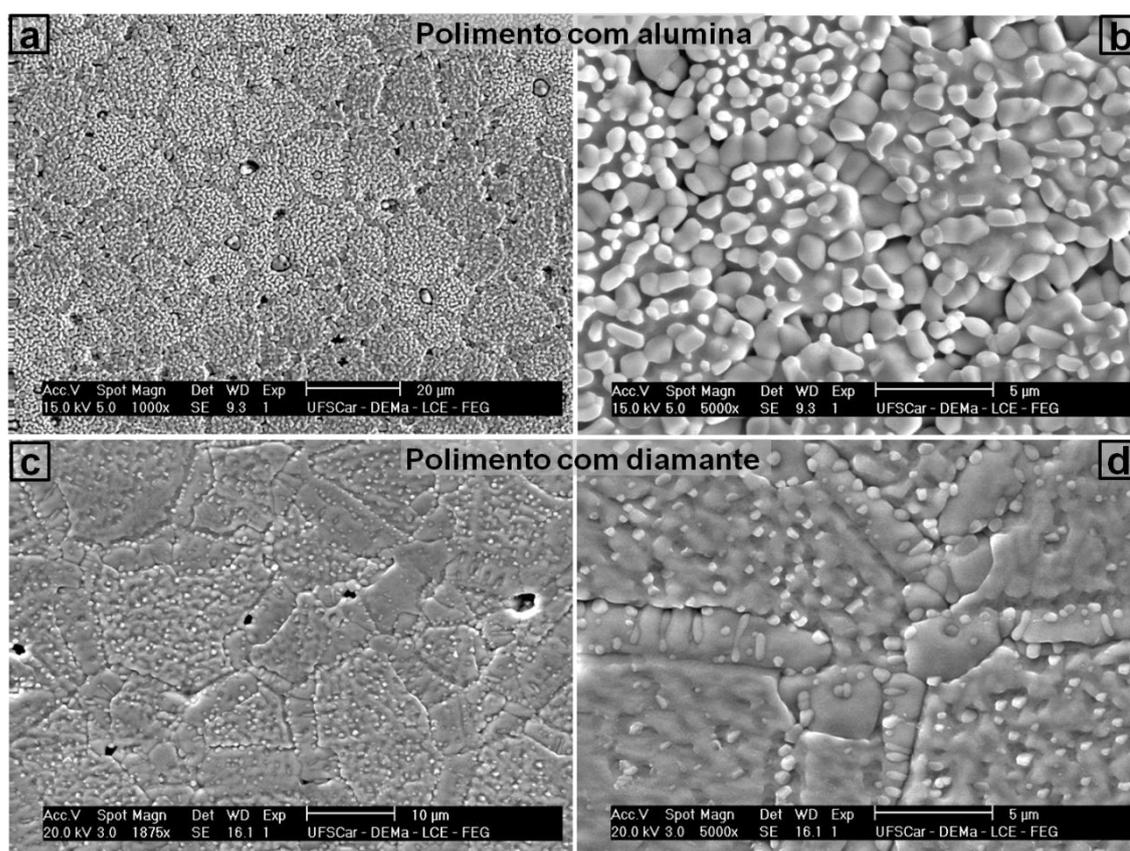


Figura 4.36: Microestruturas de amostras da composição BCY10Zn sinterizadas a 1600°C, com patamar de 8h obtidas após polimento com alumina (imagens **a** e **b**) e com diamante (imagens **c** e **d**), atacadas termicamente.

Os resultados sobre o polimento de amostras de Cerato de Bário dopado com Ítrio mostram que em amostras que apresentam elevada fase líquida em alta temperatura exigem cuidados extras no uso de ataque térmico. Esta técnica é poderosa para revelar a presença de fase líquida em alta

temperatura, mas pode oferecer falso resultado no caso de contaminação durante a preparação da superfície a ser analisada.

O efeito do alumínio durante o ataque térmico sugere que sua influência no líquido eutético seja investigada de forma sistemática.

Resumo parcial conclusivo

A análise de microestruturas de superfície polida e submetida a ataque térmico, somada à análise de microestruturas de superfície de fratura, foi uma técnica utilizada para interpretação de microestruturas obtidas neste trabalho.

As superfícies de amostras polidas com alumina apresentaram uma microestrutura multifásica com elevada quantidade de fase sobre os grãos e cuja quantidade dependia do teor de ítrio da amostra, porém, estas microestruturas eram incompatíveis com as de superfícies de fratura.

Superfícies polidas com pasta de diamante, e atacadas termicamente, apresentaram menor quantidade de fase secundária sobre a superfície do grão, compatíveis com as de superfícies de fratura.

Mapeamento químico, realizado por EDS, mostrou que o Al está distribuído em toda a superfície da amostra, o que indica que o Al passou a participar da composição da fase líquida durante o ataque térmico.

Os resultados mostram que amostras que apresentam elevada fase líquida em alta temperatura exigem cuidados extras no uso de ataque térmico, pois esta técnica pode oferecer falso resultado, no caso de contaminação durante a preparação da superfície a ser analisada.

4.2.5 Difração de raios X de amostras sinterizadas

A identificação dos difratogramas das composições preparadas por mistura de óxidos, investigadas nesta tese, são de difícil interpretação visto que diferentes simetrias são formadas devido à heterogeneidade química e os picos de difração observados são bastante complexos, pois são resultantes da

resposta das diferentes simetrias cujos ângulos de difração são muito próximos. Para ilustrar a dificuldade encontrada na identificação das fases cristalinas formadas e também na interpretação do mecanismo de atuação do dopante, se forma ou não solução sólida, na alteração de estequiometria devido a volatilização do Ba, os picos principais de difração de várias simetrias da estrutura perovskita formadas pelos elementos Ba, Ce e Y, são mostrados na Figura 4.37. A detecção da presença do aditivo de sinterização na rede cristalina provocando mudança de parâmetro de rede, o que normalmente é apresentado na literatura, não é possível determinar com segurança utilizando os difratogramas obtidos nas condições adotadas neste trabalho. Porém, na análise das microestruturas foi possível determinar o mecanismo principal de atuação do ZnO como aditivo de sinterização.

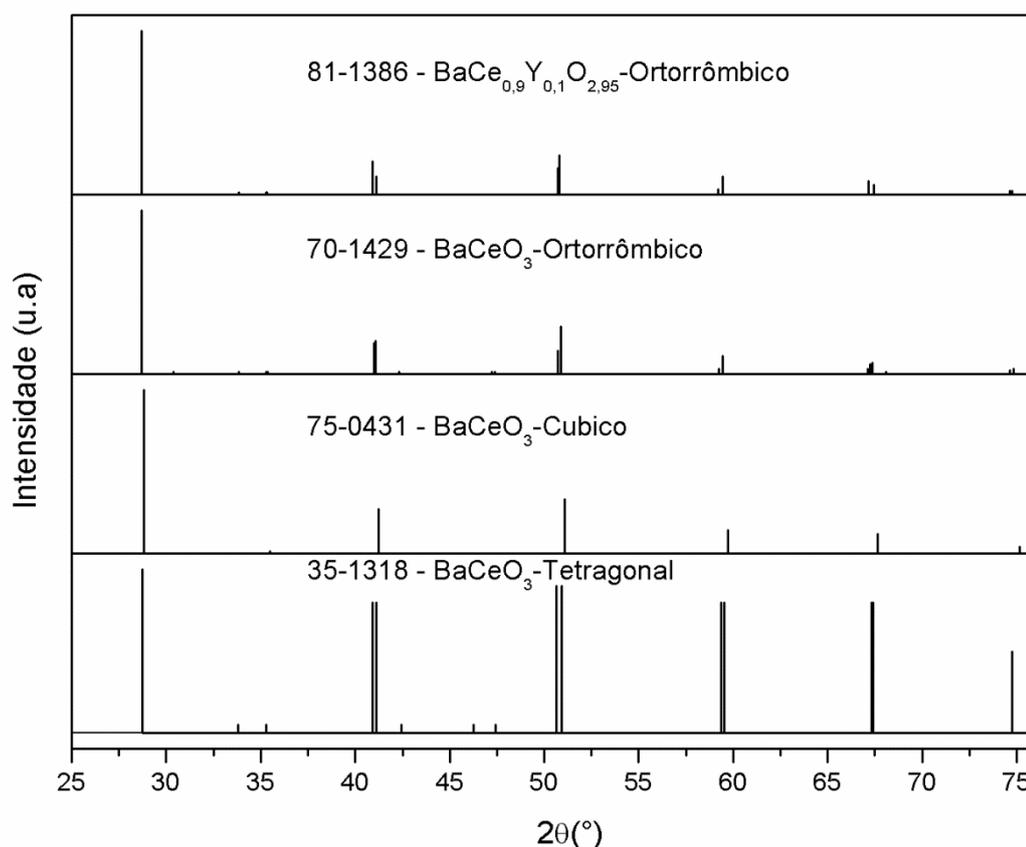


Figura 4.37: Comparação das principais linhas de difração de várias estruturas perovskitas formadas entre Ba, Ce e Y.

Na literatura [29, 54, 65-68] os difratogramas são apresentados em um grande intervalo de 2θ não permitindo a visualização de detalhes dos picos de difração, tais como assimetria e alargamento dos picos de difração.

4.2.5.1 Influência do teor de Y_2O_3 em várias temperaturas de sinterização

A Figura 4.38 mostra os difratogramas para amostras das composições BCY10 e BCY20 sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C e também o padrão de difração do cerato de bário dopado com 10% atômico de Y (ficha JCPDF 81-1386).

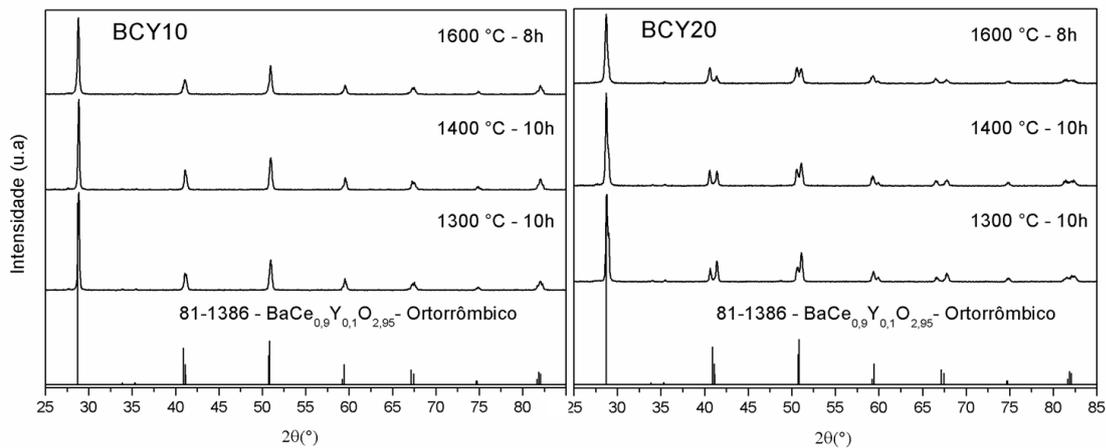


Figura 4.38: Difratogramas das composições BCY10 e BCY20 sinterizadas em várias temperaturas, comparados com padrão de difração do cerato de bário dopado com 10% atômico de Y (ficha JCPDF 81-1386).

Na ficha JCPDF, exceto em $2\theta=28,692$, ocorrem linhas de difração muito próximas. Na composição BCY10 não é observada a separação dessas linhas enquanto que na BCY20 a separação é bastante nítida, mas não segue rigorosamente a relação de intensidades mostrada na ficha o que pode ser

atribuído ao fato do ensaio ter sido feito em amostra monolítica e não na forma de pó.

Uma análise mais cuidadosa do pico mais intenso dos difratogramas, Figura 4.39, que compara o pico de difração experimental com o fornecido pelo padrão de difração, mostra que as amostras BCY10 sinterizadas a 1300 e 1400°C apresentam como fase majoritária o BaCeO₃ com simetria cúbica. A amostra sinterizada a 1600°C apresentou um deslocamento do pico para ângulos menores que pode ser devido à formação de fração significativa da fase BCY ortorrômbico, que é a fase de interesse, e também o BaCeO₃ com

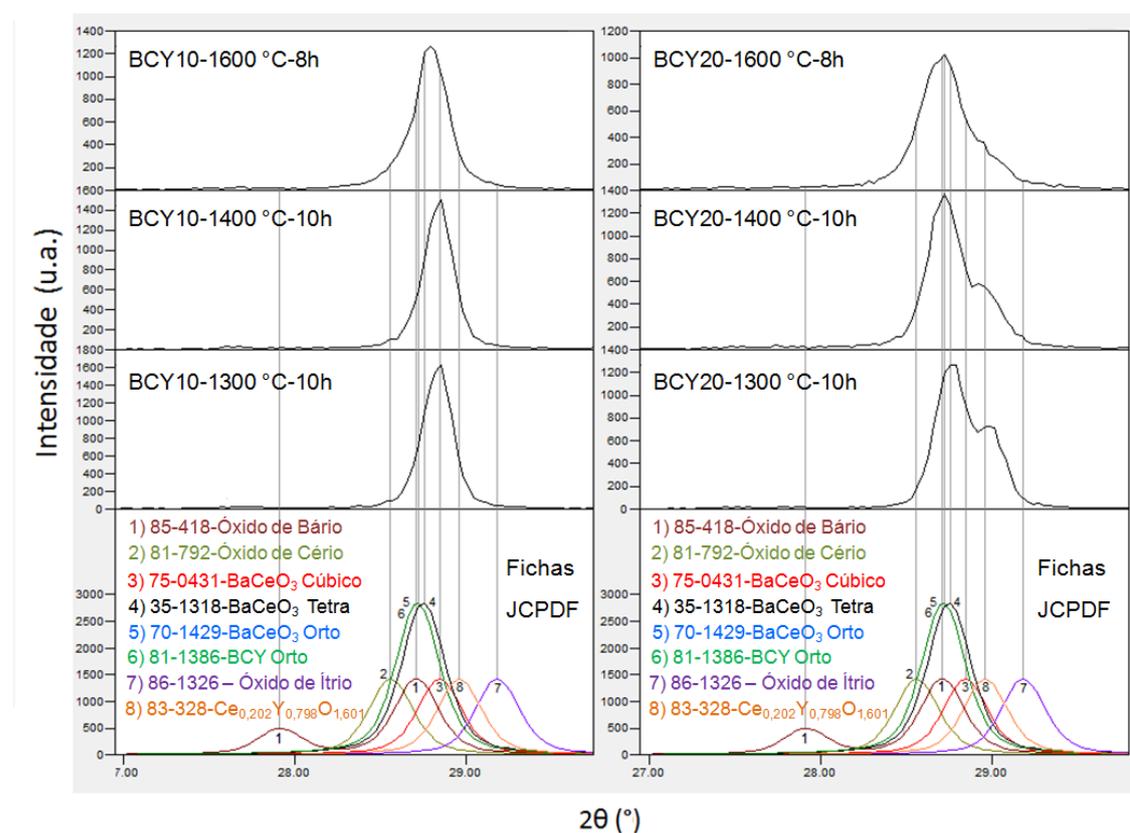


Figura 4.39: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY10 e BCY20 com os padrões de difração de várias composições.

simetria tetragonal. Nas amostras da composição BCY20 a fase de interesse foi majoritária após sinterização a 1400 e 1600°C e foi detectada, também, uma

fase rica em ítrio, $Ce_{0,202}Y_{0,798}O_{1,601}$, pico 8 dos padrões de difração, o que explica a separação dos picos de difração, presentes em ângulos maiores que 30° nessas amostras, ver Figura 4.38. A intensidade do pico da fase rica em ítrio foi diminuindo com o aumento da temperatura de sinterização. Como pode ser visto, a formação da fase de interesse BCY ortorrômbico é favorecida para teores de ítrio maiores que 10% atômico, contudo 20% atômico favoreceu a formação da fase $Ce_{0,202}Y_{0,798}O_{1,601}$ sugerindo que o teor ideal de ítrio deve estar entre 10 e 20% atômico como já mostrado na literatura [29].

4.2.5.2 Influência da adição de ZnO

A Figura 4.40 mostra os difratogramas de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C. Comparando com a Figura 4.38 não é observada modificação significativa com a adição de ZnO. Contudo, analisando o pico mais intenso pode-se observar que o ZnO teve influência na formação das fases cristalinas, como será visto, em seguida.

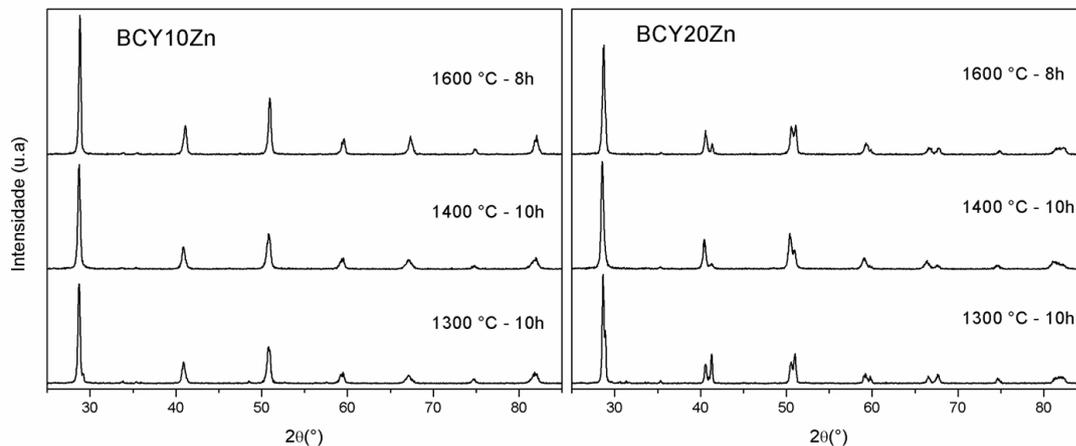


Figura 4.40: Difratogramas das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas em várias temperaturas.

A Figura 4.41 compara o pico mais intenso de difração de amostras das composições BCY10 e BCY10Zn, sinterizadas em várias temperaturas, onde pode ser observado com clareza a influência positiva do ZnO na formação da

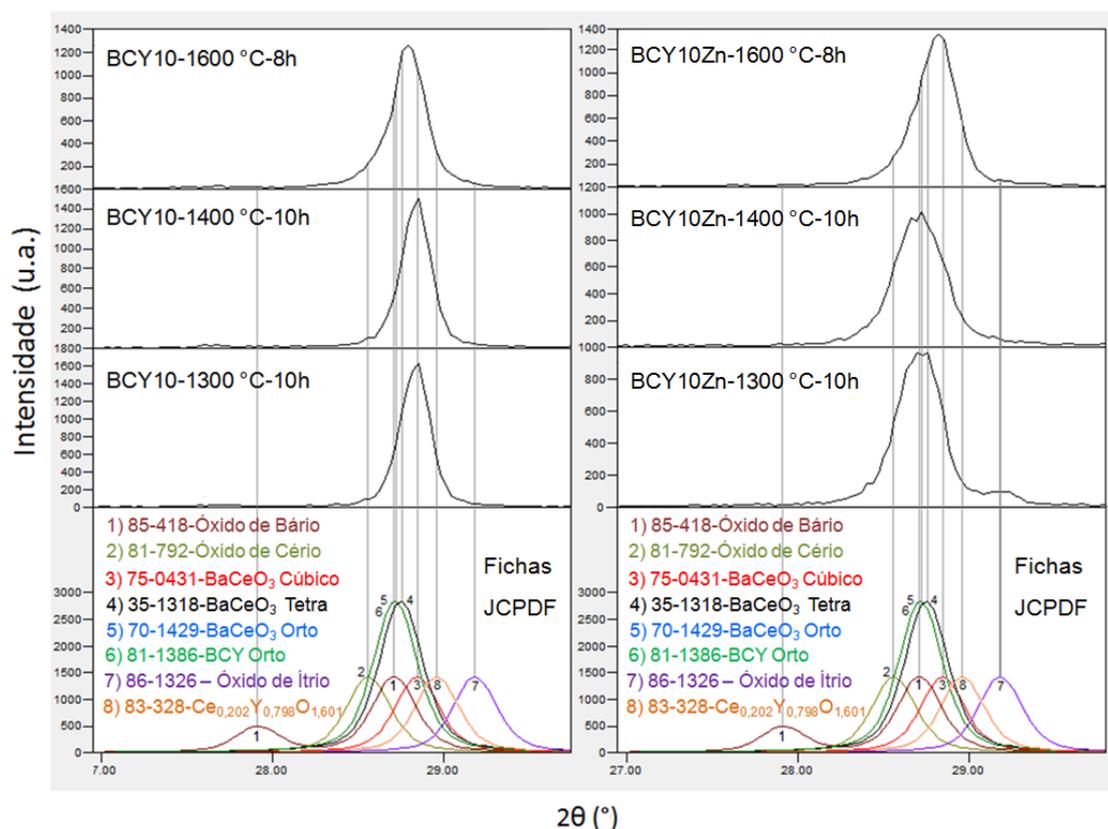


Figura 4.41: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY10 e BCY10Zn com os padrões de difração de várias composições.

fase BCY. Nas amostras contendo ZnO e sinterizadas a 1300 e 1400°C a fase de interesse (BCY ortorrômbico – JCPDS 81-1386) é majoritária, contudo a sinterização a 1600°C promoveu desestabilização desta fase. A Figura 4.42 compara o pico mais intenso de difração de amostras das composições BCY20 e BCY20Zn onde pode ser observado que a formação da fase de interesse não sofreu influência da adição de ZnO. A diferença de comportamento entre amostras BCY10Zn e BCY20Zn pode ser atribuída ao maior teor de ítrio, fato já mostrado na composição BCY20. Já foi mostrado na discussão do efeito do ZnO no desenvolvimento da microestrutura, que o ZnO altera as características da fase líquida promovendo a densificação. Portanto, pode-se supor que o ZnO

atua na fase líquida proporcionando homogeneização química durante a sinterização e promovendo a formação da fase BCY devido à melhor distribuição dos reagentes em alta temperatura. Como na composição BCY10Zn o teor de Y_2O_3 é menor que na BCY20Zn, a sua homogeneização é fundamental para viabilizar a formação da fase BCY. Por outro lado, na BCY20Zn o Y_2O_3 está em excesso, como já mostrado pela formação da fase $Ce_{0,202}Y_{0,798}O_{1,601}$, e portanto não foi observada a influência do ZnO na formação da fase BCY.

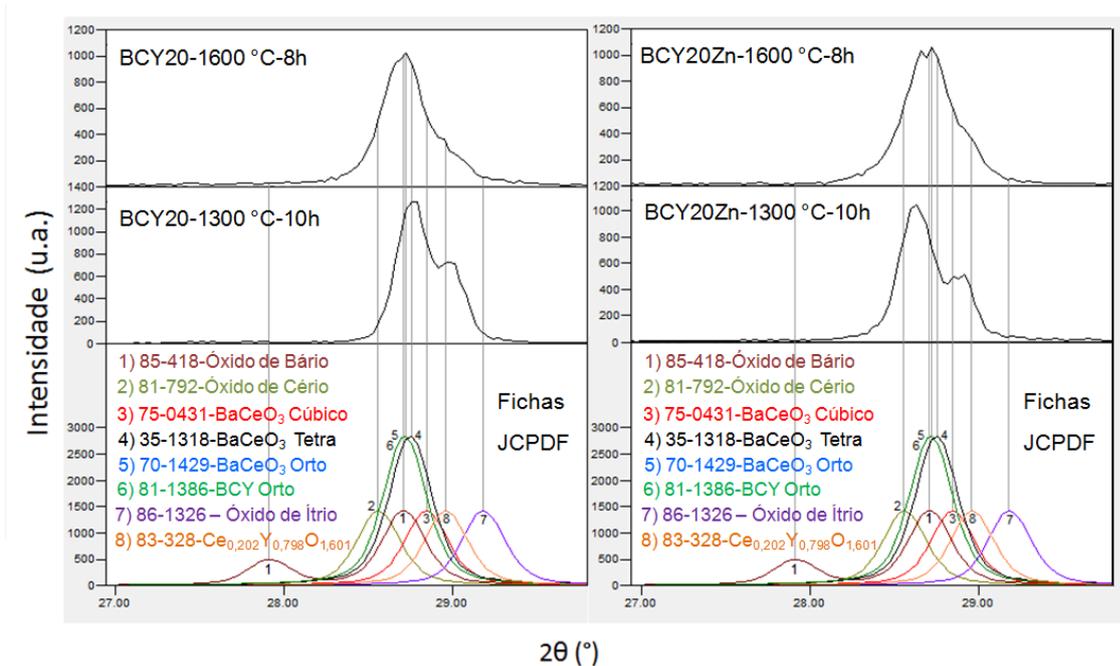


Figura 4.42: Comparação do pico de difração mais intenso de amostras das composições BCY20 e BCY20Zn com os padrões de difração de várias composições.

Resumo parcial conclusivo

A identificação dos difratogramas das composições preparadas por mistura de óxidos, investigadas nesta tese, são de difícil interpretação devido à heterogeneidade química e às diferentes simetrias formadas, cujos ângulos de difração são muito próximos. Porém, o mecanismo principal de atuação do ZnO

como aditivo de sinterização, foi possível determinar por meio de análise das microestruturas.

O teor de 10% atômico de ítrio, no cerato de bário, favoreceu a formação da fase BaCeO_3 com simetria cúbica como fase majoritária e o teor de 20% atômico favoreceu a formação da fase de interesse, BCY ortorrômbico, mas favoreceu também a formação da fase secundária rica em ítrio, $\text{Ce}_{0,202}\text{Y}_{0,798}\text{O}_{1,601}$. Portanto, o teor ideal de ítrio que torna favorável a formação da fase de interesse BCY, sem favorecer a formação da fase secundária rica em ítrio, deve estar entre 10 e 20% atômico, em concordância com a literatura.

O ZnO teve influência positiva na formação das fases cristalinas, favorecendo a formação da fase BCY ortorrômbico. Este efeito que se supõe ser decorrente de homogeneização química da fase líquida, ficou menos evidente nas amostras BCY20Zn, que possuem maior teor de Y_2O_3 .

4.3 Condutividade elétrica do $\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ dopado com ZnO.

Nos itens anteriores foi mostrado o mecanismo de atuação do ZnO na densificação e no desenvolvimento da microestrutura em função da temperatura de sinterização de amostras das composições $\text{BaY}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, com $x=0,1$ e $x=0,2$, preparadas por mistura de óxidos. A condutividade elétrica de amostras sinterizadas contendo ZnO foi medida em função da temperatura, em atmosfera ambiente e também em atmosfera rica em vapor de água, neste caso, após as amostras serem submetidas a tratamento em alta temperatura, sob atmosfera rica em vapor de água.

A condutividade elétrica de amostras sem ZnO não foi realizada devido a baixa densidade apresentada, como mostrado na Figura 4.13.

4.3.1 Espectros de impedância e gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em atmosfera ambiente.

A condutividade elétrica foi medida utilizando a técnica de espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 100 e 300°C. A

Figura 4.43 mostra os espectros de impedância de amostras da composição BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C, obtidos a 180°C e a 240°C, em atmosfera ambiente. Os espectros obtidos em temperaturas baixas, por exemplo, a 180°C, se compõem quase completamente do semicírculo de alta frequência, relativo à resposta do interior dos grãos, isto é, a contribuição do contorno de grão é pouco visualizada. Os espectros obtidos em temperaturas maiores, por exemplo, 240°C, são compostos na maior parte, pela resposta do eletrodo, principalmente na composição BCY10Zn. Isto significa que, com o aumento da temperatura, o espectro se desloca para frequências maiores que o limite do equipamento que é 13MHz.

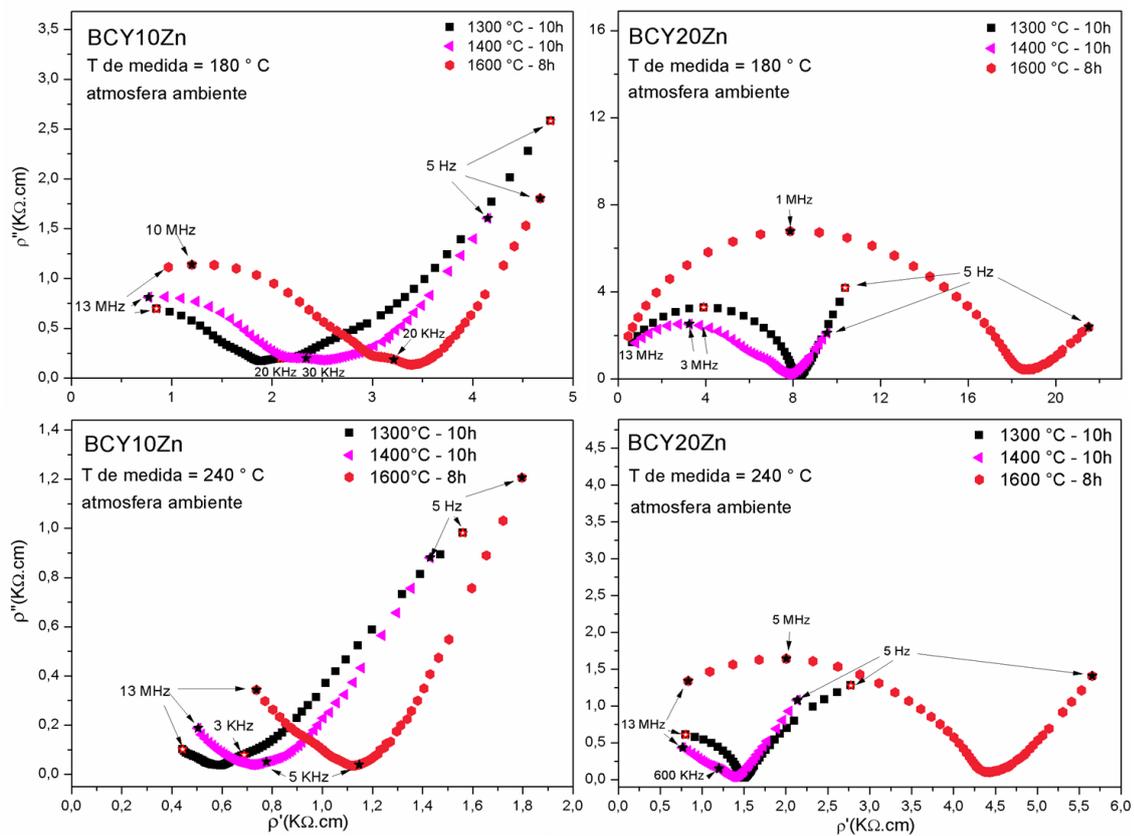


Figura 4.43: Espectros de impedância de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn obtidos na atmosfera ambiente a 180 e 240°C em amostras sinterizadas a 1300, 1400°C – 10h e 1600°C – 8h.

Os espectros de impedância obtidos em várias temperaturas foram analisados por *software* específico que fornece a resistência elétrica do grão,

do contorno de grão e a resistência total, para cada temperatura. A condutividade elétrica foi calculada, conforme descrito no capítulo 3, e gráficos de Arrhenius $\log T\sigma$ versus $10^3/T$ foram traçados. A partir desses gráficos foram calculadas as energias de ativação para cada uma das amostras, sinterizadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.44 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de amostras BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C, medida em atmosfera ambiente. A composição BCY10Zn apresentou condutividade superior à BCY20Zn, dentro da faixa de temperaturas de execução do ensaio, e menores energias de ativação. A energia de ativação pode ser considerada como a impressão digital do mecanismo de condução em uma determinada estrutura cristalina. A energia de ativação da condução iônica de íons oxigênio na estrutura perovskita é da ordem de 0,5-0,6 eV [27], enquanto que a da condução protônica é da ordem de 0,3 - 0,4 eV [30, 35]. As

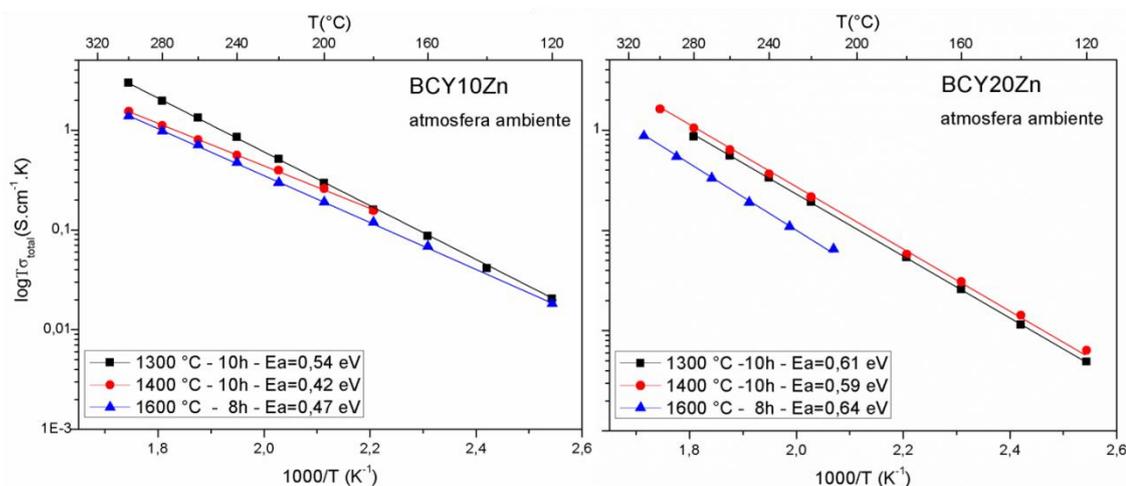


Figura 4.44: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas nas temperaturas 1300 °C-10h, 1400 °C-10h e 1600 °C-8h.

energias de ativação das amostras da composição BCY10Zn diminuíram com o aumento da temperatura de sinterização, onde o menor valor, 0,42 eV, pode indicar a presença de condução mista, isto é, condução de íons O^{2-} e H^+ , sendo que, a contribuição da condução protônica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto a energia de ativação diminui. As

energias de ativação das amostras da composição BCY20Zn permaneceram praticamente constantes, com pequena tendência a aumentar com o aumento da temperatura de sinterização.

Para confirmar a existência de condução mista, e a suposição de ocorrência de hidratação das amostras, durante a sua exposição em atmosfera ambiente, a condutividade da amostra BCY10Zn sinterizada a 1600°C foi medida em atmosfera de ar seco. Cuidados especiais foram tomados com esta amostra para garantir o menor tempo de contato possível da amostra com a atmosfera ambiente após a sinterização. A amostra foi retirada do forno de sinterização a ~200°C e colocada em dissecador para resfriar. Eletrodos foram rapidamente aplicados e a amostra voltou ao forno para a queima dos eletrodos a 750 °C, durante 12 minutos. Após a queima dos eletrodos a amostra foi novamente retirada do forno a ~200°C e colocada no porta amostra de medida de condutividade, que é vedado e, imediatamente, iniciou-se a passagem de fluxo de ar seco. Verificou-se que a condutividade foi menor quando medida em atmosfera de ar seco e ocorreu um pequeno acréscimo da energia de ativação como mostra o gráfico de Arrhenius da Figura 4.45. A diminuição da condutividade em ar seco, em toda a faixa de temperatura analisada, mostra que houve diminuição da concentração de portadores, e o pequeno aumento na energia de ativação indica que houve aumento da contribuição da condução de íons O^{2-} [26, 69]. É interessante destacar que, mesmo que a concentração de prótons seja pequena, a sua mobilidade, que é da ordem de 10^{-8} a $10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$, é muito maior do que a do O^{2-} nos melhores condutores deste íon [70-71], o que resulta numa contribuição significativa da condutividade protônica na condução mista. A confirmação da incorporação de OH^- , mesmo na temperatura ambiente, concorda com os resultados obtidos por A. Kruth e J. T. s. Irvine [72], que observaram o mesmo efeito utilizando medidas de análise térmica gravimétrica.

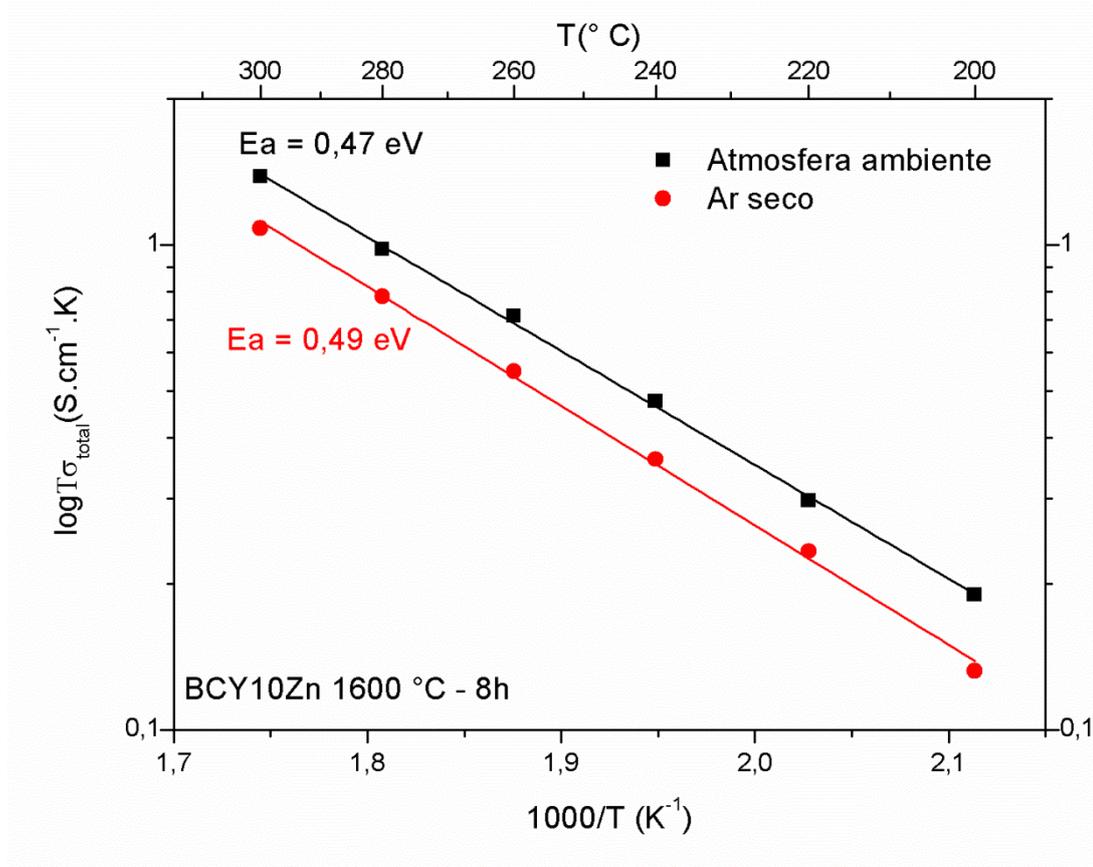


Figura 4.45: Gráfico de Arrhenius, obtidos em atmosfera ambiente e em ar seco, para condução elétrica de amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1600°C-8h.

A Figura 4.44 mostra que as energias de ativação de amostras da composição BCY20Zn foram praticamente insensíveis à condição de sinterização e os valores são típicos da condução por íons O^{2-} , isto é, essas amostras não foram sensíveis à umidade da atmosfera ambiente. As amostras sinterizadas a 1300 e 1400°C apresentaram condutividades semelhantes enquanto que aquela sinterizada a 1600°C apresentou a menor condutividade. Como nesta composição o Y_2O_3 está em excesso, conforme foi discutido no item 4.2.5.2, este comportamento em relação à condução de íons O^{2-} pode ser atribuído às diferentes fases presentes após sinterização em diferentes temperaturas como mostrado na Figura 4.42. Como consequência da ausência

de condução protônica, a condutividade das amostras da composição BCY20Zn é menor que da composição BCY10Zn como mostra a Figura 4.44.

A discussão dos resultados da condutividade elétrica, se limitaram à condutividade total visto que a resposta elétrica do contorno de grão das amostras BCY10Zn foi muito pequena e não foi possível obter com precisão os valores da resistência elétrica do contorno de grão separadamente da do grão. O valor da resistência elétrica total da amostra foi obtido fazendo um prolongamento da resposta do eletrodo como mostra a Figura 4.46.

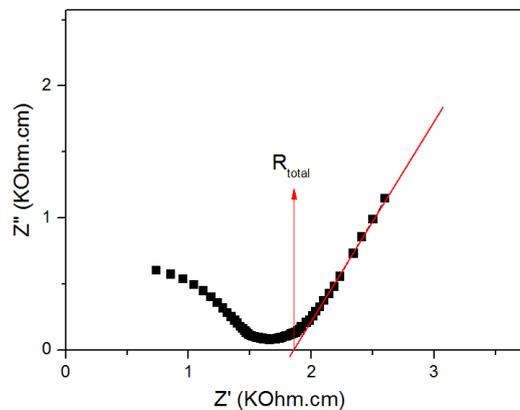


Figura 4.46: Procedimento de obtenção da resistência elétrica total em espectro de impedância com baixa resolução da resposta do contorno de grão.

4.3.2 Espectros de impedância e gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica obtidos em atmosfera de vapor de água.

Conforme já abordado anteriormente, perovskitas $Ba(Ce_{1-x}Y_x)O_{3-\delta}$ são condutoras de íons O^{2-} em uma larga faixa de pressão parcial de oxigênio quando em atmosfera livre de H_2 e vapor de água. O movimento de O^{2-} ocorre via vacâncias de oxigênio, presentes na estrutura cristalina, devido à substituição do Ce^{+4} por Y^{+3} . A propriedade de condução protônica dessas perovskitas é adquirida durante tratamento térmico da amostra sinterizada em

atmosfera rica em vapor de água. Com o tratamento, ocorre a ocupação das vacâncias de oxigênio por hidroxilas de acordo com a reação descrita pela equação 2.8, reescrita abaixo, como equação (4.1).



Se a microestrutura é favorável à difusão das hidroxilas na rede cristalina da fase $Ba(Ce_{1-x}Y_x)O_{3-\delta}$, a condução protônica domina o processo de condução.

A condutividade elétrica em atmosfera rica em vapor de água foi medida em amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C. A Figura 4.47 e a Figura 4.48 comparam os espectros de impedância de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas

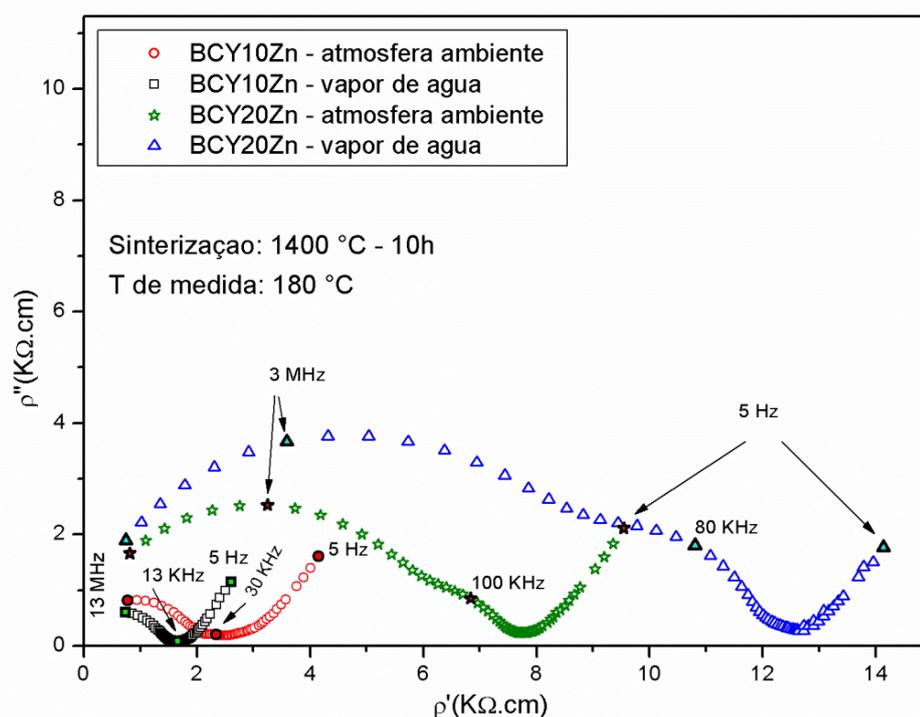


Figura 4.47: Espectros de impedância, obtidos a 180°C em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1400°C.

a 1400-10h e 1600-8h, respectivamente, obtidos sob temperatura de 180 °C, em atmosfera ambiente e em atmosfera rica em vapor de água. Os espectros mostram nitidamente que a composição BCY20Zn é mais resistiva que a BCY10Zn.

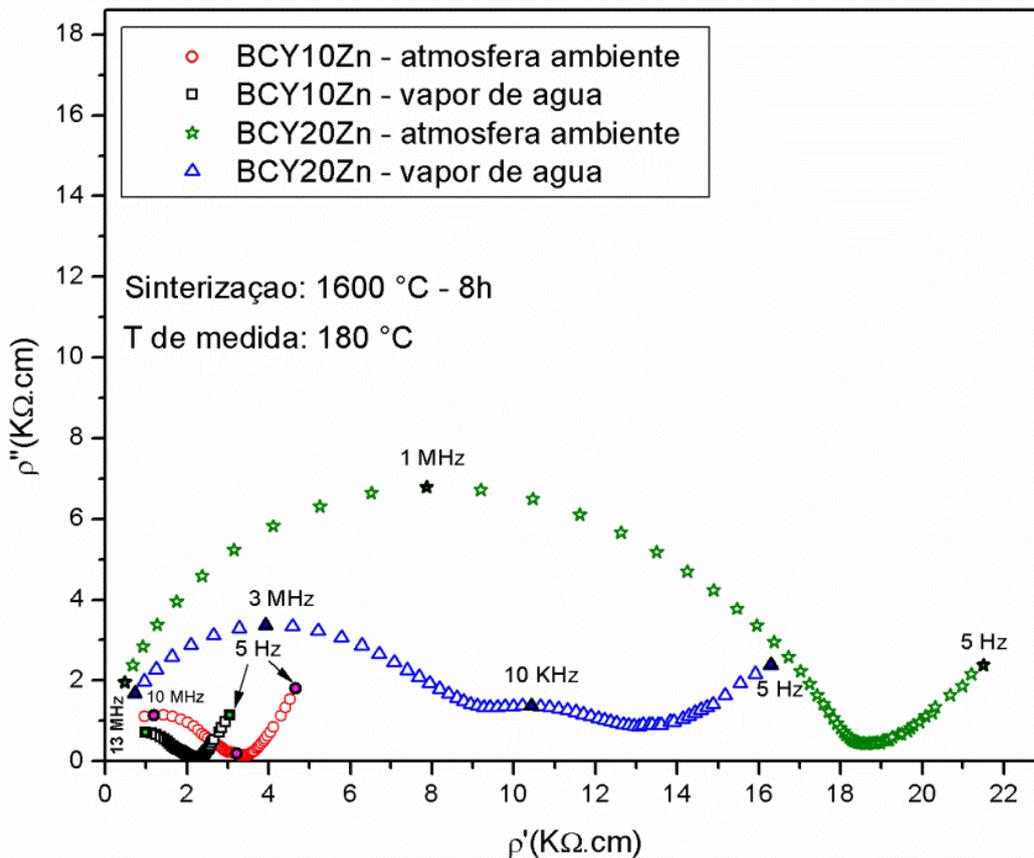


Figura 4.48: Espectros de impedância, obtidos a 180°C em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600°C.

Os espectros de impedância foram medidos em várias temperaturas na faixa entre 100 e 300°C e gráficos de Arrhenius foram traçados. A Figura 4.49, a Figura 4.50 e a Figura 4.51 mostram, respectivamente, os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, para amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C.

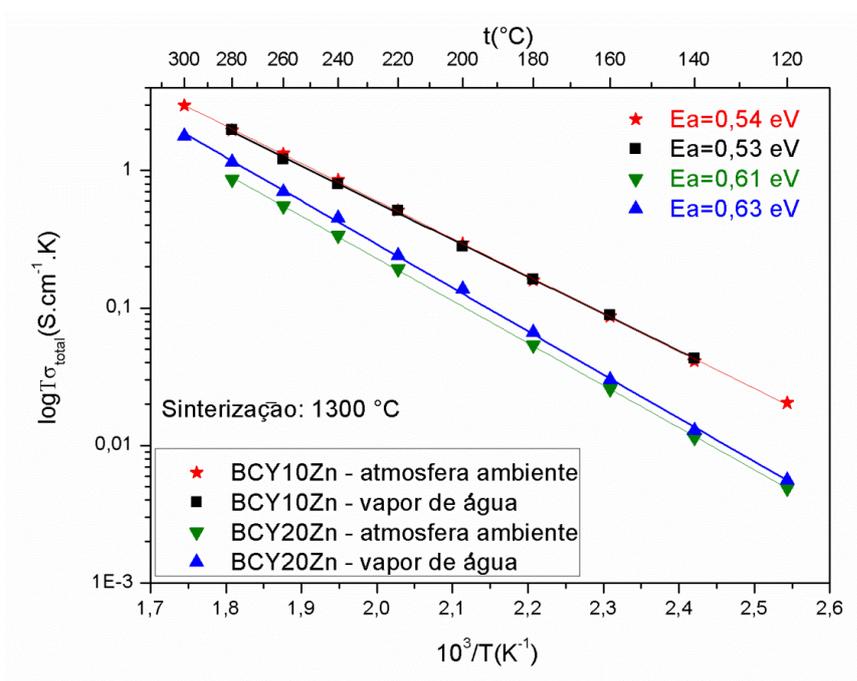


Figura 4.49: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300°C – 10h.

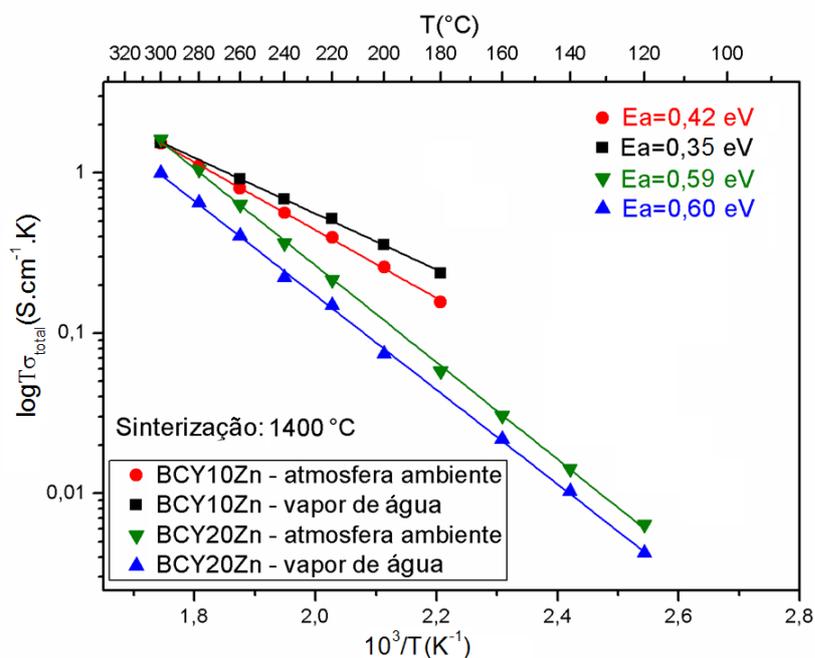


Figura 4.50: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1400°C – 10h.

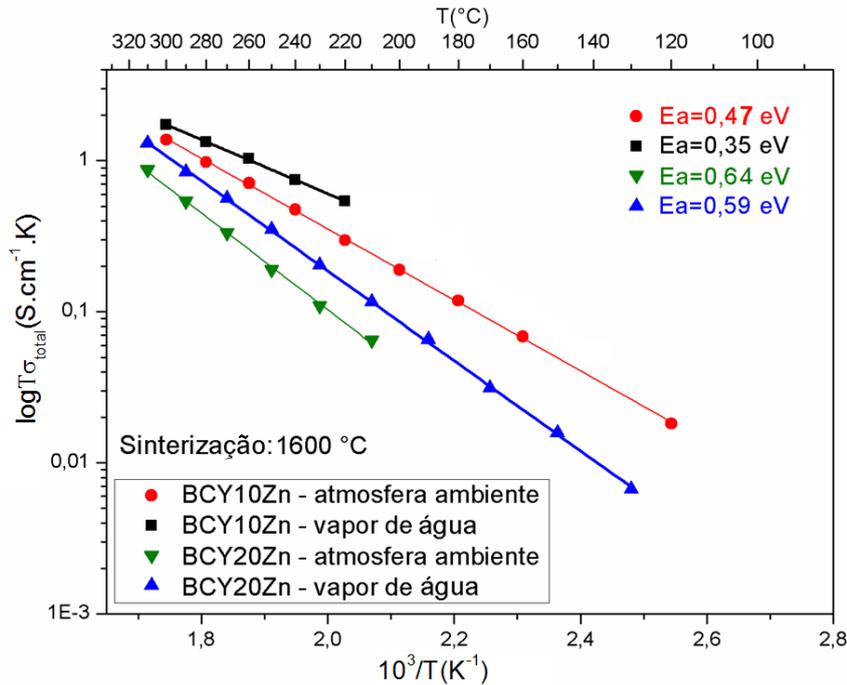


Figura 4.51: Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica, em atmosfera ambiente e em vapor de água, de amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600°C – 8h.

Antes de comentar os resultados das figuras, Figura 4.49, a Figura 4.50 e a Figura 4.51, é interessante destacar que:

- 1- A cerâmica $\text{Ba}(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ em atmosfera livre de H_2 é condutora de íons oxigênio com energia de ativação da ordem de 0,6 eV.
- 2- Em temperaturas intermediárias, entre 200 e 600°C, e em atmosfera rica em H_2 o material apresenta condução protônica com energia de ativação da ordem de 0,3-0,4 eV, por mecanismo já apresentado anteriormente neste trabalho.
- 3- A concentração do portador protônico é dependente da concentração de vacâncias de oxigênio, da microestrutura e da atmosfera (vapor de água, H_2 seco, H_2 úmido).
- 4- A mobilidade do H^+ é muito maior que do O^{2-} , portanto mesmo em pequena concentração ele domina o processo de condução.

Portanto, quando as vacâncias de oxigênio estão parcialmente preenchidas pela hidroxila, o material é um condutor iônico misto, O^{-2} e H^{+} e a energia de ativação medida experimentalmente será dependente da contribuição de cada mecanismo. Se a condução protônica predominar, a energia de ativação será próxima de 0,3 eV e se a condução de O^{-2} for predominante a energia de ativação será próxima de 0,6 eV.

Os resultados obtidos em atmosfera ambiente, mostrados na Figura 4.49, já foram discutidos no item 4.3.1. Quando a condutividade elétrica das amostras sinterizadas a 1300 °C com patamar de 10h foi medida em vapor de água, não foram observadas mudanças significativas, tanto no valor da condutividade como na energia de ativação, em relação às medidas feitas em atmosfera ambiente. Este comportamento mostra que a microestrutura desenvolvida nesta temperatura de sinterização não foi favorável à incorporação do portador protônico. A difração de raios X, Figura 4.41, das amostras sinterizadas a 1300°C mostra a presença de fase rica em ítrio.

Os resultados da Figura 4.50 mostram que a amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1400°C foi sensível à incorporação de mais prótons quando submetida à atmosfera de vapor de água pois a energia de ativação da condutividade nesta condição foi menor do que em atmosfera ambiente. No item 4.3.1 já foi mostrado que esta amostra já contém portador H^{+} mesmo sem ser submetida a uma atmosfera rica em vapor de água. A amostra da composição BCY20Zn apresentou um comportamento anômalo com pequena diminuição da condutividade em atmosfera de vapor de água porém com pequena variação na energia de ativação cujo valor, 0,60 eV, é característico da condutividade por íons O^{-2} . Portanto, nesta amostra não ocorreu incorporação de prótons.

Os resultados mostrados na Figura 4.51 mostram que as amostras das duas composições, BCY10Zn e BCY20Zn, sinterizadas a 1600°C apresentaram aumento da condutividade elétrica quando em atmosfera de ar úmido porém com comportamentos diferentes. A amostra da composição BCY20Zn apresentou energia de ativação de 0,64 eV e 0,59 eV quando medida na atmosfera ambiente e em atmosfera de vapor de água, respectivamente. Esta

diminuição da energia de ativação e aumento da condutividade indica que na amostra BCY20Zn ocorreu pequena incorporação de prótons visto a diminuição na energia de ativação foi pequena. Portanto, nesta amostra a condutividade é mista, isto é, de íons O^{2-} e H^+ contudo com predominância da condução por O^{2-} . Por outro lado, a amostra da composição BCY10Zn, que já tinha prótons incorporados mesmo em atmosfera ambiente, como mostrado na discussão da Figura 4.45, em atmosfera de vapor de água apresentou aumento da condutividade como também decréscimo acentuado da energia de ativação sendo que o valor obtido mostra a predominância da condução protônica. O valor da energia de ativação de 0,35 eV encontrado neste trabalho está em perfeita concordância para a condução protônica de cerato de bário dopado com ítrio e com ZnO como aditivo de sinterização encontrado por M. Zhang e coautores [35] que encontraram $E_a = 0,36$ eV e com resultados da força eletromotriz de uma célula confirmaram a presença exclusiva de condução protônica na faixa de 500-800°C.

O comportamento elétrico das amostras BCY10Zn e BCY20Zn mostrados na Figura 4.51 indicam que a microestrutura é determinante na eficiência da protonação em atmosfera de vapor de água. Pode-se observar na Figura 4.41 e na Figura 4.42, que a amostra BCY10Zn apresenta menos fase ortorrômbica que a BCY20Zn, o que deveria favorecer a condutividade protônica da BCY20Zn que, certamente, foi dificultada pela sua microestrutura, que é diferente da BCY10Zn, como mostram a Figura 4.20 e a Figura 4.21. Portanto, a microestrutura afeta a energia de ativação para a condutividade total visto que a protonação da amostra depende do tamanho de grão, das características do contorno de grão como também das fases que compõem a amostra como bem observado por S. Wang e coautores [28].

Outro aspecto importante mostrado pela Figura 4.51 é que em alta temperatura os valores de condutividade das amostras que apresentam condução protônica, majoritária ou não, convergem para um mesmo valor de condutividade. Porém, em se tratando da busca por condutores protônicos, o importante não é só o valor da condutividade, mas principalmente, o valor da

energia de ativação que é um indicativo seguro do mecanismo predominante de condução.

A Tabela 4.1 compara valores de condutividade elétrica a 500°C obtida neste trabalho com valores da literatura. A tabela mostra também os valores da energia de ativação, atmosfera de medida, método de preparação do pó e temperatura de sinterização.

Tabela 4.1: Comparação da condutividade elétrica a 500°C e energia de ativação obtidas neste trabalho e na literatura.

Composição	Condutividade x 10 ² a 500°C (S/cm)	Energia de ativação (eV)	Atmosfera de medida	Método de preparação do pó	T sinterização (°C)	Ref.
BCY10Zn ^{<}	1,44	0,35	Ar úmido	Mistura de óxidos	1600	Este trabalho
BCY20Zn ^{<}	3,1	0,59	Ar úmido	Mistura de óxidos	1600	Este trabalho
BCY20Zn deficiente em Ba	1,59	0,36	H ₂ úmido	Mistura de óxidos	1350	[35]
BZCYYb ^{##}	0,52	0,69	H ₂ úmido	Coprecipitação	Two stepp - pico 1450/1300°C	[28]
BCY30	1,0	0,40	Ar úmido	Pechini	1450	[29]
BCY0,05Zn	5,6	0,40	Ar úmido	Pechini	1325	[48]

[<]Valor estimado para temperatura de 500 °C.

^{##}BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ}

Os dados da Tabela 4.1 mostram os materiais das linhas 1, 3, 5 e 6, preparados por diferentes métodos, são predominantemente condutores protônicos enquanto que os das linhas 2 e 4, apesar da atmosfera de medida ser rica em vapor de água ou H₂ a protonação não foi favorecida.

Resumo parcial conclusivo

A condutividade elétrica de amostras sinterizadas das composições Ba(Ce_{1-x}Y_x)O_{3-δ}, com x=0,1 e x=0,2, contendo ZnO, preparadas por mistura de óxidos, foi medida em função da temperatura, na faixa entre 100 e 300°C, em atmosfera ambiente, e em atmosfera rica em vapor de água, neste caso, após

as amostras serem submetidas a tratamento em alta temperatura, sob atmosfera rica em vapor de água.

A discussão dos resultados da condutividade elétrica se limitou à condutividade total visto que a resposta elétrica do contorno de grão das amostras BCY10Zn foi muito pequena e não foi possível obter com precisão os valores da resistência elétrica do contorno de grão separadamente da do grão.

Comparando os resultados referentes às amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1300, 1400 e 1600°C, medidas em atmosfera ambiente, constatou-se que as amostras da composição BCY10Zn apresentaram condutividades superiores às da BCY20Zn, dentro da faixa de temperaturas de execução do ensaio e menores energias de ativação. As energias de ativação das amostras da composição BCY10Zn, que se mantiveram abaixo de 0,60 eV, diminuíram com o aumento da temperatura de sinterização, o que implica que houve aumento da contribuição da condução protônica. O menor valor de energia de ativação apresentado nas medidas em atmosfera ambiente, 0,42 eV, confirma a presença de condução mista, isto é, condução de íons O^{2-} e H^+ . Quando medida em atmosfera de ar seco, a amostra desta composição, sinterizada a 1600 °C apresentou condução mista, mas inferior à obtida em atmosfera ambiente, com energia de ativação de 0,49 eV. As energias de ativação das amostras da composição BCY20Zn, em atmosfera ambiente, permaneceram praticamente constantes, com pequena tendência a aumentar com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores dessas energias de ativação, em torno de 0,60 eV, são típicos da condução por íons O^{2-} , isto é, essas amostras não foram sensíveis à umidade presente na atmosfera ambiente. Este comportamento diferenciado das amostras da composição BCY20Zn foi atribuído às diferentes fases presentes após sinterização, pelo fato de o Y_2O_3 , nesta composição, estar em excesso, conforme foi discutido no item 4.2.5.2. Como consequência da ausência de condução protônica, a condutividade das amostras da composição BCY20Zn é menor que a da composição BCY10Zn.

Para a amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1300 °C não foram observadas diferenças significativas entre as medidas feitas em vapor de

água ou em atmosfera ambiente, tanto no valor da condutividade como no da energia de ativação, mostrando, desta forma, que a microestrutura desenvolvida nesta temperatura de sinterização não foi favorável à incorporação do portador protônico, condição esta, já prevista na análise da difração de raios X, que mostrou presença de fase rica em ítrio e presença minoritária da fase BCY. A amostra sinterizada a 1400°C foi sensível à incorporação de mais prótons quando submetida à atmosfera de vapor de água, pois a energia de ativação da condutividade nesta condição foi menor do que em atmosfera ambiente. A amostra sinterizada a 1600°C que, conforme foi mostrado no item 4.3.1, pode incorporar portador H^+ mesmo em atmosfera ambiente, apresentou aumento da condutividade em atmosfera de vapor de água como também decréscimo acentuado da energia de ativação, em relação aos resultados obtidos em atmosfera ambiente, sendo que o valor da energia de ativação obtido, 0,35 eV, mostra a predominância da condução protônica.

A amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1300°C apresentou condutividade ligeiramente superior quando em atmosfera de vapor de água. A energia de ativação foi 0,63 eV em atmosfera de vapor de água e 0,61 eV em atmosfera ambiente. Os valores são característicos de condutividade por íons O^{2-} , indicando que não ocorreu incorporação de prótons. A amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1400 °C apresentou um comportamento anômalo com pequena diminuição da condutividade em atmosfera de vapor de água porém com pequena variação na energia de ativação cujo valor, 0,60 eV, é característico da condutividade por íons O^{2-} . Portanto, nesta amostra, também, não ocorreu incorporação de prótons. A amostra sinterizada 1600 °C apresentou energia de ativação de 0,64 eV e 0,59 eV quando medida na atmosfera ambiente e em atmosfera de vapor de água, respectivamente. Esta diminuição da energia de ativação e aumento da condutividade indica que ocorreu pequena incorporação de prótons, visto que a diminuição na energia de ativação foi pequena. Portanto, nesta amostra a condutividade é mista, isto é, de íons O^{2-} e H^+ , contudo, com predominância da condução por O^{2-} .

O comportamento elétrico diferenciado, das amostras BCY10Zn e BCY20Zn, indicam que a microestrutura foi determinante na eficiência da

protonação em atmosfera de vapor de água. A amostra BCY10Zn apresenta menor quantidade da fase BCY ortorrômbica que a BCY20Zn, como foi discutido no item 4.2.5.2, o que deveria favorecer a condutividade protônica desta. Entretanto, a protonação da BCY20Zn é dificultada pela sua microestrutura que diferentemente da BCY10Zn, apresenta uma fase rica em ítrio cuja formação é favorecida pelo ítrio, que está em excesso nessa amostra.

O valores de condutividade elétrica das amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600 °C com patamar de 8h, medidos em atmosfera de vapor de água, estimados para 500 °C, foram, respectivamente, $1,44 \cdot 10^{-2}$ e $3,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm e as energias de ativação foram 0,35 e 0,59 eV, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta tese permitem concluir que:

1- O BaCeO_3 sinterizado em temperaturas inferiores a 1440°C , temperatura do ponto eutético do sistema binário BaO-CeO_2 , apresenta fase secundária típica de fase residual de fase líquida com composição química semelhante à fase principal. O ZnO , apesar de ter alterado as características da fase líquida, não conferiu à ela características adequadas para favorecer a densificação não sendo, portanto, um aditivo de sinterização efetivo para o BaCeO_3 . Contudo, o ZnO introduziu importante modificação no desenvolvimento da microestrutura que apresentou características de microestrutura eutética e também favoreceu a formação do BaCeO_3 com simetria cúbica.

2- O BaCeO_3 dopado com ítrio (BCY) apresenta baixa sinterabilidade inviabilizando densificação superior a 80% mesmo após a sinterização a 1600°C com longos tempos de patamar, 10h. O ZnO é um aditivo de sinterização muito efetivo para o BCY permitindo densificação de 97% em temperatura de sinterização tão baixa quanto 1200°C . Este fato associado à não eficiência do ZnO como aditivo de sinterização do BaCeO_3 permite concluir que a atuação do ZnO no BCY é assistida pela presença do ítrio, isto é, tanto o ZnO como o Y_2O_3 participam da fase líquida eutética do sistema BaO-CeO_2 , transformando-o para um pseudo binário BaO-CeO_2 (Y_2O_3), aumentando significativamente o seu volume e gerando microestrutura tipicamente eutética tipo bastão, geralmente formada quando o volume da fase minoritária é menor que 28% em volume. As fases majoritária e minoritária apresentam composições químicas semelhantes. Mapeamento químico por EDS em amostras sinterizadas em baixa temperatura, 1200°C , quando as reações ainda são incompletas, mostrou que a fase rica em Zn apresenta também maior concentração de Y, o que confirma a suposição de que a atuação do ZnO como aditivo de sinterização ocorre na presença de Y.

3- Mapeamento químico feito por EDS, em amostra sinterizada a 1200°C , que apresentou elevada densificação, revelou que apesar da alta

densificação, as reações químicas não se desenvolveram plenamente e a amostra é quimicamente heterogênea e multifásica. A formação da estrutura perovskita é dificultada pela complexidade da estrutura o que exige alta temperatura. Portanto, a temperatura de sinterização mais adequada, não é aquela que viabiliza a máxima densificação e sim aquela que, além de viabilizar a densificação adequada viabiliza também a formação da fase perovskita.

4- O ZnO teve influência positiva na formação das fases cristalinas, favorecendo a formação da fase BCY ortorrômbico fato este atribuído à maior homogeneização química favorecida pela presença da fase líquida. O teor de 10% atômico de ítrio, no cerato de bário, favoreceu a formação da fase BaCeO_3 com simetria cúbica como fase majoritária e o teor de 20% atômico favoreceu a formação da fase de interesse, BCY ortorrômbico, mas favoreceu também a formação da fase secundária rica em ítrio, $\text{Ce}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{O}_{1,60}$. Portanto, o teor ideal de ítrio que torna favorável a formação da fase de interesse BCY, sem favorecer a formação da fase secundária rica em ítrio, deve estar entre 10 e 20% atômico, em concordância com a literatura.

5- Amostras da composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ dopada com ZnO (BCY10Zn) apresentaram condutividades superiores às da composição $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ também dopada com ZnO (BCY20Zn). As energias de ativação das amostras da composição BCY10Zn, que se mantiveram abaixo de 0,60 eV, diminuíram com o aumento da temperatura de sinterização mostrando que houve aumento da contribuição da condução protônica. O menor valor de energia de ativação apresentado nas medidas em atmosfera ambiente, 0,42 eV, confirma a presença de condução mista, isto é, condução de íons O^{2-} e H^+ . As energias de ativação das amostras da composição BCY20Zn, em atmosfera ambiente, permaneceram praticamente constantes, com pequena tendência a aumentar com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores dessas energias de ativação, em torno de 0,60 eV, são típicos da condução por íons O^{2-} , isto é, essas amostras não foram sensíveis à umidade presente na atmosfera ambiente devido às diferentes fases presentes após sinterização, pelo fato de Y_2O_3 , nesta composição, estar em excesso. Como consequência da ausência de condução protônica, a condutividade das amostras da composição

BCY20Zn é menor que a da composição BCY10Zn quando medida em atmosfera ambiente.

6- Para a amostra da composição BCY10Zn sinterizada a 1300 °C não foram observadas diferenças significativas entre as medidas feitas em vapor de água ou em atmosfera ambiente, tanto no valor da condutividade como no da energia de ativação, mostrando que a microestrutura desenvolvida nesta temperatura de sinterização não foi favorável à incorporação do portador protônico o que é compatível com a presença minoritária da fase BCY ortorrômbica. A amostra sinterizada a 1400°C foi sensível à incorporação de mais prótons quando submetida à atmosfera de vapor de água, pois a energia de ativação da condutividade nesta condição foi menor do que em atmosfera ambiente. A amostra sinterizada a 1600°C incorporou portador H^+ mesmo em atmosfera ambiente e apresentou aumento da condutividade em atmosfera de vapor de água como também decréscimo acentuado da energia de ativação, em relação aos resultados obtidos em atmosfera ambiente, sendo que o valor da energia de ativação obtido, 0,35 eV, mostra a predominância da condução protônica.

7- A amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1300°C apresentou condutividade ligeiramente superior quando em atmosfera de vapor de água. A energia de ativação foi 0,63 eV em atmosfera de vapor de água e 0,61 eV em atmosfera ambiente. Os valores são característicos de condutividade por íons O^{2-} , indicando que não ocorreu incorporação de prótons. A amostra da composição BCY20Zn sinterizada a 1400 °C apresentou um comportamento anômalo com pequena diminuição da condutividade em atmosfera de vapor de água porém com pequena variação na energia de ativação cujo valor, 0,60 eV, é característico da condutividade por íons O^{2-} . Portanto, nesta amostra, também, não ocorreu incorporação de prótons. A amostra sinterizada 1600 °C apresentou energia de ativação de 0,64 eV e 0,59 eV quando medida na atmosfera ambiente e em atmosfera de vapor de água, respectivamente. Esta diminuição da energia de ativação e aumento da condutividade indica que ocorreu pequena incorporação de prótons, visto que a diminuição na energia

de ativação foi pequena. Portanto, nesta amostra a condutividade é mista, isto é, de íons O^{-2} e H^{+} , contudo, com predominância da condução por O^{-2} .

8- O comportamento elétrico diferenciado das amostras BCY10Zn e BCY20Zn indicam que a microestrutura foi determinante na eficiência da protonação em atmosfera de vapor de água. A amostra BCY10Zn apresenta menor quantidade da fase BCY ortorrômbica que a BCY20Zn o que deveria favorecer a condutividade protônica desta última. Entretanto, a sua protonação é dificultada pela sua microestrutura que diferentemente da BCY10Zn, apresenta uma fase rica em ítrio cuja formação é favorecida pelo ítrio, que está em excesso nessa amostra.

9- O valores de condutividade elétrica das amostras das composições BCY10Zn e BCY20Zn sinterizadas a 1600 °C com patamar de 8h, medidos em atmosfera de vapor de água, estimados para 500 °C, foram, respectivamente, $1,44 \times 10^{-2}$ e $3,1 \times 10^{-2}$ S/cm e as energias de ativação foram 0,35 e 0,59 eV, respectivamente, isto é, BCY10Zn é um condutor predominantemente protônico enquanto que BCY20Zn é predominantemente condutor de O^{-2} .

10- Em relação ao procedimento de preparação de amostras para análise da microestrutura, conclui-se que a microestrutura eutética exige cuidados especiais, pois na temperatura do ataque térmico existe grande volume de fase líquida que incorpora impurezas residuais do material de polimento na superfície polida alterando a microestrutura desta superfície e gerando falsas informações.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e no intuito de avançar mais a pesquisa em alguns pontos que despertaram interesse, são propostos como trabalhos futuros:

- Investigar o efeito do ZnO na microestrutura de pós preparados por processo químico.
- Investigar o Al como aditivo de sinterização.
- Investigar a profundidade em que ocorre a protonação e, se ela ocorre apenas no contorno de grão ou também no interior do grão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUADERO, A., FAWCETT, L., TAUB, S., WOOLLEY, R., WU, K.-T., XU, N., KILNER, J. A., and SKINNER, S. J., "Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 3925-3948, 2012.
- [2] JACOBSON, A. J., "Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2010/02/09 2009.
- [3] ORERA, A. and SLATER, P. R., "New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 675-690, 2010/02/09 2009.
- [4] FIGUEIREDO, F. M. L. and MARQUES, F. M. B., "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, vol. 2, pp. 52-72, 2013.
- [5] TARÔCO, H. A., ANDRADE, S. T. D. P., BRANT, M. C., DOMINGUES, R. Z., and MATENCIO, T., "Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)," *Química Nova*, vol. 32, pp. 1297-1305, 2009.
- [6] ORMEROD, R. M., "Solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17 – 28, 2003.
- [7] KREUER, K. D., DIPPEL, T., BAIKOV, Y. M., and MAIER, J., "Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: A single crystal analysis," *Solid State Ionics*, vol. 86-88, pp. 613-620, 1996.
- [8] GUO, Y., RAN, R., SHAO, Z., and LIU, S., "Effect of Ba nonstoichiometry on the phase structure, sintering, electrical conductivity and phase stability of Ba_{1±x}Ce_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} (0<=x<=0.20) proton conductors," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 8450-8460, 2011.
- [9] KHARTON, V. V., MARQUES, F. M. B., and ATKINSON, A., "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004.
- [10] DUNCAN, H. and LASIA, A., "Influence of the electrode nature on conductivity measurements of gadolinia-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1429-1437, 2005.
- [11] ZHANG, T. S., MA, J., HUANG, H. T., HING, P., XIA, Z. T., CHAN, S. H., and KILNER, J. A., "Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped ceria electrolytes," *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 1505-1511, 2003.

- [12] STAMBOULI, A. B. and TRAVERSA, E., "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433-455, 2002.
- [13] KINGERY, W. D., "Introduction to ceramics," 2ª edição, Nova York: John Wiley & Sons, 1976.
- [14] BARSOUM, M. W., "Fundamentals of Ceramics," *Taylor & Francis*, p. 624, 2003.
- [15] SKINNER, S. J. and KILNER, J. A., "Oxygen ion conductors," *Materials Today*, vol. 6, pp. 30-37, 2003.
- [16] GIRDAUSKAITE, E., ULLMANN, H., VASHOOK, V. V., GUTH, U., CARAMAN, G. B., BUCHER, E., and SITTE, W., "Oxygen transport properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 385-392, 2008.
- [17] BOIVIN, J. C. and MAIRESSE, G., "Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors," *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 2870-2888, 1998/10/01 1998.
- [18] YAMAMOTO, O., ARACHI, Y., SAKAI, H., TAKEDA, Y., IMANISHI, N., MIZUTANI, Y., KAWAI, M., and NAKAMURA, Y., "Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells," *Ionics*, vol. 4, pp. 403-408, 1998/09/01 1998.
- [19] GOODENOUGH, J. B., "OXIDE-ION ELECTROLYTES," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, pp. 91-128, 2003.
- [20] KRÖGER, F. A. and VINK, H. J., "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," in *Solid State Physics*. vol. Volume 3, FREDERICK, S. and DAVID, T., Eds., ed: Academic Press, 1956, pp. 307-435.
- [21] KREUER, K. D., "On the development of proton conducting materials for technological applications," *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 1-15, 1997.
- [22] IMASHUKU, S., UDA, T., NOSE, Y., and AWAKURA, Y., "Effect of isovalent cation substitution on conductivity and microstructure of sintered yttrium-doped barium zirconate," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, pp. 672-676, 2010.
- [23] NOWICK, A. S. and DU, Y., "High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures," *Solid State Ionics*, vol. 77, pp. 137-146, 1995.
- [24] KREUER, K. D., "Proton-conducting oxide," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, pp. 333-359, 2003.

- [25] ISHIHARA, T., "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells," ISBN 978-0-387-77707-8, p. 25, 2009.
- [26] FABBRI, E., PERGOLESI, D., and TRAVERSA, E., "Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4355-4369, 2010.
- [27] HE, T., KREUER, K. D., BAIKOV, Y. M., and MAIER, J., "Impedance spectroscopic study of thermodynamics and kinetics of a Gd-doped BaCeO₃ single crystal," *Solid State Ionics*, vol. 95, pp. 301-308, 1997.
- [28] WANG, S., ZHANG, L., ZHANG, L., BRINKMAN, K., and CHEN, F., "Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics," *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 194-200, 2013.
- [29] ZHAO, F., LIU, Q., WANG, S., BRINKMAN, K., and CHEN, F., "Synthesis and characterization of BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7}O_{3-δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) proton conductors," *International Journal of Hydrogen energy*, vol. 35, pp. 4258-4263, 2010.
- [30] HIBINO, T., HASHIMOTO, A., SUZUKI, M., and SANO, M., "A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO₃ with Pd-loaded FeO anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ cathode at low temperatures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A1503-A1508, 2002.
- [31] GORBOVA, E., MARAGOU, V., MEDVEDEV, D., DEMIN, A., and TSIKARAS, P., "Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃," *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 207-213, 2008.
- [32] SCHERBAN, T. and NOWICK, A. S., "Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO₃," *Solid State Ionics*, vol. 35, pp. 189-194, 1989.
- [33] BOHN, H. G. and SCHOBER, T., "Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 768-772, 2000.
- [34] LIU, J. F. and NOWICK, A. S., "The incorporation and migration of protons in Nd-doped BaCeO₃," *Solid State Ionics*, vol. 50, pp. 131-138, 1992.
- [35] ZHANG, M., XU, J., and MA, G., "Proton conduction in Ba_xCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} + 0.04ZnO at intermediate temperatures and its application in ammonia synthesis at atmospheric pressure " *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 4690-4694, 2011.
- [36] MA, G., SHIMURA, T., and IWAHARA, H., "Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}," *Solid State Ionics*, vol. 110, pp. 103-110, 1998.

- [37] WANG, D. Y., PARK, D. S., GRIFFITH, J., and NOWICK, A. S., "Oxygen-ion conductivity and defect interactions in yttria-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 2, pp. 95-105, 1981.
- [38] REICHEL, U., ARONS, R. R., and SCHILLING, W., "Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, Part 1, pp. 639-645, 1996.
- [39] TAKEUCHI, K., LOONG, C. K., RICHARDSON JR, J. W., GUAN, J., DORRIS, S. E., and BALACHANDRAN, U., "The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO_3 : their dependence on Y concentration and hydrogen doping," *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 63-77, 2000.
- [40] SUKSAMAI, W. and MMETCALFE, I. S., "Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 627-634, 2007.
- [41] AGARWAL, V. and LIU, M., "Colloidal processing of BaCeO_3 -based electrolyte films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 3239-3244, 1996.
- [42] SUBRAMANIYAN, A., TONG, J., O'HAYRE, R. P., and SAMMES, N. M., "Sintering Studies on 20 mol% Yttrium-Doped Barium Cerate," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 1800-1804, 2011.
- [43] GORBOVA, E., MARAGOU, V., MEDVEDEV, D., DEMIN, A., and TSIAKARAS, P., "Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate," *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 292-296, 2008.
- [44] SURESH, A., BASU, J., CARTER, C. B., SAMMES, N., and WILHITE, B. A., "Synthesis of cobalt-doped barium cerate-zirconate and its evaluation for hydrogen production and electrochemical characterization," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 3215 - 3227, 2010.
- [45] HIGGINS, S., KILNER, J. A., TOMPSETT, G., SAMMES, N. M., and SMIRNOVA, A., "Yttrium-Doped Barium Zirconates as Ceramic Conductors in the Intermediate Temperature Range," *J. Fuel Cell Sci. Technol* vol. 5, p. 011003, 2008.
- [46] WU, J. and AL., E. T., "Defect chemistry and transport properties of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ " *J. Mater. Res.*, vol. 19, pp. 2366-2376, 2004.
- [47] CHOI, S. M., LEE, J. H., JI, H. I., YOON, K. J., SON, J. W., KIM, B. K., JE, H. J., LEE, H. W., and 17, J. H. L., " Determination of proton transference number of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$ via electrochemical concentration cell test," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, pp. 2833-2838, 2013.
- [48] HOSKEN, C. M., "Influência do processamento cerâmico no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades elétricas do condutor

protônico BaCeO₃ dopado com ítrio," *Tese Doutorado - ppgcem - UFSCar - São Carlos, SP, Br*, 2011.

- [49] BABILO, P. and HAILE, S. M., "Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 2362-2368, 2005.
- [50] CABALLERO, A. C., FERNÁNDEZ, J. F., MOURE, C., DURÁN, P., and CHIANG, Y.-M., "Grain Growth Control and Dopant Distribution in ZnO-Doped BaTiO₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 939-944, 1998.
- [51] GORBOVA, E., MARAGOU, V., MEDVEDEV, D., DEMIN, A., and TSIKARAS, P., "Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 887-890, 2008.
- [52] COSTA, R., GRÜNBAUM, N., BERGER, M. H., DESSEMOND, L., and THOREL, A., "On the use of NiO as sintering additive for BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 891-895, 2009.
- [53] ANDRADE, T. F. e MUCCILLO, R., "Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio," *Cerâmica*, vol. 57, pp. 244-253, 2011.
- [54] ZHANG, C., ZHAO, H., XU, N., LI, X., and CHEN, N., "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-δ} synthesized via citrate-nitrate method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 2739-2746, 2009.
- [55] TAO, S. and IRVINE, J. T. S., "Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 3493-3503, 2007.
- [56] PENG, Z., GUO, R., YIN, Z., and LI, J., "Influences of ZnO on the Properties of SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} Protonic Conductor," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 1534-1538, 2008.
- [57] WANG, H., PENG, R., WU, X., HU, J., and XIA, C., "Sintering Behavior and Conductivity Study of Yttrium-Doped BaCeO₃-BaZrO₃ Solid Solutions Using ZnO Additives," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 2623-2629, 2009.
- [58] CHRISTIE, G. M. and VAN BERKEL, F. P. F., "Microstructure — ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 17-27, 1996.
- [59] GUHA, J. P. and KOLAR, D., "Phase equilibria in the system BaO-CeO₂," *Journal of materials Science*, vol. 6, pp. 1174-1177, 1971.

- [60] CALLISTER, W. D. and RETHWISCH, D. G., "Materials Science and Engineering - An Introduction - SEVENTH EDITION," 2010.
- [61] LLORCA, J. and ORERA, V. M., "Directionally solidified eutectic ceramic oxides," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 711-809, 2006.
- [62] MIZUTANI, Y., YASUDA, H., OHNAKA, I., MAEDA, N., and WAKU, Y., "Coupled growth of unidirectionally solidified Al₂O₃-YAG eutectic ceramics," *Journal of Crystal Growth*, vol. 244, pp. 384-392, 2002.
- [63] SHIMA, D. and HAILE, S. M., "The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinium-doped barium cerate," *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 443-455, 1997.
- [64] ZAKOWSKY, N., WILLIAMSON, S., and IRVINE, J. T. S., "Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 3019-3026, 2005.
- [65] OISHI, M., AKOSHIMA, S., YASHIRO, K., SATO, K., KAWADA, T., and MIZUSAKI, J., "Defect structure analysis of proton-oxide ion mixed conductor BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 1336-1343, 2010.
- [66] IQBAL, Y., MANAN, A., SAFEEN, M. K., and KHAN, A., "ZnO as Sintering Additive in Sr₂Nb₂O₇," *Journal of Physics*, vol. 241/1, p. 012029, 2010.
- [67] WANG, Y., CHESNAUD, A., BEVILLON, E., YANG, J., and DEZANNEAU, G., "Influence of ZnO additive on the properties of Y-doped BaSnO₃ proton conductor," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, pp. 1178-1183, 2011.
- [68] BI, L., FABBRI, E., SUN, Z., and TRAVERSA, E., "Sinterability, proton conductivity and chemical stability of BaZr_{0.7}In_{0.3}O_{3-δ} for solid oxide fuel cells (SOFCs)," *Solid State Ionics*, vol. 196, pp. 59-64, 2011.
- [69] SHAO, Z. and HAILE, S. M., "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells," *Nature*, vol. 431, pp. 170-173, 2004.
- [70] YAJIMA, T. and IWAHARA, H., "Studies on behavior and mobility of protons in doped perovskite-type oxides: (I) in situ measurement of hydrogen concentration in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 50, pp. 281-286, 1992.
- [71] FRADE, J. R., "Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO₃ perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction," *Solid State Ionics*, vol. 78, pp. 87-97, 1995.
- [72] KRUTH, A. and IRVINE, J. T. S., "Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites," *Solid State Ionics*, vol. 162-163, pp. 83-91, 2003.