

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

**BaCeO₃ DOPADO COM 5%MOL Y₂O₃: SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA
E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PROTÔNICA**

Huyrá Estevão de Araújo

São Carlos
2015

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

**BaCeO₃ DOPADO COM 5%MOL Y₂O₃: SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA
E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PROTÔNICA**

Huyrá Estevão de Araújo

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 Maria Pinatti Ferreira de Souza
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A663b Araújo, Huyrá Estevão de
BaCeO3 dopado com 5%Mol Y2O3 : sinterização,
microestrutura e condutividade elétrica protônica /
Huyrá Estevão de Araújo. -- São Carlos : UFSCar,
2016.
116 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Cerâmicas. 2. Sinterização. 3. Células a
combustível. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico a todas as pessoas e momentos que me serviram de apoio e inspiração ao longo da árdua e gratificante trajetória.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciado em Física pela UFSCar (2009)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Huyrá Estevão de Araujo, realizada em 18/12/2015:

Prof. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta
UFSCar

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
UEPG

Prof. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar
IPEN

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo aos meus pais, Manoel e Lourdes, pelo esforço, apoio e amor dedicados a mim pela eternidade.

À minha irmã Ayni Estevão por ser companheira e amiga durante toda a vida.

A todos os meus familiares paternos e maternos, em especial minhas duas avós: Maria e Valentina, por seguirem como exemplo de luta, conquista e superação.

À minha orientadora Dulcina pela confiança e dedicação a mim durante essa etapa e por acreditar e incentivar meu sucesso profissional.

À Mariana, hoje minha esposa, e desde sempre o meu porto seguro.

Aos meus amigos de casa e companheiros para vida inteira: Zanga, Pipoca, Dorfo, e Grilo. Aos meus novos companheiros de dia a dia, Mariana Carvalho, Roger e minha doce afilhada Teresa.

Aos meus amigos da grande família LAPCEC: Camila Hosken, Ariane Santos, Lúcia, Fábio, Raphael, Thiago, Leonardo, Edson, Daisy, Juliane e Keth. Vocês que foram grandes professores. Estendo aos companheiros e cúmplices, em especial Marcelo, Jamas e Jader.

Aos meus colegas de profissão professores e companheiro de tantas horas de viagem.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materias – PPGCEM, pelo apoio e colaboração. Ao IFSP pelo apoio institucional

A todos os professores e funcionários do DEMA, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

À CNPq, CAPES, FINEP e à Rede CCCEOS pelo suporte financeiro desta pesquisa.

E agradeço enfim, à vida.

RESUMO

O desenvolvimento de eletrólitos sólidos para Células a Combustível caracteriza um desafio para a implementação dessa tecnologia como fonte de energia. As cerâmicas de cerato de Bário dopado com Ítrio são candidatas em potencial para aplicação por apresentam excelente condutividade elétrica protônica em temperaturas intermediárias, 500~600° C. No presente trabalho, cerâmicas a base de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ foram produzidas através de pós preparados por reação em estado sólido e por rota química com reação em estado líquido através de processo citrato amorfo. As condições de sinterização foram controladas através da alteração de temperatura de patamar, tempo de patamar, taxa de aquecimento e número de etapas de sinterização. As amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios X e foi obtida a fase perovskita com a simetria dependente da temperatura de sinterização e rota de preparação dos pós. A análise de microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura em conjunto com a análise de sinterização em dilatômetro indicaram que a sinterização ocorre por fase líquida. Um modelo para a sinterização de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ foi proposto onde a substituição parcial dos átomos de Ítrio na posição do Cério favorece a formação de fase líquida em pequenas quantidades no ponto eutético da composição BaCeO_3 auxiliando a densificação e a fase seguinte da sinterização é dedicada a entrada dos átomos de Ítrio na rede retomando a fase de interesse. A eficiência dessa fase é determinante na densidade e formação de fase dos corpos cerâmicos e é favorecida pela temperatura e pela homogeneidade química dos pós. A condutividade elétrica mostrou-se mais dependente das condições de sinterização nas cerâmicas preparadas através de rota química. Dentre os corpos sinterizados e com densidade superior a 95% a maior condutividade elétrica foi observada para a menor temperatura de sinterização e maior homogeneidade química, com valores de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500°C, sendo correspondente às exigências para eletrólitos sólidos.

BaCeO₃ DOPED 5%MOL Y₂O₃ - SINTERING, MICROSTRUCTURE E ELECTRICAL PROTONIC CONDUCTIVITY

ABSTRACT

The development of solid electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells is a challenge to enabling this technology as sustainable energy resource. Ceramics based on Yttrium doped- Barium cerate are potential candidates for this application due high protonic electrical conductivity at intermediate temperatures, 500~600° C. In this present work, BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ based ceramics were prepared by solid state reaction and wet chemical route, specifically amorphous citrate process. The sintering parameters were controlled by dwell temperature, dwell time and heating rate. X ray diffraction was performed to powders, green and sintered ceramics and the perovskite phase was obtained but it was observed that lattice symmetry shows strongly dependent on dwell sintering and powders preparation route. The scanning electronic microscopy and sintering at dilatometer were performed and have shown a liquid phase sintering. A model to BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ sintering was proposed which the partial substitution of Yttrium atoms at host site of Cerium leads to a liquid phase formation at eutectic point of BaCeO₃ composition and this promotes densification. The following step is dedicated to re-incorporation of Yttrium atoms to lattice and returning to conductive phase. The success of this step is favored by higher temperatures and chemical homogeneity of powders. The electrical conductivity shows stronger dependence on sintering profile at wet chemical powder than at solid state reaction powder. Among sintered ceramics with density at least 95% than theoretical density, the higher conductivity was achieved with lower temperature sintering and better chemical homogeneity, with $\sigma=10^{-2}$ S.cm⁻¹ at 500°C in humidity atmospheres.

PUBLICAÇÕES

- Araujo, H. E., SOUZA, D. P. F.; Investigation of Sinterability of BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d} at Several Sintering Schedule Profiles. 20th International Conference on Solid State Ionics – Materials Research Society Resumo. Livro de Resumos. Keystone, Colorado – Estados Unidos, Junho, 2015

- Araujo, H. E., SOUZA, D. P. F.; Correlation between Powder Characteristic and Microstructure Development of Y-Doped BaCeO₃. Advances in Science and Technology. (90) 2014: 78-83

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Eletrólitos Sólidos para SOFC/SOEC	5
2.1.1 Dispositivos SOFC/SOEC	5
2.1.2 Eletrólitos Sólidos.....	7
2.1.3 Condutores Protônicos com Estrutura Perovskita	11
2.2 Cerato de Bário	14
2.2.1 Condutividade Elétrica do Cerato de Bário	16
2.3 Sinterização de BaCeYO ₃	18
2.3.1 Considerações gerais sobre sinterização de corpos cerâmicos.....	18
2.3.2 Processamento de BaCeYO ₃	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Síntese e Conformação dos Pós Cerâmicos.....	27
3.1.1 Preparação em fase úmida: Processo do Citrato Amorfo	27
3.1.2 Preparação em reação em estado sólido.....	28
3.2 Caracterização dos Pós Cerâmicos e dos corpos a verde.....	29
3.3 Caracterização Estrutural.....	29
3.3.1 Densidade Aparente	29
3.3.2 Difração de raios X.....	30
3.3.3 Fluorescência de raios X.....	31
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
3.4 Caracterização Elétrica	31

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Síntese e caracterização dos pós cerâmicos	35
4.1.1 Processo Citrato Amorfo.....	35
4.1.2 Mistura de Óxidos.....	43
4.1.3 Considerações Finais sobre a Síntese e Caracterização dos Pós Cerâmicos	45
4.2 Sinterização Corpos Cerâmicos	48
4.2.1 Sinterização Convencional dos pós preparados por Processo Citrato	49
4.2.2 Sinterização Convencional dos pós preparados por Mistura de Óxidos..	60
4.2.2 Considerações finais sobre a influência da temperatura e da rota de preparação dos pós cerâmicos na sinterização.....	73
4.2.3 Modelo proposto para a evolução da sinterização de BCY para ambas as rotas de processamento de pó cerâmico.....	79
4.2.4 Relação da microestrutura com a temperatura de sinterização.....	80
4.2.5 Efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento na densidade e no desenvolvimento da microestrutura.....	86
4.3 Caracterização Elétrica.....	93
4.3.1 Efeito da Temperatura de Sinterização	94
4.3.2 Influência do tempo e taxa de sinterização na condutividade de amostras preparadas por mistura de óxidos	102
4.3.3 Considerações finais sobre o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas	103
5 CONCLUSÕES	107
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Relação de Tipos de Células a Combustível com os respectivos rendimentos, combustíveis e temperatura de operação;	6
Tabela 3.1 Massas de reagentes utilizadas para preparação de 15g de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$	28
Tabela 3.2 Massas de reagentes utilizadas para preparação de 15g de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$	29
Tabela 4.1 Valores de densidade a verde dos corpos cerâmicos para ambas as rotas de processamento.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Número de resultados obtidos na rede de pesquisa Scopus para as palavras chave relacionadas a eletrólitos sólidos.	1
Figura 2.1 Esquematização de células a combustível com eletrólitos condutores de íons H^+ (à direita) e eletrólitos condutores de íons O^{2-} . Adaptado de [26]....	5
Figura 2.2 Gráficos de Arrhenius comparativo entre as condutividades para diversos materiais candidatos a eletrólitos sólidos. (a) Condutores de íons oxigênio, Adaptado de [11], (b) Condutores protônicos. Adaptado de [30]	8
Figura 2.3 Ilustração da relação entre condutividade a 500°C e estabilidade para materiais candidatos a eletrólitos sólidos. Adaptado de [12].....	10
Figura 2.4 Estrutura perovskita onde o sítio B é ocupado pelo cátion menor, em cinza na figura, o sítio A e o sítio O são ocupados pelo maior cátion e pelo oxigênio, em vermelho e azul respectivamente.	12
Figura 2.5 Relação entre os tamanhos dos cátions A e B e as possíveis simetrias do tipo ABO_3 [37]	12
Figura 2.6 (a) Representação da sinterização em fase líquida. (b) Representação da sinterização em fase sólida.	19
Figura 2.7 (a) Mecanismos de sinterização que levam a crescimento de grão. (b) Mecanismos de sinterização que levam a densificação. (c) Formação da região de pescoço[59].....	21
Figura 2.8 Representação da aproximação entre partículas no processo onde há eliminação de matéria da região de contorno de grão[59].	21
Figura 2.9 Representação das etapas da sinterização auxiliada por fase líquida. Adaptado de[62].....	23
Figura 3.1 Ilustração da montagem experimental utilizada para a caracterização elétrica em atmosferas úmidas. 1-agitador magnético, 2-kitassato com água a 80°C, 3- cilindro de gás Argônio para o fluxo do vapor, 4 – Forno com entrada e saída de gás, 5- controle de temperatura da água, 6- kitassato para verificação de saída do fluxo de ar.....	32
Figura 4.1 Resultados de fluorescência de raios X do pó precursor do processo citrato amorfo com as porcentagens dos elementos de Bário, Cério e Ítrio.	35

Figura 4.2 Difratoograma do pó precursor do pó citrato e o padrão de difração de Nitrato de Bário.....	36
Figura 4.3 Resultados de perda de massa ao fogo em função do tempo de calcinação (2, 6, 12 e 24 horas da esquerda para a direita).....	38
Figura 4.4 Resultados de fluorescência de raios X do pó precursor do processo citrato amorfo com as porcentagens dos óxidos de Bário, Cério e Ítrio em função do tempo de calcinação.....	38
Figura 4.5 Análise termogravimétrica (ATG) do pó precursor do processo citrato amorfo[75].	39
Figura 4.6 Difratoogramas dos pós calcinados a 1100° C por x horas de 1.5 a. 10 horas.....	40
Figura 4.7 Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas por 1.5 e por 10 horas com comparação a fases ricas em Bário e Ítrio.	41
Figura 4.8 Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas por 1.5 e por 10 horas com comparação as simetrias tetragonal, romboédrica, cúbica e ortorrômbica da perovskita BaCeO ₃	42
Figura 4.9 Resultados de fluorescência de raios X do pó resultante do processo mistura de óxidos as porcentagens dos óxidos de Bário, Cério e Ítrio.	44
Figura 4.11 Difratoogramas de raios X do pó preparado por mistura de óxidos com fases cristalinas de ricas em Bário.	45
Figura 4.12 Difratoogramas de raios X das várias etapas relacionadas a preparação dos pós por processo citrato amorfo.	47
Figura 4.13 Difratoogramas de raios X dos pós cerâmicos preparados por ambas as rotas de processamento.	48
Figura 4.14 Valores de Densidade em função da temperatura de sinterização por 10h de patamar.	50
Figura 4.15 Curva de retração linear em função do tempo para os pós preparados por processo do citrato amorfo.	51
Figura 4.16 Curva de retração linear para a rota do processo do citrato amorfo durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).	52

Figura 4.17 Derivada das curvas de retração linear do processo do citrato amorfo.....	52
Figura 4.18 Difrátogramas das amostras preparadas pelo processo citrato sinterizadas em diversas temperaturas com o patamar de 10 horas em comparação com o padrão BCY.	53
Figura 4.19 Difrátograma da amostra sinterizada a 1550° C por 10h e a comparação as fases cristalinas de BCY, óxido de Cério e óxido de Cério dopado com Ítrio.	54
Figura 4.20 Difrátogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões de difração de óxido e hidróxido de Bário.	55
Figura 4.21 Difrátogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões de fases ricas em Bário.....	56
Figura 4.22 Difrátogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões de fases ricas em Ítrio.	56
Figura 4.24 Difrátogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C, 1350° e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias da fase perovskita BaCeO ₃	58
Figura 4.25 Difrátogramas da figura 4.24 ampliados na região entre 28° e 30°.	58
Figura 4.26 Difrátogramas das amostras sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10h e comparados as simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO ₃ e com BCY.....	59
Figura 4.27 Valores de densidade dos corpos cerâmicos sinterizados em diversas temperaturas por 10 horas.....	61
Figura 4.28 Derivada da curva mostrada na figura 4.28	62
Figura 4.29 Curva de retração linear em função do tempo para amostra preparada pelo método de mistura de óxidos.	62

Figura 4.30 Curva de retração linear para a rota do processo de mistura de óxidos durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).	63
Figura 4.31 Difrátogramas das amostras preparadas por processo de mistura de óxidos sinterizadas em diversas temperaturas com o patamar de 10 horas em comparação com o padrão BCY.....	64
Figura 4.32 Difrátograma da amostra sinterizada a 1550°C a 10 horas e a comparação com fases cristalinas ricas em Cério.....	65
Figura 4.33 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e comparadas com os padrões de hidróxido e óxido de Bário.	66
Figura 4.34 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e comparadas com os padrões de fases cristalinas ricas em Bário.	67
Figura 4.36 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10 horas e comparadas aos padrões de fases de BCY, óxido de Ítrio e óxido de Cério dopado com Ítrio....	69
Figura 4.37 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias da fase perovskita BaCeO ₃	70
Figura 4.38 Difrátogramas da figura 4.37 ampliados na região entre 28 e 30°. 71	
Figura 4.39 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias cúbica e ortorrômbica da fase perovskita BaCeO ₃ e com a fase BCY	71
Figura 4.40 Resultados de fluorescência de raios X para os pós cerâmicos e as respectivas amostras sinterizadas a 1550°C por 10 horas.....	75
Figura 4.41 Difrátogramas dos pós cerâmicos preparados por processo citrato amorfo, após a primeira e segunda calcinação, e pelo processo de mistura de óxidos comparadas as simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO ₃ e BCY.	75

Figura 4.42 Difractogramas das amostras preparadas por processo citrato e sinterizadas a 1250°C, 1350°C, 1550°C por 10 horas e do respectivo pó cerâmico em comparação às simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO ₃ e de BCY. ...	76
Figura 4.43 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1250°C, 1350°C, 1550°C por 10 horas e do respectivo pó cerâmico em comparação às simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO ₃ e de BCY. ...	76
Figura 4.44 Curva de retração linear para ambas as rotas de processamento dos pós durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).....	78
Figura 4.45 Valores de densidades em função da temperatura para amostras preparadas por ambas as rotas de processamento.	78
Figura 4.46 Micrografias de superfície de fratura dos corpos cerâmicos preparados por processo do citrato amorfo.	81
Figura 4.47 Micrografias de superfície de fratura dos corpos cerâmicos preparados por processo de mistura de óxidos	82
Figura 4.48 Micrografias de superfície de fratura da amostra preparada por mistura de óxidos e sinterizada a 1350°C por 10h com os detectores de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita).	83
Figura 4.49 Micrografias de superfície de fratura da amostra preparada por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1350°C por 10h	84
Figura 4.50 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras preparada por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C e 1550°C por 10h.	85
Figura 4.51 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente amostra preparada por processo citrato amorfo e sinterizada a 1550°C por 10h com os detectores de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita).....	85
Figura 4.52 Valores de densidade para corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos e sinterizados em diversas temperaturas e tempos de patamar.....	87
Figura 4.53 Micrografias de superfície de fratura e superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento sinterizadas a 1550°C por 1 e 10 horas.	89

Figura 4.54 Micrografias de superfície de fratura e superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento sinterizadas a 1550°C por 1 hora e submetidas a alta taxa de aquecimento. ..	90
Figura 4.55 Valores de densidade dos corpos cerâmicos preparados por ambas as rotas de processamento (M.O. = Mistura de Óxidos e P. Citr. = Processo Citrato) e sinterizados a 1550°C por 1 hora sendo submetidos a taxa de aquecimento regular e taxa de aquecimento rápida.....	91
Figura 4.56 Micrografias de superfície de fratura de amostras submetidas a aquecimento rápido, resfriamento rápido e um patamar de 20min a 1550°C... ..	92
Figura 4.57 Espectros de impedância obtidos a 164°C para amostras preparadas por processo citrato e sinterizadas a 1450°C, 1550°C e 1600°C por 10 horas. ..	94
Figura 4.58 Espectros de impedância obtidos a 164°C para amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1450°C, 1550°C e 1600°C por 10 horas.	95
4.59 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por processo citrato para diversas temperaturas de sinterização.	96
Figura 4.60 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por mistura de óxidos para diversas temperaturas de sinterização.	96
Figura 4.61 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C por 10h.	97
Figura 4.62 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de grão de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.	98
Figura 4.63 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de grão de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas. ..	98
Figura 4.64 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.	99

Figura 4.65 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas.	100
Figura 4.66 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica total de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.	101
Figura 4.67 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica total de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas.	101
Figura 4.68 Curva de Arrhenius para amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1550°C por 1 e 10 horas, com variação na taxa de aquecimento.	102
Figura 4.69 Valores de condutividade elétrica total para amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas em diversas condições	104
Figura 4.70 Ilustração da faixa de variação de valores de condutividade para o processo citrato (sombreado em azul) e para o processo de mistura de óxidos (sombreado em vermelho).	104
Figura 4.71 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C e 1550°C por 10h.	106

1 INTRODUÇÃO

A produção e consumo de energia elétrica constituem, atualmente, um dos problemas em destaque da sociedade em escala mundial. A crescente demanda por energia e os problemas relacionados a emissão de poluentes observados em algumas fontes de energia a base de derivados do petróleo lideram a motivação pela busca de fontes alternativas de energia[1]–[3]. Dentre os diversos tipos de fontes de energia consideradas como sustentáveis, por apresentar baixa taxa de emissão de poluentes e por utilizar combustíveis renováveis, destacam-se aquelas que obtêm energia a partir de processos eletroquímicos, como é o caso das células a combustível. Uma vantagem desse dispositivo é a possibilidade de utilização do hidrogênio e hidrocarbonetos como combustíveis [4]. A figura 1 mostra a evolução da pesquisa no tema, nos últimos vinte anos, a partir da ilustração dos números de citações encontradas com as palavras chave listadas na base de dados Scopus (Elsevier). A queda observada a partir de 2010 pode ser relacionada a crise econômica vivida em 2008 e a redução de recursos destinados a pesquisa tem seu reflexo a partir de dois anos seguintes.

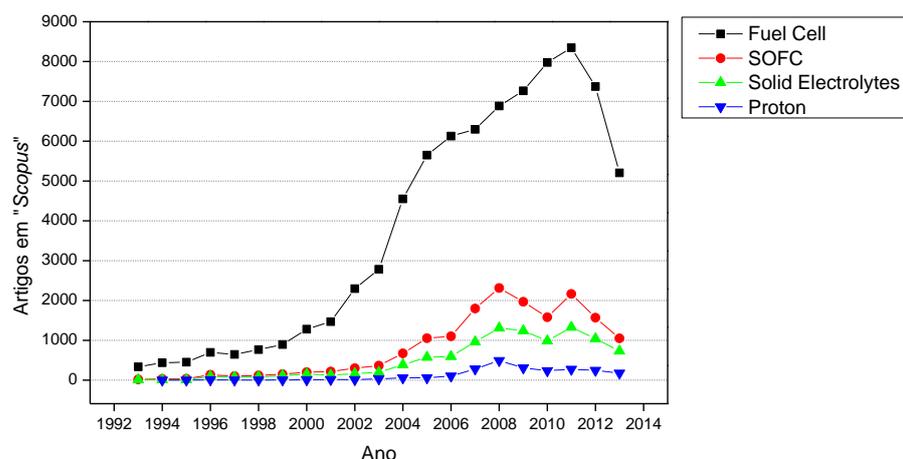


Figura 1 Número de resultados obtidos na rede de pesquisa Scopus para as palavras chave relacionadas a eletrólitos sólidos.

Dentre os diversos tipos de células a combustível, diferenciadas pela temperatura de operação, destacam-se as que utilizam óxido sólido como eletrólito (CEOS). A alta temperatura de operação das CEOS possibilita a reforma de hidrocarbonetos no interior do dispositivo levando a altos valores de eficiência quando comparado a outras fontes de energia. Atualmente, a viabilidade das CEOS como fonte de energia depende principalmente da redução na temperatura de operação para a faixa de 500~700 °C reduzindo assim o custo de implementação do dispositivo em função dos componentes da célula, durabilidade e startup [5]. As opções para promover essa redução entornam principalmente a redução da perda ôhmica dos eletrólitos sólidos, através da produção de eletrólitos com pequena espessura ou desenvolvimento de materiais com maior condutividade elétrica[2,6–10]. Em função dessa problemática, é crescente o número de trabalhos encontrados na literatura dedicados ao estudo e desenvolvimento de materiais para eletrólitos sólidos.

O material mais amplamente utilizado como eletrólito sólido para CEOS é a Zircônia Estabilizada com Ítrio (ZEI) mas sua baixa condutividade em temperaturas intermediárias exige que a operação de células com ZEI seja próxima de 1000°C. Dentre as alternativas investigadas, destacam-se os eletrólitos sólidos que apresentam condução elétrica a base de prótons, condutores protônicos[10–12]. Atualmente, um dos principais materiais propostos são óxidos com estrutura perovskita a base de ceratos e zirconatos que apresentam alta condutividade elétrica protônica a cerca de 500°C. Diversos trabalhos ilustram a procura por melhoria de estabilidade e da condutividade elétrica dos condutores protônicos [13–16].

Muitos trabalhos dedicam-se à melhoria das propriedades elétricas do eletrólito sólido protônico. Contudo, ainda é escassa e confusa a investigação sobre o desenvolvimento cerâmico desses materiais em relação à sinterização, evolução da microestrutura e formação de interfaces[17–23]. Nesse trabalho, a dedicação ao entendimento da sinterização do BaCeYO_3 foi conduzida por duas abordagens: controlar o

processo de sinterização em fase líquida ou no estado sólido; correlacionar o caminho de sinterização e a evolução da microestrutura com a condutividade elétrica e a formação de interfaces.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrólitos Sólidos para SOFC/SOEC

2.1.1 Dispositivos SOFC/SOEC

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de gerar energia elétrica a partir da energia potencial química e processos de oxidação e redução dos combustíveis. Dessa forma, uma célula a combustível possui três componentes principais: cátodo e ânodo onde ocorrem as reações de oxidação e redução do combustível; e o eletrólito que é responsável pelo transporte de espécies iônicas. Como potenciais dispositivos de geração de energia, as células a combustível tem como vantagens: (1) a baixa emissão de poluentes, (2) utilização de combustíveis a base de hidrogênio, (3) alta eficiência, (4) as altas temperaturas de operação, 600~1000°C, possibilitam a flexibilidade em relação ao combustível devido a possibilidade de reforma dos hidrocarbonetos para geração de hidrogênio[2,4,24, 25]. A figura 6 esquematiza o funcionamento de uma célula a combustível com duas configurações e dois portadores de carga distintos: à esquerda ocorre a redução do oxigênio no cátodo com transporte do íon oxigênio através do eletrólito sólido caracterizando uma condutividade elétrica relacionada aos íons de oxigênio; e à direita ocorre a redução do hidrogênio no cátodo após o transporte de íons H^+ através do eletrólito sólido denominado como protônico, onde a condutividade elétrica deve-se a mobilidade de portadores de carga positiva .

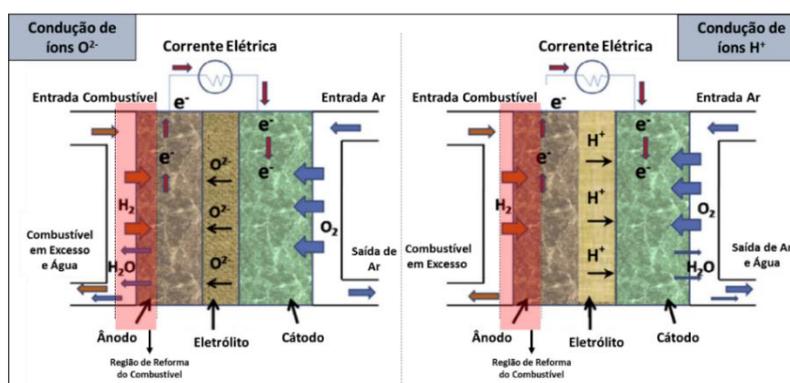


Figura 2.1 Esquematização de células a combustível com eletrólitos condutores de íons H^+ (à direita) e eletrólitos condutores de íons O^{2-} . Adaptado de [26]

Existem diversos tipos de células a combustível que são classificadas principalmente em função da sua temperatura de operação e tipo de eletrólito. A tabela 1 mostra alguns desses tipos com respectivas características. Dentre os tipos relacionados, a célula que utiliza eletrólito a base de óxido sólido apresenta maior eficiência. Em contrapartida, o atual estado da arte da CCEOS apresenta maior temperatura de operação, relatada como 800-1000C, o que acarreta maior custo associado à tecnologia devido à degradação dos componentes e à energia despendida ao iniciar a operação e dessa forma sua eficiência e viabilidade dependem da redução da temperatura[2,16,26,27]. Dessa forma, a CCEOS diferencia-se de dispositivos geradores de energia com eficiência limitada pelo Ciclo de Carnot pois tem seu desempenho otimizado pela redução da temperatura. Por outro lado, as altas temperaturas de operação, ao menos ~500°C, associadas a manutenção do eletrólito no estado sólido, são vantajosas pois adicionam flexibilidade em relação ao combustível utilizado, visto que a reforma de hidrocarbonetos pode ser realizada internamente.

Tabela 2.1 Relação de Tipos de Células a Combustível com os respectivos rendimentos, combustíveis e temperatura de operação;

TIPO	ELETROLITO	Combustível Utilizado	EFICIÊNCIA (%)	~ Temp. de Operação
AFC	Hidróxido de Potássio	H ₂	45 – 65	80°C
PAFC	Ácido Fosfórico	H ₂	40 – 50	200°C
PEMFC	Ácido Sulfônico em Polímero	H ₂	35 – 55	80°C
MCFC	Mistura de Carbonato de Lítio e Potássio	Gás Natural, Gás de Síntese	50 – 65	700°C
CCEOS	Zircônia Estabilizada com Ítria	H ₂	50 – 65	900°C

A eficiência de uma célula CEEOS depende principalmente do desempenho do eletrólito e a temperatura de operação é delimitada pela

condutividade iônica do eletrólito sólido e dessa forma a redução da perda ôhmica no eletrólito é um desafio da implementação dessa tecnologia. Conforme publicado por Wachsmann[27] em uma revisão detalhada sobre os caminhos para redução da temperatura de operação, a primeira alternativa é o desenvolvimento de eletrólitos finos com espessura inferior a 1 micrometro para a operação em $\sim 500^{\circ}\text{C}$ com uma densidade de potência de $2\text{W}/\text{cm}^2$, contudo a preparação de materiais cerâmicos com essa espessura ainda requer altos custos para produção em larga escala. A segunda alternativa para redução da resistência do eletrólito é o desenvolvimento de materiais com maior condutividade elétrica, da ordem de $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em temperaturas intermediárias ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) e este ponto vêm sendo explorado crescentemente na literatura.

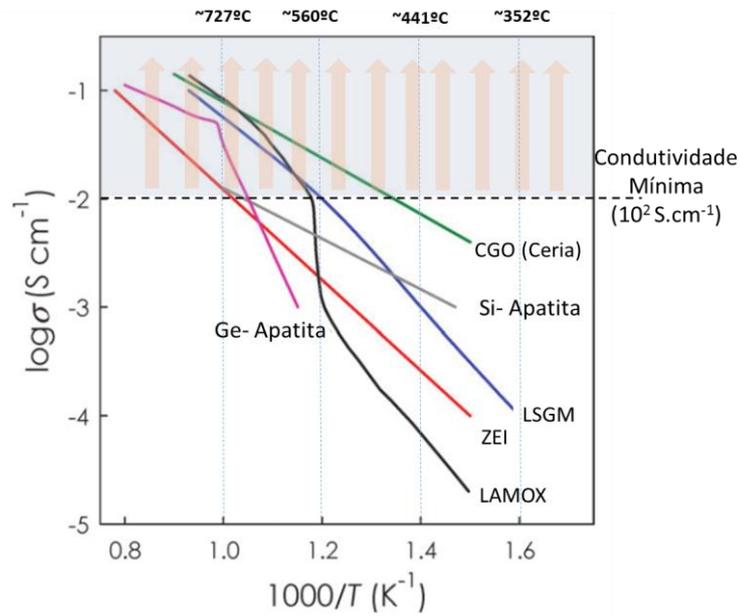
Adicionalmente, materiais candidatos a eletrólitos sólidos em CCEOS também podem ser utilizados como membranas condutoras em dispositivos de eletrólise da água. O processo inverso ao descrito no funcionamento da célula a combustível em com eletrólito sólido é obtido quando a célula é submetida à uma diferença de potencial externa levando a produção de oxigênio e de hidrogênio[28,29].

2.1.2 Eletrólitos Sólidos

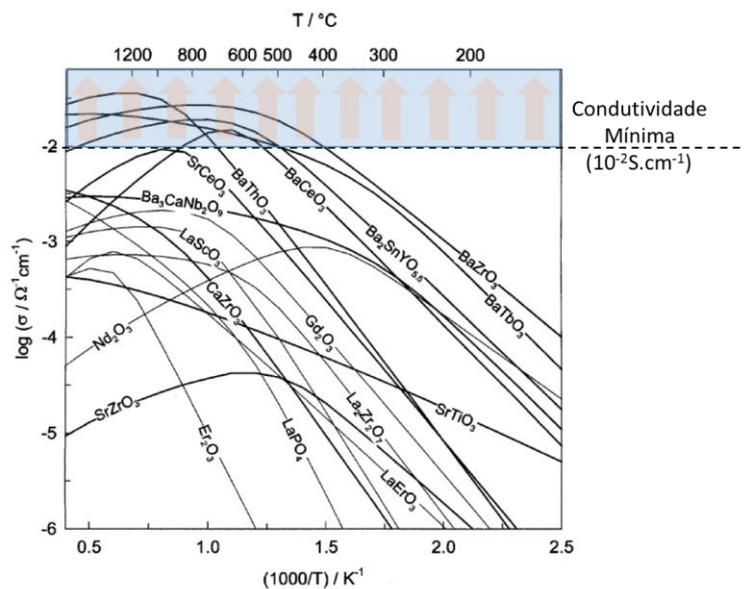
Eletrólitos sólidos para CCEOS devem prioritariamente obedecer aos seguintes pré-requisitos: i) alta condutividade iônica, seja por íons O^{2-} ou H^{+} ; ii) ausência de condutividade eletrônica; iii) estabilidade química ao ar e atmosferas de oxigênio; iii) resistência mecânica. Adicionalmente, a viabilidade da tecnologia requer baixo custo das matérias primas e rotas de processamento e dessa forma existem ainda diversos desafios associados ao desenvolvimento desses materiais[26].

O material mais comumente utilizado para essas aplicações é atualmente a Zircônia estabilizada na fase cúbica com Ítria que apresenta condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} - $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a cerca de $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Dentre diversas empresas produtoras de CCEOS atualmente, os eletrólitos a base de ZEI aparecem na maioria dos modelos[26]. Além da condutividade elétrica, os

eletrólitos de ZEI apresentam outros requisitos inerentes a essa função: ausência de condutividade eletrônica, estabilidade química em ambientes oxidantes, resistência mecânica[10–12].



(a)



(b)

Figura 2.2 Gráficos de Arrhenius comparativo entre as condutividades para diversos materiais candidatos a eletrólitos sólidos. (a) Condutores de íons oxigênio, Adaptado de [11], (b) Condutores protônicos. Adaptado de [30]

A baixa condutividade elétrica desse material nas temperaturas desejadas, 500~600 °C, tem guiado a busca por materiais alternativos como eletrólitos a base de céria, bismuto, perovskita condutoras de íons oxigênio, perovskita condutoras de prótons, pirocloros, silicatos e materiais compósitos. A figura 2 compara as condutividades elétricas, em função da temperatura, para alguns materiais candidatos a eletrólitos sólidos onde óxidos a base de Céria dopada com Gadolínio (CGO), $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOXY), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LGSM), apresentam condutividades maiores que ZEI, figura 2(a). Na figura 2(b), outros materiais também apresentam condutividade superiores a ZEI na faixa de 500~600°C, onde é possível destacar materiais a base de ceratos e zirconatos que apresentam condutividade elétrica na ordem de 10^{-2} - 10^{-1} S.cm⁻¹ através de condução protônica em atmosferas úmidas.

Os eletrólitos a base de céria apresentam alta condutividade elétrica em temperaturas intermediárias e quando dopados com elementos trivalentes mostram mecanismo de condução similar ao observado em eletrólitos de ZEI, onde as vacâncias criadas pela dopagem são as responsáveis pela condução elétrica de O²⁻. Embora apresente boa condutividade elétrica em temperaturas intermediárias, superior a ZEI, os eletrólitos de céria sofrem redução em atmosferas com baixas pressões de oxigênio, atmosfera na região do anodo, dando origem a condução eletrônica e prejudicando com isso o desempenho da célula[7,10]. Materiais a base de bismuto também apresentam altos valores de condutividade nas temperaturas desejadas, contudo a estabilidade desses materiais nas condições de operação ainda caracteriza um obstáculo à sua utilização[31], [32]. No mesmo caminho, eletrólitos a base de LAMOXY apresentam valores de condutividade compatíveis com as exigências para operação da célula em temperaturas intermediárias, contudo a estabilidade desses materiais nas condições de operação permanece como um desafio para o aplicação desses materiais[11,33].

Os óxidos com estrutura de perovskita ABO_3 apresentam estruturas complexas e as propriedades desses materiais são fortemente dependentes da estequiometria em função do papel desempenhado pelos defeitos na determinação de propriedades. Óxidos com essa estrutura foram primeiramente

relacionados como condutores de íons oxigênio como por exemplo os óxidos a base de galato de lantânio onde a dopagem dos sítios A e B com substituição dos cátions pode levar à criação de vacâncias de oxigênio que funcionam como portadores de íons O^{2-} , contudo a obtenção da fase cristalina condutora sem a formação de fases secundárias caracteriza a principal restrição à utilização desse material como sumarizado por Mahato e colaboradores[26]. Em contrapartida, outra classe de condutores com estrutura perovskita se diferenciam pelo portador de carga: as vacâncias criadas pela substituição do cátion B^{4+} por elementos dopantes trivalentes, em presença de atmosferas ricas em H_2 ou vapor d'água se tornam condutores protônicos como observado primeiramente por Iwhara [34] na década de 80. Nesse contexto, os materiais com condutividade iônica através de prótons são genericamente chamados de condutores protônicos e apresentam potencial para desempenhar a função de eletrólito sólido em células a combustível. Além desses materiais existem outras alternativas como condutores a base de silicatos, apatitas, pirocloros, ácido sólido e compósitos. Embora a literatura reporte diversos materiais candidatos a eletrólitos sólidos para CCEOS a seleção de um material requer a ponderação entre condutividade e estabilidade como ilustrado na figura 8, adaptada de uma revisão sistemática da literatura sobre eletrólitos sólidos, publicada por Marques e Figueiredo[12].

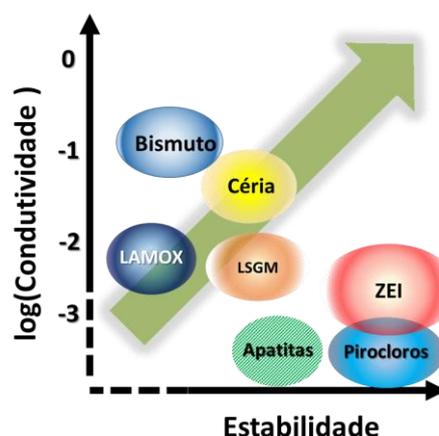


Figura 2.3 Ilustração da relação entre condutividade a 500°C e estabilidade para materiais candidatos a eletrólitos sólidos. Adaptado de [12].

A seleção de um material apresenta o desafio de ponderar a condutividade e a estabilidade dos materiais existentes, como mostrado na figura 3 onde o diagrama ilustra o estado atual do desenvolvimento de eletrólitos contrapondo o alcance de altas condutividades e estabilidade.

É válido lembrar que a motivação a investigação e desenvolvimento de materiais com maiores condutividades iônicas e estáveis reside na redução de custos para a implementação da tecnologia e também para a contribuição no entendimento de materiais cerâmicos e suas propriedades associadas.

2.1.3 Condutores Protônicos com Estrutura Perovskita

A condutividade elétrica em óxidos com estrutura fluorita a base de céria e zircônia foi investigada por décadas como principal opção para eletrólitos sólidos, contudo os aspectos citados na seção anterior ainda restringem a aplicação desses materiais e consolidação da tecnologia. Em contrapartida, desde os primeiros trabalhos de Iwahara[34] em condutores protônicos na década de 80, esses materiais tornaram-se potenciais candidatos a eletrólito sólido em função das espécies com alta mobilidade em temperaturas intermediárias. As principais vantagens são a redução de temperatura de operação com as respectivas melhorias relacionadas na seção anterior, e além disso nesse tipo de célula a água é formada no cátodo e isso significa que no ânodo o combustível permanece puro e não necessita de recirculação[35,36].

A figura 4 mostra a estrutura perovskita do tipo ABO_3 e nos casos onde o cátion B^{4+} é substituído por dopantes trivalentes a estrutura pode ser representada por $AB_{1-x}M_xO$. O maior cátion, o A^{2+} , fica localizado nos vértices da estrutura e possui número de coordenação igual a doze enquanto o cátion B^{4+} possui coordenação octaédrica sendo circundado por seis átomos de oxigênio e localiza-se cavidade central. Essa estrutura pode ser um sistema cúbico, contudo a depender dos raios iônicos dos cátions, podendo também apresentar estrutura ortorrômbica devido a distorção. A equação 2.1 mostra o fator de tolerância o qual é relacionado com o grau de distorção e para que se mantenha a estrutura perovskita o valor de fator deve estar compreendido dentro do

intervalo: $0.8 < t < 1.1$. A figura 2.5 mostra a relação entre os raios iônicos de diversos elementos e as possíveis estruturas cristalinas resultantes com diversos níveis de distorção da rede cúbica.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

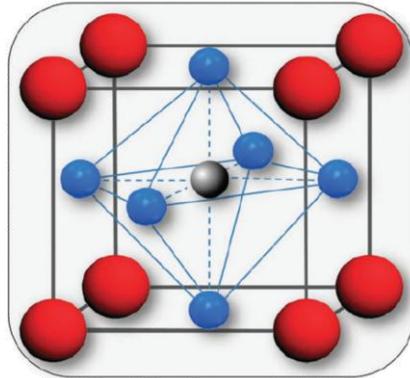


Figura 2.4 Estrutura perovskita onde o sítio B é ocupado pelo cátion menor, em cinza na figura, o sítio A e o sítio O são ocupados pelo maior cátion e pelo oxigênio, em vermelho e azul respectivamente.

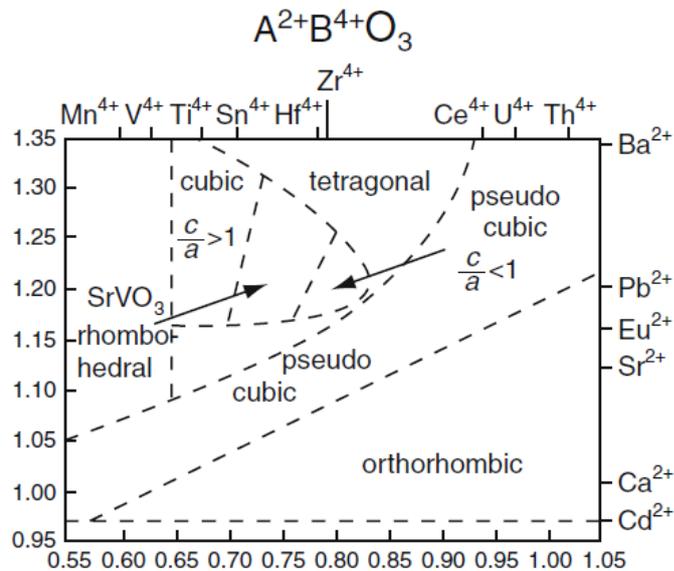


Figura 2.5 Relação entre os tamanhos dos cátions A e B e as possíveis simetrias do tipo ABO_3 [37]

A estrutura perovskita é caracterizada pela formação da fase somente em altas temperaturas em função da complexidade e do equilíbrio termodinâmico e conseqüentemente a obtenção de óxidos requer longos tempos e altas temperaturas de calcinação[23,37]. Em função do exposto, os pós cerâmicos preparados possuem tipicamente baixa área superficial e mesmo nos casos onde o processamento ocorre por processos de síntese em fase líquida, ainda é observada dificuldade para obtenção de pós finos. Com a proposta de maior homogeneidade química e menor tamanho de partícula dos pós cerâmicos com o intuito de aumentar a sinterabilidade e a homogeneidade da microestrutura, há um desafio associado ao balanço entre as altas temperaturas de calcinação, necessária para a obtenção da fase, e a obtenção de pós finos. Além disso, Knight e Bonanos[38,39], através de difração de nêutrons em alta resolução, demonstraram a possibilidade de formação de diferentes simetrias em função da reversão dos eixos *abc* na estrutura ortorrômbica, transição entre estrutura tetragonal e ortorrômbica, rotação do octaedro BO_6 na estrutura ABO_3 e ambigüidade de posições para alocação das vacâncias de oxigênio em função da incorporação do dopante e das condições da etapa de formação da fase.

Dentre os diversos tipos de condutores com estrutura perovskita, o critério de seleção segue o proposto na seção anterior, com a busca de um equilíbrio entre estabilidade e condutividade. Os principais materiais relatados na literatura são ceratos e zirconatos com destaque para cerato de bário ($BaCeO_3$) e zirconato de bário ($BaZrO_3$), cerato ($SrCeO_3$) e zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$). Ceratos e zirconatos de Bário apresentam as maiores condutividades em relação ao Estrôncio e adicionalmente os contornos de grão dos zirconatos são mais resistivos. Por outro lado, a estabilidade química em atmosferas ricas em água e CO_2 dos ceratos é consideravelmente inferior à observada para zirconatos e isso pode ser atribuído a diferença de basicidade entre os elementos A e B da estrutura ABO_3 . Embora apresentem menor estabilidade do que os zirconatos, os ceratos tem atraído atenção em função da sua alta sinterabilidade quando comparado aos zirconatos que requerem altas temperaturas de sinterização ($\sim 1600^\circ C$) aumentando os custos de processamento do material e reduzindo as

possibilidades de co-sinterização com os eletrodos[15,16,30]. Esses óxidos são normalmente dopados com um ou mais elementos trivalentes para a criação de vacâncias através de substituição na rede e comumente também utilizados aditivos de sinterização[40–43]. A escolha dos dopantes passa pela minimização da distorção criada na rede cristalina e por sua ação na sinterabilidade do corpo cerâmico e a utilização de codopantes pode auxiliar no controle da rede cristalina ou ainda auxiliar a sinterização. A literatura é esclarecedora em função do tipo e concentração do dopante, mas não sobre sua ação na sinterização e a combinação de dopantes também não foi sistematicamente investigada.

Em comparação ao nível de investigação sobre eletrólitos condutores de oxigênio, o desenvolvimento de condutores protônicos a base de óxidos estrutura perovskita ainda mostra inúmeros desafios relacionados à composição ideal para o aumento de condutividade e estabilidade química nas atmosferas de operação da célula, além da falta de entendimento sobre a sinterização, criação e propriedades de interfaces[11,12,14,26,44].

2.2 Cerato de Bário

O controle de defeitos pontuais é a chave do desenvolvimento de condutores protônicos e a melhoria das propriedades elétricas desses materiais depende da mobilidade, concentração e comportamento das vacâncias de oxigênio[30,45,46]. Embora as vacâncias possam ser criadas intrinsecamente, em um processo favorecido pelo aumento de temperatura, a adição de um dopante trivalente também leva à criação de vacâncias extrinsecamente como mostra a equação 4.2 onde o átomo de gadolínio substitui o átomo de cério da rede e esse método permite o controle e aumento da concentração de defeitos.



A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura são relacionados com a dopagem com substituição do sítio B por elementos trivalentes. A escolha

da melhor dopante busca primeiramente proximidade de raios iônicos. Assim como observado na dopagem de óxido de cério para condutores de íons oxigênio, os elementos de terras raras e o Ítrio são os principais candidatos como dopantes por possuírem raios iônicos próximos ao do cério ($Y^{3+}=0,900$ A; $Gd^{3+}=0,938$ A; $Sm^{3+}=0,958$ A; $Ce^{4+}=0,870$ A) oferecerem menor distorção na rede e dessa forma reduzem o desvio da simetria cúbica em função da dopagem[38], [39]. Amsif e colaboradores[41,47] investigaram a dependência do dopante com as propriedades elétricas e microestruturais dos ceratos de Bário e encontraram a maior condutividade para a dopagem com 10% Mol -Gadolíneo sem que relações da microestrutura pudessem ser apontadas. Em contrapartida, Gu[40] e colaboradores encontraram maior condutividade para o cerato de Bário com 15% Mol – Ítrio quando comparados a dopagem com Gd e Yb, contudo as condições de processamento e teor do dopante entre os trabalhos são amplamente distintas o que a comparação conclusiva.

A distorção da rede com a substituição do dopante na posição do Ce^{4+} aumenta a energia potencial associada ao *stress* na rede. A subsequente redução de simetria prejudica a condução elétrica, incorporação de água e estabilidade química em função da alteração na dinâmica dos defeitos cristalinos, como descrito por Kreuer[30,46]. Adicionalmente, Haile[48] apontou a possibilidade de substituição do dopante na posição do Bário em função da alteração de estequiometria. Esse comportamento pode ser associado a redução volatilização do Bário, redução da energia associada a distorções na rede ou ainda à redução do limite de solubilidade do dopante com a redução da simetria da rede.

A determinação do teor de dopante segue o compromisso de manter-se abaixo do limite de solubilidade para a formação de solução sólida e de criar maior número de vacâncias e portadores de carga. Contudo, o aumento da concentração de dopante pode levar a associação de defeitos e formação de agregados com respectivo aumento da energia de ativação e redução da mobilidade de caminho médio livre para os portadores de carga. Adicionalmente, a formação desses agregados pode levar a segregação de dopantes para a região de contorno de grão com redução da condutividade elétrica[7,10,48].

Os efeitos da dopagem na formação de agregados e na condutividade elétrica foram amplamente investigados para os condutores de íons de oxigênio a base de Céria e Zircônia e a utilização de dois ou mais dopagem em um processo de dopagem com efeitos benéficos na sinterabilidade, redução da distorção total na rede através de compensação de efeito entre os dois dopantes e consequente melhoria aumento na condutividade elétrica[7,49,50]. Medvedev e colaboradores [22] publicaram recentemente uma revisão bibliográfica listando melhorias na condutividade e estabilidade do cerato de Bário através da combinação entre dopantes de valências distintas que substituam o Ce^{4+} principalmente relacionado ao aumento do fator de tolerância de Goldshimidt que é relacionado à simetria da estrutura cristalina[37].

Embora esta seção seja dedicada a utilização de dopantes com o intuito de criação de defeitos na rede cristalina, é válido notar que os dopantes também são responsáveis por alterar a dinâmica de sinterização do material. Nesse caminho, diversos trabalhos da literatura relacionam a utilização de dopantes e codopantes, que sejam incorporados na rede por substituição, como auxiliares na sinterização. Maiores detalhes sobre esse tema serão discutidos na seção relacionada ao processamento desse material.

2.2.1 Condutividade Elétrica do Cerato de Bário

A criação de portadores de carga para condução elétrica protônica em estruturas perovskita ocorre a partir de duas etapas: na primeira, vacâncias de oxigênio criadas por meio de dopagem ou intrínsecas da estrutura quando submetidas a atmosferas ricas em vapor d'água ou H_2 irão hospedar o grupo hidroxila OH^{-1} onde o hidrogênio é fracamente ligado ao oxigênio. Na segunda etapa, esse portador de carga quando excitado passa a se movimentar por meio de *hopping* entre os sítios vizinhos[30,34].

O comportamento da condutividade protônica nesses materiais pode ser dividido em duas regiões em relação à temperatura: a baixas temperaturas, a reação de formação dos defeitos condutores, que é exotérmica, é favorecida e o aumento de temperatura eleva a mobilidade dos íons com consequente aumento

de condutividade até um valor máximo. A partir de determinada temperatura, comumente relacionada acima de 600° C, a reação exotérmica torna-se menos favorável dando lugar a presença e estabilidade de vacâncias de oxigênio ao invés da incorporação do grupo hidroxila nas mesmas. Com isso, a condutividade elétrica passa a diminuir com a temperatura[45,46].

Diversos trabalhos dedicaram-se à investigação do mecanismo de condução elétrica nesses materiais e por meio de simulações e análises de traçadores foi possível identificar que o portador de carga migra através da rede cristalina por meio da quebra de ligações H-O refazendo a mesma com o sítio vizinho através de um mecanismo de condução denominado Grotthus[46,51]. A maior parte da energia envolvida para a condutividade nesses materiais está relacionada a essas ligações, mas em contrapartida a alta mobilidade dos íons hidrogênio, e conseqüentemente do grupo hidroxila, resulta em baixos valores de energia de ativação, cerca de 0,4eV e é um aspecto chave para a obtenção de altos valores de condutividade em temperaturas intermediárias de operação[13,36,51].

Assim como observado nos materiais condutores de íons oxigênio, as interfaces desempenham um papel fundamental na condutividade elétrica em cerâmicas condutoras protônicas[52]. A condutividade elétrica total dos materiais policristalinos é a soma das contribuições do interior do grão e das regiões de contorno de grão. A contribuição de contorno de grão deve ser discutida em vários aspectos: presença de defeitos, incorporação dos grupos hidroxila, condução através da região de contorno e condução ao longo da região de contorno. Park[53] e colaboradores apontaram que a origem da resistência elétrica da região de contorno pode ocorrer em dois caminhos: i) em função do alto nível de distorção da rede na região, a falta de simetria prejudica o mecanismo de condução elétrica e hidratação; ii) em função da formação de uma camada de carga espacial em função da depleção de vacâncias na região e tornando a região bloqueante.

As propriedades elétricas de contorno de grão de zirconatos foram investigadas em função da alta resistividade no contorno de grão desses materiais, contudo a literatura carece de investigações sistemáticas para o

cerato[52,54,55]. Haile[48,56] e colaboradores investigaram a dependência da condutividade elétrica de contorno de grão com o tamanho de grão e determinaram que a condutividade elétrica, nas temperaturas de operação da célula, independe da microestrutura. Contudo o espectro de tamanhos de grão investigado nesse trabalho ficou restrito a escala micrométrica e trabalhos com outros condutores iônicos mostraram que a redução de tamanho de grão à escala nanométrica exibe uma dependência distinta entre propriedades elétricas e condutividade elétrica[57].

2.3 Sinterização de BaCeYO₃

2.3.1 Considerações gerais sobre sinterização de corpos cerâmicos

O processamento de materiais cerâmicos passa obrigatoriamente pela etapa onde o pó cerâmico compactado precisa consolidar-se em um corpo denso. Diferente do que ocorre em metais, a complexidade das estruturas cristalinas e os altos pontos de fusão impede que corpos cerâmicos sejam obtidos a partir da liquefação de todos os componentes com subsequente solidificação[58,59]. Tal processo não garantiria a formação das estruturas cristalinas desejadas e consequentemente abriria margem para a formação de inúmeras fases indesejadas e de difícil controle. Nesse caminho, podemos definir sinterização como o processo de consolidação de um particulado em um corpo denso através de difusão atômica.

O processo de sinterização possui grande influência na formação da microestrutura do material cerâmico e por isso, o controle dessa etapa é fundamental no estudo e desenvolvimento de cerâmicas com propriedades físicas muito bem controladas. Dentre os fatores que interferem na dinâmica desse processo destacam-se a temperatura e o tempo de patamar, a taxa de aquecimento, a taxa de resfriamento, número de etapas, caminhos de difusão atômica. Trabalhos nesse campo de estudo mostram que a manipulação desses parâmetros em técnicas aquecimento rápido, sinterização rápida e sinterização em duas etapas como *fast sintering*, que diferenciam-se da chamada

sinterização convencional, têm se mostrado eficazes no controle de microestrutura[60,61].

A sinterização pode ocorrer por dois modos: o primeiro onde a difusão atômica ocorre por reações em estado sólido, denominado como sinterização em fase sólida e o segundo onde a presença de fase líquida é responsável por auxiliar o processo de difusão como mostrado nos dois esquemas da figura 3. Na figura 3(a) uma partícula é responsável pela formação de uma fase líquida que permeia os grãos, enquanto a figura 3(b) o contato ocorre diretamente entre as partículas. Esses dois processos são responsáveis pela criação de perfis distintos de microestruturas e essa distinção é primeiramente relacionada ao nível de densificação e crescimento de grão. Além disso, a presença de fases secundárias, a homogeneidade química e as características dos contornos de grão são aspectos relacionados ao mecanismo de sinterização[62].

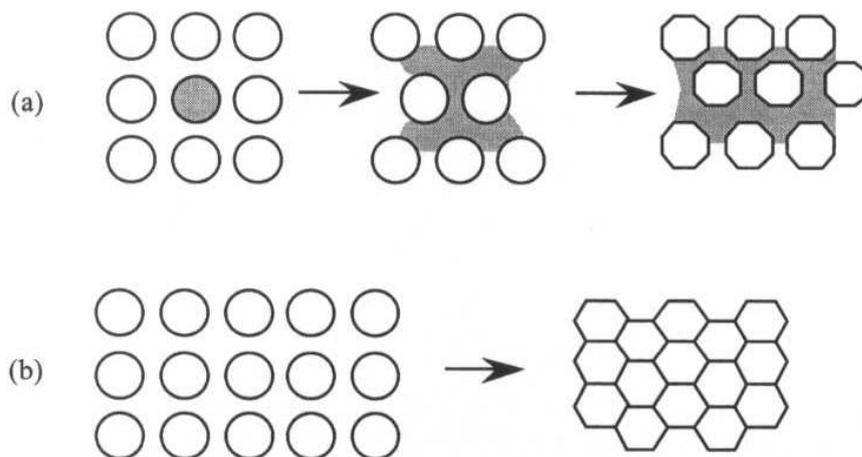


Figura 2.6 (a) Representação da sinterização em fase líquida. (b) Representação da sinterização em fase sólida.

Para o melhor entendimento do processo é válido ressaltar que a força motriz para a sinterização é a redução de energia superficial associada ao pequeno raio de curvatura do particulado e também a eliminação das interfaces sólido-vapor com subsequente eliminação de poros e criação de interfaces sólido-sólido caracterizando a criação de contornos de grão[63].

A primeira etapa de uma sinterização por estado sólido é a formação do pescoço após o contato entre duas partículas. Como mostrado na figura 4.c, existe uma diferença de curvaturas entre o pescoço e a superfície das partículas, aqui consideradas esféricas, e isso leva a dois aspectos importantes: há uma diferença de energia superficial de modo que a curvatura mais acentuada da região de pescoço é superior a energia superficial na partícula citada. Dessa forma, imediatamente após a formação do pescoço já é observada a criação de uma força motriz para a difusão atômica. Além disso a pressão parcial na região de pescoço é consideravelmente menor do que nas regiões ao longo da superfície das partículas e com isso o transporte de massa para essa região é favorecido. O transporte de massa por meio de difusão que leva à consolidação do corpo cerâmico pode ocorrer através de vários caminhos como evaporação, transporte através da superfície ou através do interior do grão. Essas opções se diferenciam em processos representados na figura 2.7.a e 2.7.b. Dentre esses processos podemos dividi-los em duas classes: aqueles que promovem o transporte de massa da superfície para a região de pescoço e aqueles que promovem o transporte de massa da região de contorno de grão (ou região de contato entre as partículas) para a região de pescoço. A principal diferença desses dois processos, é que no segundo temos uma redução na quantidade de matéria da região de contato entre os particulados e com a consideração de que cada partícula é uma esfera observaremos uma aproximação entre os centros de cada uma das mesmas. Por outro lado, caso o transporte de matéria ocorra a partir da superfície observaremos um engrossamento da região de pescoço, contudo sem que seja observada a aproximação entre os centros das partículas como citado no caso anterior[59,60].

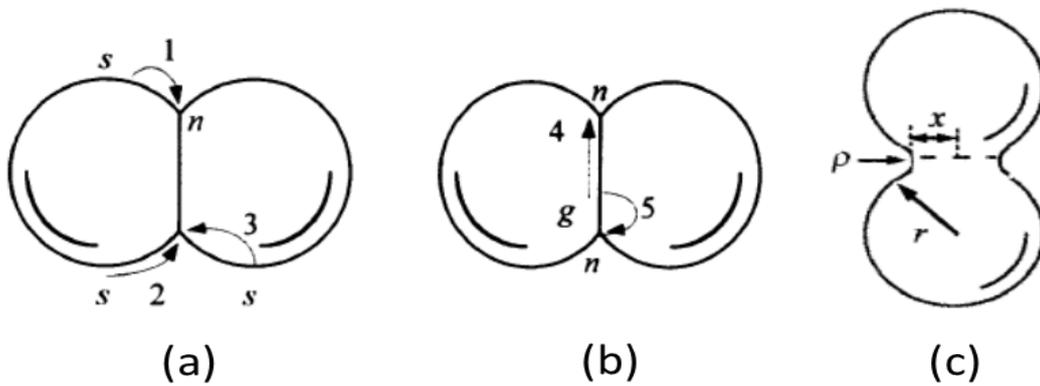


Figura 2.7 (a) Mecanismos de sinterização que levam a crescimento de grão. (b) Mecanismos de sinterização que levam a densificação. (c) Formação da região de pescoço[59].

O mecanismo onde as partículas se aproximam pode ser visualizado pela figura 2.8, e a redução de energia superficial ocorre às custas de densificação e consequente eliminação dos poros. Em contrapartida, o mecanismo de engrossamento caracteriza crescimento de grão e os grãos menores serão incorporados pelos grãos maiores. Esses dois mecanismos coexistem e são concorrentes ao longo do processo de sinterização. Da mesma forma, todos os caminhos de difusão coexistem e são dependentes do tempo e das temperaturas de modo que a energia de ativação é menor para a difusão através da superfície, seguida pelo contorno de grão e interior do grão.

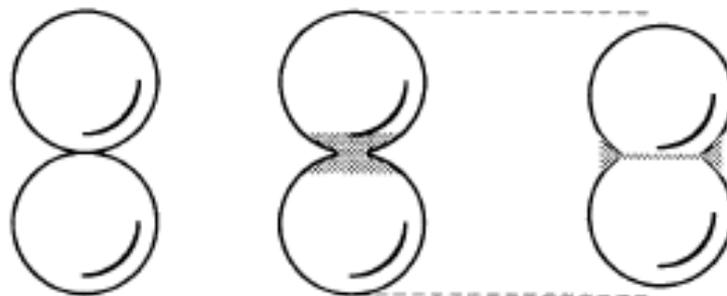


Figura 2.8 Representação da aproximação entre partículas no processo onde há eliminação de matéria da região de contorno de grão[59].

A dinâmica do processo de sinterização em estado sólido descrito até então depende de diversos fatores como temperatura, densidade a verde, homogeneidade na conformação, atmosfera controlada, presença de impurezas e distribuição de tamanho de partícula. O controle desses aspectos é fundamental para que os mecanismos descritos anteriormente possam ser favorecidos ou inibidos possibilitando assim a obtenção de uma microestrutura desejada.

Como citado anteriormente, a sinterização pode ocorrer através de difusão atômica via estado sólido como também através de fase líquida. No segundo caso, há a necessidade de formação de uma fase líquida ao longo do processo. Ao longo do processo a fase líquida penetra entre as partículas formando uma fina camada líquida entre as mesmas e o mecanismo de densificação é favorecido por três aspectos: a presença da fase líquida promove forças de capilaridade aproximando as partículas aumentando consideravelmente a energia potencial na região de contato e por consequência haverá difusão de matéria da região de contato para as outras regiões das partículas com consequente densificação. O segundo aspecto refere-se a mobilidade que o particulado possui em função da fase líquida que os permeia e isso permite que possam se rearranjar de modo a otimizar a densificação. Por fim, a difusão atômica no estado líquido é mais rápida que a difusão em estado sólido favorecendo assim a sinterização. A figura 6 esquematiza as etapas de uma sinterização via fase liquidada desde a formação da fase líquida até a incorporação de toda essa fase a matriz.

A eficiência da sinterização depende fortemente de aspectos que favoreçam o espalhamento dessa fase de incorporação da fase líquida à matriz. Essa dinâmica é determinada pela solubilidade sólido-líquido e pela relação entre as energias superficiais nas interfaces sólido-sólido, sólido-líquido e líquido vapor e essas grandezas definem fatores geométricos comumente utilizados para a descrição do fenômeno como o ângulo diedral e ângulo de contato. Desde a formação da fase líquida até a sua distribuição entre os grãos cristalinos, as

interfaces sólido-sólido são substituídas pelas interfaces sólido-líquido e líquido-vapor.

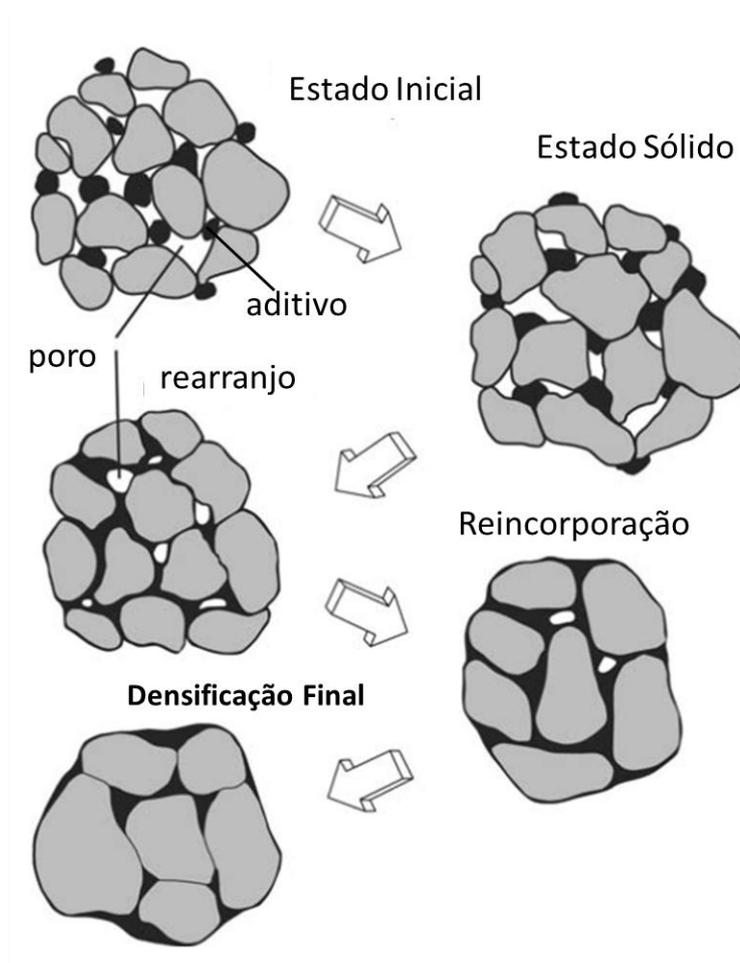


Figura 2.9 Representação das etapas da sinterização auxiliada por fase líquida. Adaptado de[62]

Em quantidades suficientes, a partir de 15% em volume, a fase líquida irá auxiliar a densificação, como citado no parágrafo anterior, durante um pequeno intervalo de tempo e a etapa de incorporação dessa fase líquida à matriz é um ponto crítico para a microestrutura final do corpo cerâmico em função da possibilidade de fases secundárias nas regiões de contorno de grão. Essa dinâmica é em geral favorecida pelo aumento da temperatura, contudo diversos autores reportam a utilização de aditivos de sinterização com o intuito de reduzir as temperaturas de formação da fase líquida ou ainda alterar propriedades que

favoreçam a molhabilidade do líquido e a solubilidade do sólido no líquido. Em casos extremos a fase líquida em excesso e sem molhamento suficiente pode levar o corpo a inchar sem promover a densificação.

2.3.2 Processamento de BaCeYO₃

Os óxidos com estrutura perovskita apresentam grande complexidade e a formação dessa fase ocorre apenas em altas temperaturas, superiores a 1000°C[23,37]. O processo mais simples para a obtenção dos pós cerâmicos com tal fase seria via reação em estado sólido onde os pós iniciais são calcinados a temperaturas próximas de 1000°C, contudo esse método é ineficaz em relação a obtenção de um particulado com alta área superficial e homogeneidade. Os métodos de preparação encontrados na literatura são em maioria por meio de rotas químicas, contudo há grande divergência entre os métodos utilizados bem como entre os resultados. A variação entre as rotas de preparação traz como consequência divergência em dois aspectos do pó cerâmico: a fase cristalina majoritária e sua simetria, e a área superficial total do particulado. Do ponto de vista do processamento cerâmico deve existir um compromisso entre esses dois aspectos de modo que longos tempos de calcinação tem mostrado um bom alcance na formação de fases perovskita; por outro lado esses longos tempos são prejudiciais na obtenção de pós finos que são fundamentais na sinterização ou ainda na manutenção da estequiometria dos elementos[64], [65].

Uma revisão detalhada da literatura elaborada por Medvedev[23] mostra grande divergência tanto na preparação dos pós cerâmicos como também na rota de sinterização utilizada. Do ponto de vista cerâmico não há trabalhos com estudo sistemático sobre as rotas de sinterização e rotas de preparação dos pós e como estas podem interferir nas propriedades do corpo cerâmico final. Como discutido na secção anterior sobre sinterização, as propriedades do material cerâmico dependem fortemente dessa etapa, e por isso essa divergência é ainda um ponto que limita o desenvolvimento desses materiais como condutores protônicos.

A característica refratária dos materiais a base de cerato de bário exige que o processo de sinterização ocorra em altas temperaturas e com longos tempos de patamar. Esse processo leva ao alcance de pontos eutéticos, reportado para a fase BaCeO_3 a cerca de 1380°C e a formação de fases indesejadas e difícil controle do crescimento de grão levando por fim uma microestrutura irregular com correspondente heterogeneidade química[66,67]. O possível desvio da estequiometria é responsável pela formação de fases não condutoras que podem se acumular em regiões de contorno de grão ou ainda esse desvio de estequiometria pode ser responsável pela alteração no equilíbrio de defeitos prejudicando a condutividade elétrica e estabilidade desses materiais. Adicionalmente, mesmo nos casos onde a estequiometria geral é mantida há a possibilidade de alocação de átomos em sítios na rede que diferem de suas posições originais e essa possibilidade foi evidenciada por Haile[48] e colaboradores com o átomo de Bário entrando em posições intersticiais, o átomo de Ítrio sendo substituído na posição A da estrutura perovskita ABO_3 .

Embora a utilização de dopantes seja necessária para a criação de vacâncias e melhoria da condutividade, estes também alteram a dinâmica de sinterização. A substituição de átomos na rede com a utilização de dopantes pode alterar o ponto de formação do eutético ou ainda alterar as propriedades da fase líquida formada. A utilização de codopantes é reportada para redução da distorção da rede ou criação de vacâncias adicionais, contudo também pode ser responsável pela alteração da dinâmica de sinterização[22], [68].

Diversos trabalhos reportam a utilização de codopantes que não entram em solução sólida contudo atuam como aditivos de sinterização auxiliam na formação de fase líquida ou alteração do ponto eutético. A utilização dos aditivos de sinterização possibilitam a redução das temperaturas de sinterização com alcance da densidade desejada para materiais cerâmicos candidatos a eletrólitos sólidos[41,48,69–71]. Embora esse seja um caminho eficaz para a redução da temperatura de sinterização, a investigação formação de fases secundárias prejudiciais a condutividade elétrica e a estabilidade química do material não foi investigada de forma conclusiva. Claramente, não há compreensão sobre as

rotas de sinterização e os mecanismos com e sem a utilização de aditivos de sinterização.

O cerato de bário ainda possui restrições a sua aplicação devido a sua baixa estabilidade nas condições de operação. Contudo, a sua alta sinterabilidade associada a alta condutividade nas temperaturas desejadas motiva pesquisas ainda desperta interesse pois o desenvolvimento de materiais a partir da codopagem ou criação de compósitos de cerato de Bário. Nesse contexto, o entendimento fundamental dos mecanismos de sinterização da composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ é um ponto chave a ser resolvido para a melhoria no desenvolvimento de materiais baseados nessa composição e será o principal aspecto explorado nesse trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese e Conformação dos Pós Cerâmicos

Os pós cerâmicos com a composição nominal $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ foram preparados por duas rotas. A primeira foi a preparação por reação em estado sólido onde os óxidos misturados em meio líquido e posteriormente calcinados para obtenção de fase cristalina. A segunda rota foi realizada em reação em fase úmida, especificamente por processo de citrato amorfo com subsequente calcinação para obtenção da fase cristalina. As seções seguintes 3.1.1 e 3.1.2 detalham as etapas de ambas as rotas de preparação dos pós. Ao fim, os pós cerâmicos foram conformados por prensagem isostática a 200MPa.

3.1.1 Preparação em fase úmida: Processo do Citrato Amorfo

O processamento de pós cerâmicos em fase úmida promove maior homogeneidade química em função do alcance de interação entre os elementos e é comumente indicada para a produção de pós policristalinos finos. Dentre os diversos métodos utilizados no processamento em fase úmida, destaca-se a utilização de complexos metálicos formados com grupos carboxílicos acompanhado de polimerização.

Nesse trabalho, foram preparados pós cerâmicos a partir de solução aquosa com sais Nitrato de Bário, Nitrato de Ítrio e Nitrato Cério, como indicado na tabela 1, e foram adicionados ácido cítrico e Hidroxetilcelulose (HEC). O ácido cítrico tem o papel do grupo carboxílico e possui a habilidade de quelar os íons metálicos enquanto o HEC é um polímero de alto peso molecular. Após a homogeneização, porções de 5ml de solução foram secas a 400° C dando origem a uma espuma marrom onde os íons metálicos anteriormente quelados pelo ácido cítrico agora estão incorporados e distribuídos uniformemente ao longo da rede polimérica. Essa espuma foi desaglomerada e será tratada nesse trabalho como pó precursor do processo citrato.

Tabela 3.1 Massas de reagentes utilizadas para preparação de 15g de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$

Matéria Prima	Características	Fornecedor	Massa
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99,9%	Aldrich	(12,2382±0,0001g
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99%	Aldrich	(18,3009±0,0001g
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99%	Aldrich	(01,6249±0,0001g
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-	Synth	(35,9878±0,0001g
Hidroxietilcelulose (HEC)	$3 \cdot 10^5$ g/mol	Aqualon-Natrasol	(0,2200±0,0001)g

Após a obtenção do pó precursor o, mesmo foi calcinado a 1100°C a consolidação da fase cristalina perovskita. O tempo de calcinação foi alterado nesse trabalho entre 1 e 24 horas para a verificação da estequiometria, fase cristalina. Adicionalmente, os pós cerâmicos foram submetidos a duas calcinações sucessivas por 10 h com o intuito de melhorar a conformação do pó e entre as calcinações o pó foi levado a moagem em jarro de polietileno de alta densidade (NALGENE) junto com esferas de zircônia (YTZ Tosoh) por 24h. Para a calcinação foram colocadas pequenas quantidades do pó precursor disposta em fileiras para evitar a combustão durante o aquecimento do forno. A última etapa da preparação dos pós consiste na adição de 1% em massa de polyvinylbutyral (PVB) como ligante ao pó calcinado que é levado à moagem por 24h, seco em jato de ar quente e por fim desaglomerado em malha de nylon 80 mesh.

3.1.2 Preparação em reação em estado sólido

Os pós preparados através de reação em estado sólido foram obtidos através da mistura dos óxidos de Cério, Ítrio e de Carbonato de Bário em proporções estequiométricas conforme mostrado na tabela 3. A mistura foi submetida a moagem nas mesmas condições descritas na seção anterior e

então calcinada a 1100°C por 10h. O pó calcinado foi levado a moagem por 24h com a adição de 1% em massa de PVB, seco em jato de ar quente e por fim desaglomerado em malha de nylon 80mesh.

Tabela 3.2 Massas de reagentes utilizadas para preparação de 15g de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O₃

Matéria Prima	Características	Fornecedor	Massa
BaCO ₃	99,9%	Aldrich	(9,2411±0,0001)g
CeO ₂	99,99%	Aldrich	(7,2540±0,0001)g
Y ₂ O ₃	99%	Aldrich	(0,7787±0,0001)g

3.2 Caracterização dos Pós Cerâmicos e dos corpos a verde

Os pós cerâmicos foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X e essas técnicas serão detalhadas nas subseções seguintes. Adicionalmente, os pós preparados por processo do citrato amorfo foram caracterizados em perda de massa ao fogo, pela comparação entre a massa antes e após a calcinação. Os corpos a verde tiveram sua densidade medida através das dimensões geométricas.

3.3 Caracterização Estrutural

3.3.1 Densidade Aparente

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo principio de Archimedes (balança Mettler-Toledo – AX204) utilizando álcool isopropílico como meio líquido e utilizando a equação 3.1[63].

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \delta \quad (3.1)$$

Onde ρ é a densidade da amostra; M_s a massa seca da amostra; M_u a massa da amostra após permanecer 24 h imersa no líquido; M_i a massa da amostra imersa no líquido e $\bar{\delta}$ a densidade do meio líquido (no caso, álcool isopropílico)

3.3.2 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado com 2θ variando entre 15° e 90° e utilizando a radiação $\text{Cu K}\alpha$ tanto para os pós como para as amostras sinterizadas que, neste caso foi realizado em superfície das amostras lixadas com grana 400. O equipamento utilizado foi um difratômetro modelo Siemens D5005. Os espectros de difração foram obtidos de acordo com a lei de Bragg (equação 3.2).

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (3.2)$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do raio X.

A caracterização de fases cristalinas através dos ensaios de difração de raios X depende da relação mostrada na lei de Bragg principalmente na distância interplanar, pois esta é a identidade da estrutura cristalina. Ao passar do tempo o sistema responsável por emissão de raios X pode emitir radiação residual em outros comprimentos de onda e isso leva a observação de picos adicionais de intensidade em função da interferência destrutiva para dois comprimentos de ondas distintos. Esse efeito, ao longo desse trabalho foi tratada como radiação espúria e a busca por padrões de difração que correspondessem aos picos adicionais foi realizada sem sucesso, corroborando assim essa perspectiva. O maior pico de intensidade da radiação espúria ocorre em um ângulo muito próximo ao maior pico de intensidade do comprimento de onda desejado e os picos para ângulos maiores que possuem baixa intensidade não viabilizam essa análise sistemática.

3.3.3 Fluorescência de raios X

A emissão de raios X característicos depende da excitação dos átomos para a retirada de elétrons das camadas mais internas. Nesse contexto, um sistema de fluorescência de raios X consiste de uma fonte para excitação da amostra e um detector que identifica e separa os raios X característicos em um espectro de energias. Dessa forma, a intensidade dos raios X com determinada energia relacionada a um elemento é proporcional a quantidade do mesmo na amostra.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da microestrutura das amostras sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV- Phillips XL 30 FEG) as amostras foram fraturas diametralmente e em seguida lixadas e polidas. Para melhor visualização da microestrutura elas sofreram um ataque térmico em temperaturas 100°C inferiores a temperatura de sinterização por 6 minutos. Posteriormente ambas receberam uma fina camada de ouro para aterramento elétrico.

3.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi realizada com o objetivo de calcular os valores de condutividade elétrica em atmosferas úmidas. O tratamento de hidratação das amostras foi realizado em atmosfera de vapor d'água a 80°C, correspondendo a uma pressão parcial de vapor d'água de cerca de 0,50atm. A hidratação foi realizada a 600°C por duas horas e as medidas elétricas foram obtidas durante o resfriamento do forno após o tratamento. A figura 3.1 esquematiza a montagem experimental utilizada para a medida.

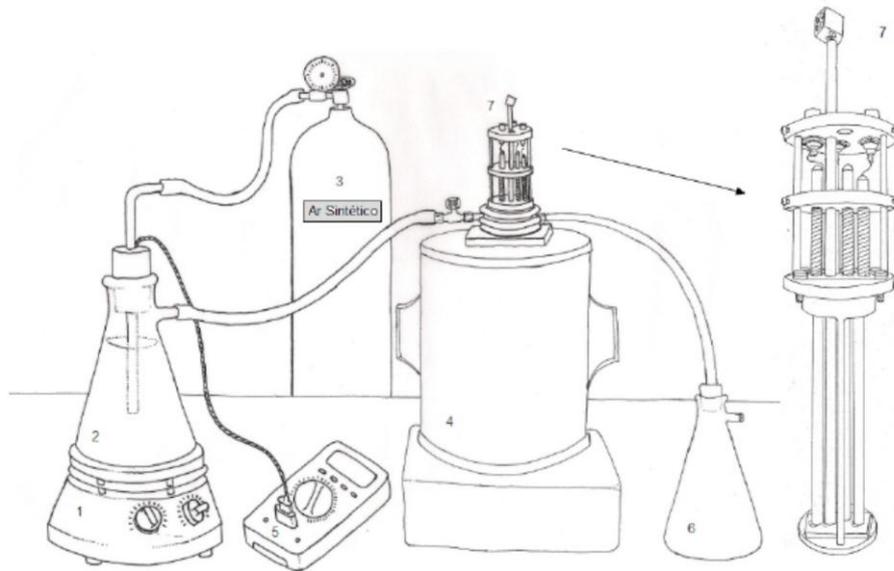


Figura 3.1 Ilustração da montagem experimental utilizada para a caracterização elétrica em atmosferas úmidas. 1-agitador magnético, 2-kitassato com água a 80°C, 3- cilindro de gás Argônio para o fluxo do vapor, 4 – Forno com entrada e saída de gás, 5- controle de temperatura da água, 6- kitassato para verificação de saída do fluxo de ar

As amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância (impedancímetro LF HP 4192A). Para isso, receberam uma fina camada de prata em ambos os lados como eletrodo que passaram por tratamento térmico a 750°C por 12 min. Foram realizadas medidas entre 600°C a 100°C numa frequência de 5 Hz até 13 MHz.

A análise dos espectros de impedância foi feita por software específico para análise de resultados de espectroscopia de impedância (SPECT) que fornece os valores de resistência e capacitância para o grão e contorno de grão. Com os valores de resistência obtidos nos espectros e das dimensões da amostra, a condutividade elétrica foi calculada a partir da equação 3.4.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (3.4)$$

A condutividade específica de contorno de grão foi calculada a partir da equação 3.5 e com os valores de capacitância obtidos nos espectros de impedância.

$$\sigma_{\text{especifica}} = \frac{L}{R_{\text{contorno}}} \frac{C_{\text{grao}}}{A C_{\text{contorno}}} \quad (3.5)$$

Os valores de condutividade em função da temperatura permitiram a confecção e comparação das curvas de Arrhenius para condutividade elétrica e a energia de ativação associada as contribuições do interior do grão, contorno de grão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese e caracterização dos pós cerâmicos

4.1.1 Processo Citrato Amorfo

A preparação dos pós cerâmicos pelo processo citrato baseou-se inicialmente na obtenção de uma solução incolor após a mistura dos sais nitratos nas proporções estequiométricas, de HEC (hidroxetilcelulose) e ácido cítrico. Quantidades de cerca de 5ml foram levadas ao forno mufla a 400°C e após secagem foi obtida uma espuma leve de coloração marrom facilmente desaglomerado. Essa espuma será tratada como o pó precursor ao longo desse trabalho e foi caracterizada por fluorescência de raios X e por difração de raio X.

A figura 4.1 ilustra os valores obtidos para os percentuais em peso de Bário, Cério e Ítrio através do ensaio de fluorescência de raios X do pó precursor do processo citrato. Essas composições são comparadas aos valores teóricos. É válido observar que ao longo do processo de secagem não houve variação sobre as estequiometrias esperadas para todos os elementos.

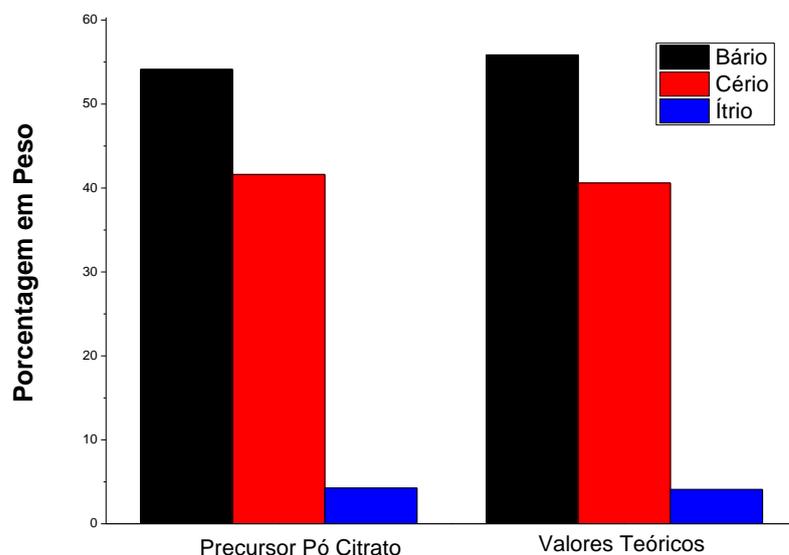


Figura 4.1 Resultados de fluorescência de raios X do pó precursor do processo citrato amorfo com as porcentagens dos elementos de Bário, Cério e Ítrio.

A figura 4.2 mostra os difratogramas do precursor do processo citrato onde são observados picos que indicam a presença de fase cristalina. Em função da baixa temperatura de secagem a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ certamente não foi obtida e os picos observados podem ser associados aos sais de nitratos, principalmente o nitrato de bário. A presença desses picos reflete a baixa solubilidade do nitrato de bário e indica que o íon Ba^{2+} não foi quelado pelo ácido cítrico.

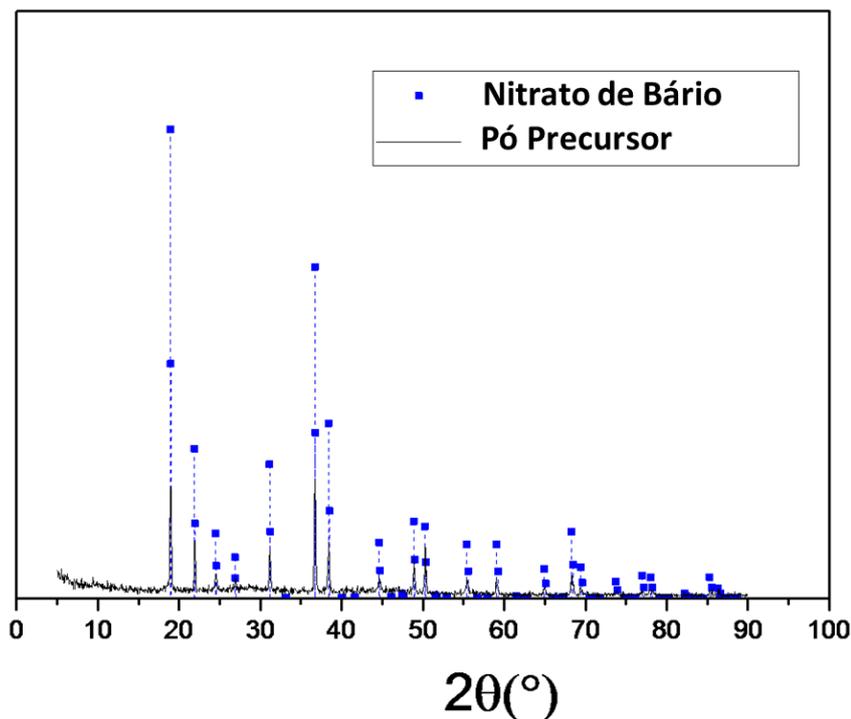


Figura 4.2 Difratograma do pó precursor do pó citrato e o padrão de difração de Nitrato de Bário

O precursor foi submetido a calcinação para eliminação de voláteis orgânicos e para a consolidação da fase cristalina desejada. A fase perovskita é complexa e exige altas temperaturas para sua formação. No caso da fase perovskita $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$, ou ainda cerâmicas a base de BaCeO_3 , a literatura não apresenta um consenso sobre a melhor temperatura e patamar de calcinação, sendo reportados trabalhos com temperaturas variando dentre 900°C e 1500°C por intervalos de tempo que variam de 1 a 24 horas para pós

preparados por tanto por mistura de óxidos como também por pós preparados por processos químicos[23]. A diferença entre as rotas de obtenção dos pós e respectivas morfologias das partículas e a variedade de elementos utilizados como dopante não permitem uma correlação conclusiva entre processo de calcinação e eficiência na formação da fase perovskita, sinterabilidade e propriedades elétricas de cerâmicas a base de cerato de bário. Dessa forma, entende-se que a temperatura e o tempo de patamar do processo de calcinação para esses materiais devem conciliar a formação da fase perovskita e a formação de pós cerâmicos finos de alta área superficial.

A investigação da correlação entre o tempo de calcinação e propriedades dos pós cerâmicos foi realizada através da análise comparativa de perda de massa, estequiometria através de fluorescência de raios X e análise de fase cristalina através de difração de raios X. As figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados de perda de massa e os percentuais em peso dos elementos, respectivamente, em função do tempo de calcinação a 1100°C. É possível observar que a perda de massa não apresentou diferença significativa com o aumento do tempo de calcinação e dessa forma entende-se que as etapas de perda de voláteis residuais da rota de processamento do pó ocorrem majoritariamente em temperatura inferior a 1100°C. Como comentado anteriormente, os trabalhos encontrados na literatura divergem sobre as condições de calcinação, contudo trabalhos com pós a base de BaCeO₃ preparados por rota química, associam a necessidade de altas temperaturas de calcinação, dentre 1000~1100°C, em função da incorporação do Bário à estrutura perovskita visto que dentre as etapas intermediárias desde o precursor até a formação da fase BCY, ocorre a decomposição do carbonato de Bário como mostrado por Chen e colaboradores [72]. Como observado na figura 4.4, a estequiometria dos pós cerâmicos não apresentou alteração significativa com o aumento do tempo de calcinação. Esse resultado é compatível aos relatos de desvio de estequiometria na literatura onde a perda de bário ocorre em temperaturas próximas a 1600°C[48,73,74].

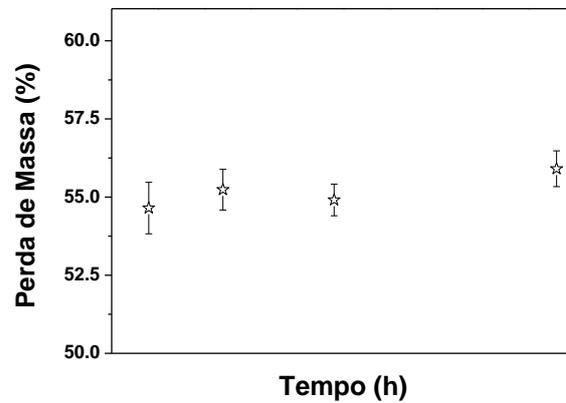


Figura 4.3 Resultados de perda de massa ao fogo em função do tempo de calcinação (2, 6, 12 e 24 horas da esquerda para a direita).

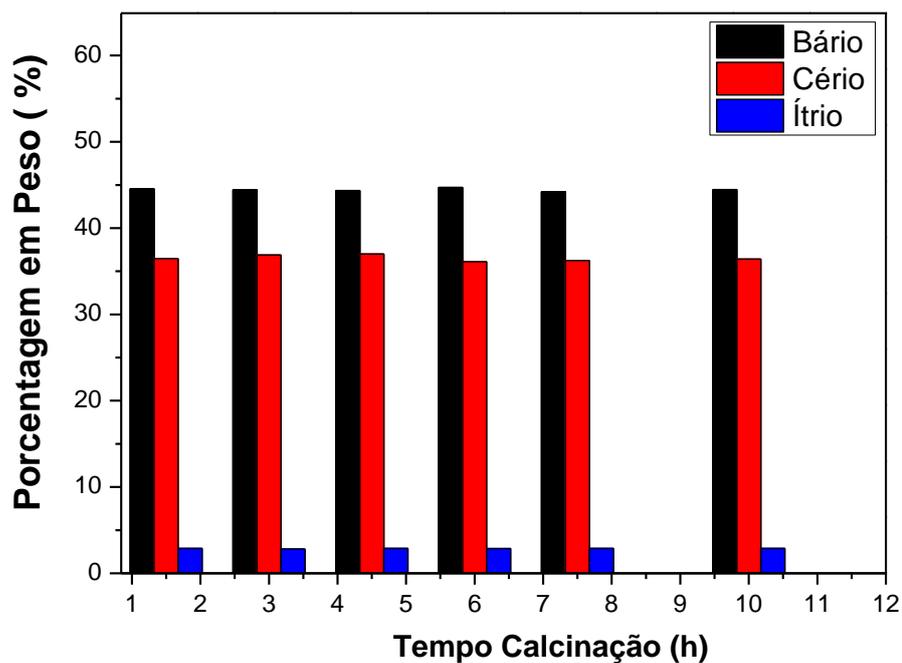


Figura 4.4 Resultados de fluorescência de raios X do pó precursor do processo citrato amorfo com as porcentagens dos óxidos de Bário, Cério e Ítrio em função do tempo de calcinação.

Em trabalhos anteriores, Hosken[75] preparou cerâmicas a base de cerato de bário por rota química de processo do citrato amorfo onde foram realizados ensaios de DTG e DSC para investigar o comportamento do pó precursor com a

temperatura. A figura 4.5, resume curvas de DTG onde é possível observar um pico por volta de 350°C e após essa temperatura é possível observar perda de massa até cerca de 650°C não são observadas perdas significativas de massa. Esse resultado corrobora o compromisso das altas temperaturas de calcinação exclusivamente com a formação da fase perovskita.

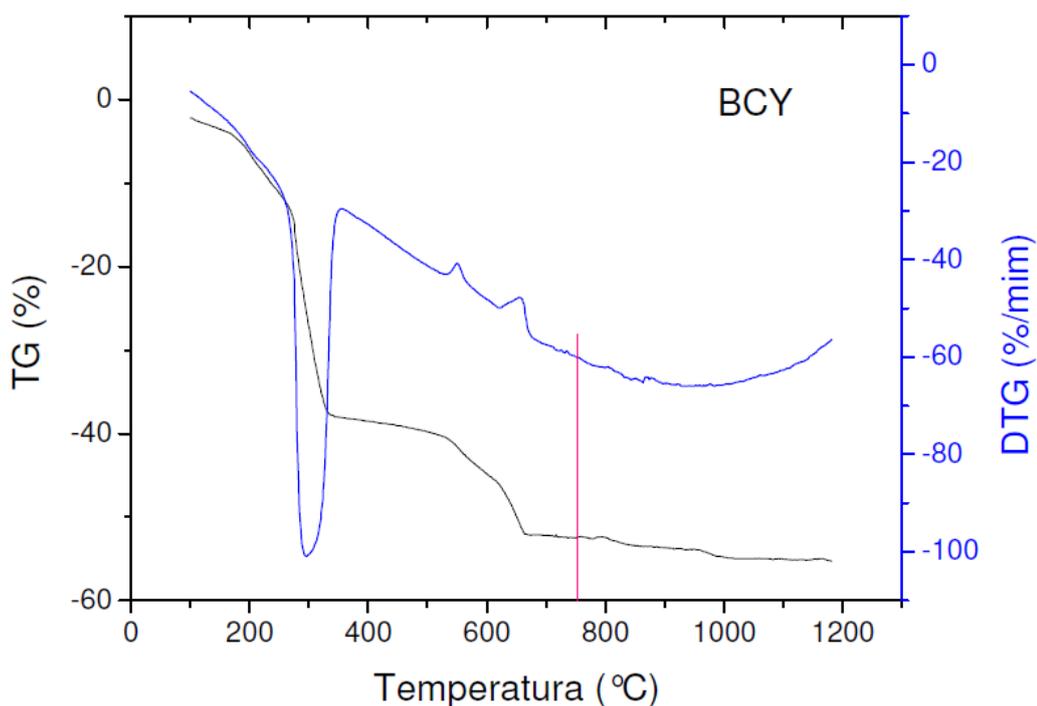


Figura 4.5 Análise termogravimétrica (ATG) do pó precursor do processo citrato amorfo[75].

A estrutura perovskita ABO_3 é complexa quando comparada às estruturas observadas em materiais metálicos, tais como cúbica de face centrada e cúbica simples, e os parâmetros relacionados formação da fase perovskita para condutores protônicos direcionam diversos trabalhos em relação a estequiometria dos elementos e as estruturas cristalinas da fase perovskita. Segundo Takeuchi[76] e colaboradores, a variação sutil na composição do dopante ou nas rotas de processamento é responsável por alterar a dinâmica de transição de fase e como consequência a sinterabilidade, condutividade e hidratação de cerâmicas a base de cerato de Bário dopado com Ítrio. A figura

4.6 mostra os difratogramas obtidos para diversos tempos de calcinação e onde é observado que em todos os tempos de calcinação ocorreu a formação da fase perovskita. Adicionalmente, a figura 4.7 mostra o difratogramas dos pós calcinados a 1.5 h e 10 h ampliados na região do primeiro pico de maior intensidade e comparado com fases que possuem picos próximos e que podem ser formadas pelos mesmos elementos da composição. As fases comparadas são: CeO_2 , CeYO_2 , Y_2O_3 , Ba_2YO_4 , $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$, BaCeYO_3 , BaCO_3 . Dentre as fases comparadas, apenas a fase composição BaCeYO_3 tem seus picos de intensidade alinhados com padrão apresentado pelos pós cerâmicos analisados. Dessa forma, descarta-se a formação de outras fases cristalinas durante o processo de calcinação mesmo com o aumento do patamar

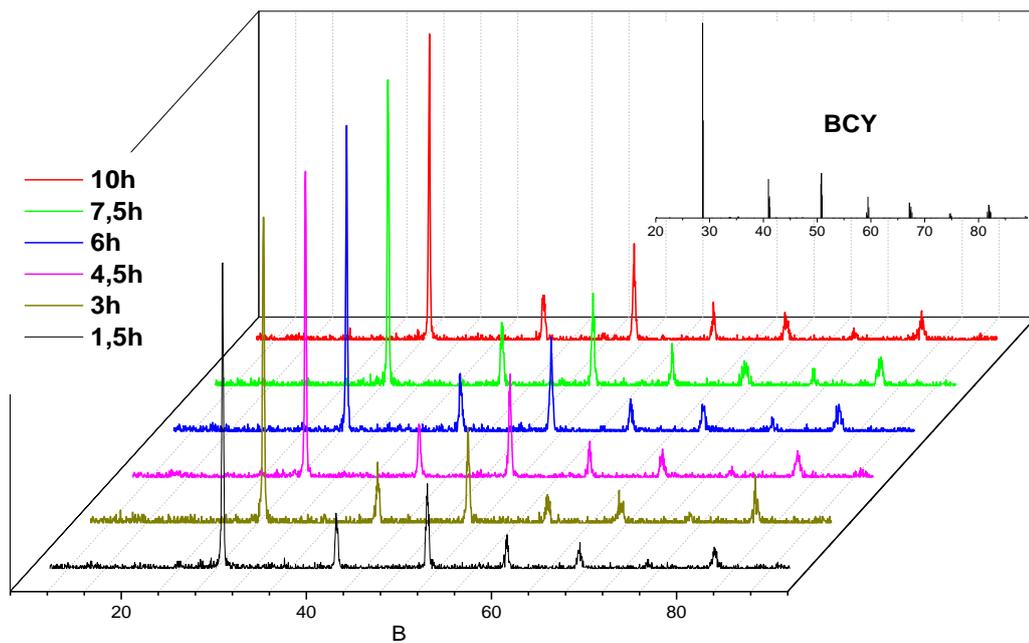


Figura 4.6 Difratogramas dos pós calcinados a 1100° C por x horas de 1.5 a 10 horas.

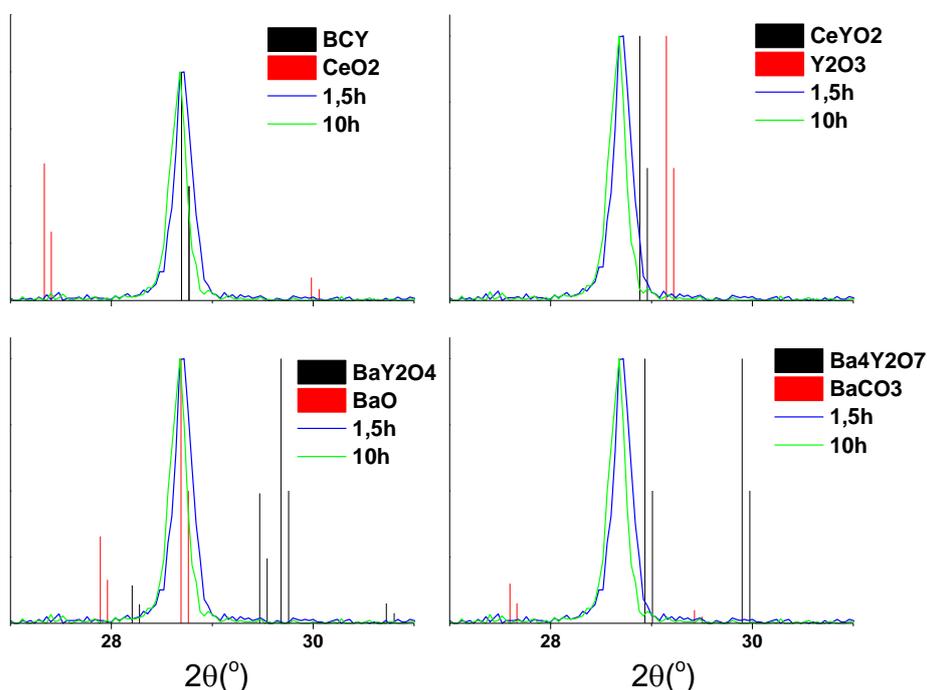


Figura 4.7 Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas por 1.5 e por 10 horas com comparação a fases ricas em Bário e Ítrio.

A fase perovskita $BaCeO_3$ pode apresentar-se em diversas simetrias e as fases relacionadas a simetria romboédrica, tetragonal, ortorrômbica e cúbica são comparadas aos difratogramas dos pós cerâmicos calcinados por 10 horas de processo citrato na figura 4.8. Embora todas as fases apresentem o primeiro pico de intensidade alinhado com os picos observados no ensaio com os pós cerâmicos, apenas as simetrias cúbica e ortorrômbica apresentam resposta equivalente em todos os picos de intensidade. Adicional às discussões anteriores sobre as fases formadas, esses resultados corroboram a formação da fase cristalina de interesse. A expectativa é que a fase obtida seja de simetria ortorrômbica em função da substituição do átomo de Ítrio na posição do átomo de Cério e dessa forma apenas o cerato de bário não dopado apresenta a fase perfeitamente cúbica.

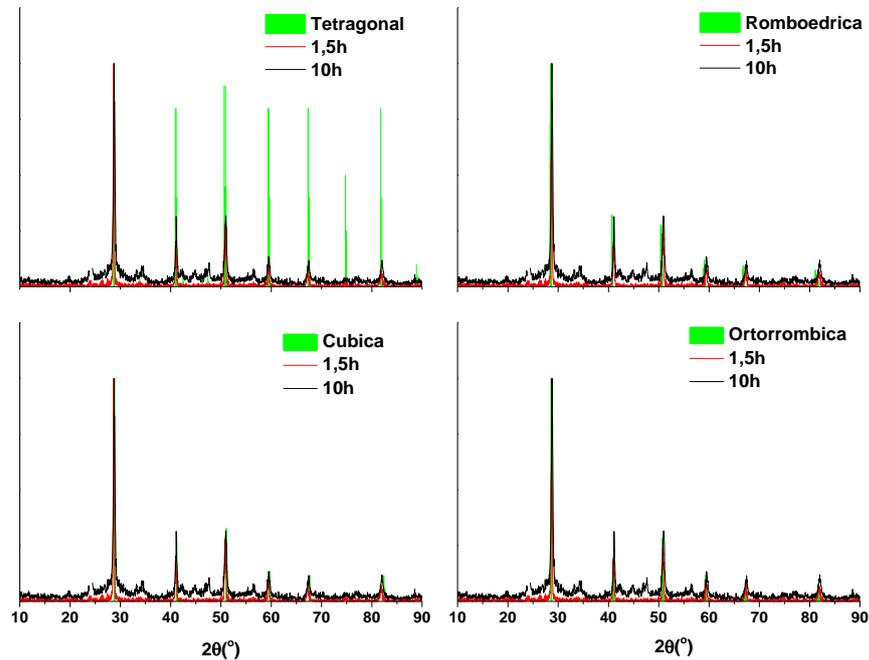


Figura 4.8 Difrátogramas de raios X das amostras calcinadas por 1.5 e por 10 horas com comparação as simetrias tetragonal, romboédrica, cúbica e ortorrômbica da perovskita BaCeO_3 .

Dentro da perspectiva apresentada acima, em relação à manutenção da estequiometria e sobre a fase formada, entende-se que o processo de calcinação foi efetivo. Como resultado desse trabalho, o efeito da evolução da microestrutura e densificação em relação ao tempo de calcinação dos pós cerâmicos preparados pelo processo de citrato amorfo foi analisado e não foi reportada influência do tempo de calcinação na densificação[77]. A comparação entre micrografias de superfície de fratura mostrou que as amostras calcinadas em menores patamares e depois sinterizadas não apresentaram diferenças significativas às amostras sinterizadas e calcinadas por maior intervalo de tempo.

4.1.2 Mistura de Óxidos

A preparação dos pós cerâmicos pelo processo de mistura de óxidos foi executada a partir da adição das proporções estequiométricas dos óxidos de cério, ítrio e do carbonato de bário a um jarro de polietileno. A mistura permaneceu em moinho vibratório por 24 horas objetivando a homogeneização da mistura e redução do tamanho de partículas. Após seco e desaglomerado o pó foi submetido à etapa de calcinação a 1100°C por 10h com o objetivo de promover a formação da fase perovskita. Os aspectos que permeiam a escolha de temperatura e patamar de calcinação são os mesmos discutidos na seção anterior para os pós preparados por rota química e a diferença está na quantidade de orgânicos a serem eliminados. Considerando que essa etapa é realizada em temperaturas consideravelmente inferiores às temperaturas escolhidas para calcinação, ~1000°C, entende-se que a formação da fase perovskita permanece como o principal objetivo dessa etapa. A figura 4.9, mostra os resultados de fluorescência de raios X e os percentuais dos respectivos óxidos de Bário, Cério e Ítrio do pó cerâmico e é possível observar que a etapa de calcinação não acarretou o desvio na estequiometria do pó.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram a comparação entre os difratogramas obtidos para o pó cerâmico, calcinado a 1100°C por 10h, preparado por mistura de óxidos com diversas fases compostas por Bário, Cério e Ítrio. A fase BCY perovskita ortorrômbica apresenta todos os picos de intensidade coincidentes com os picos observados no difratograma do pó cerâmico. Adicionalmente, a análise apenas do primeiro pico de intensidade permite a especulação de outras fases como fase secundária como consequência da etapa de calcinação, contudo a ausência de outros picos equivalentes exclui essa possibilidade.

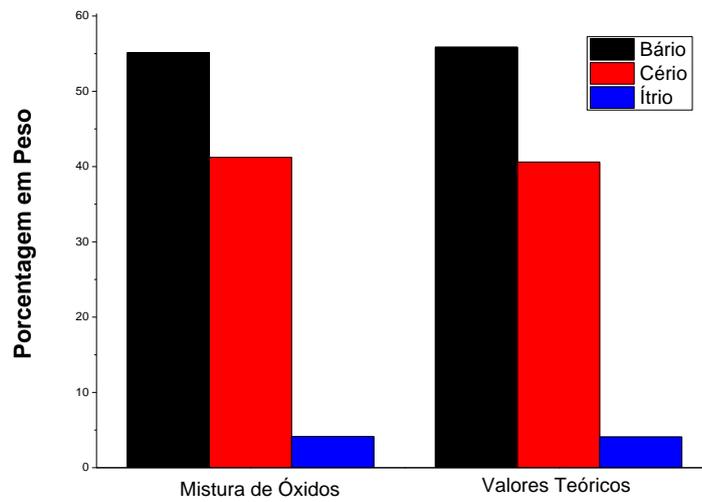
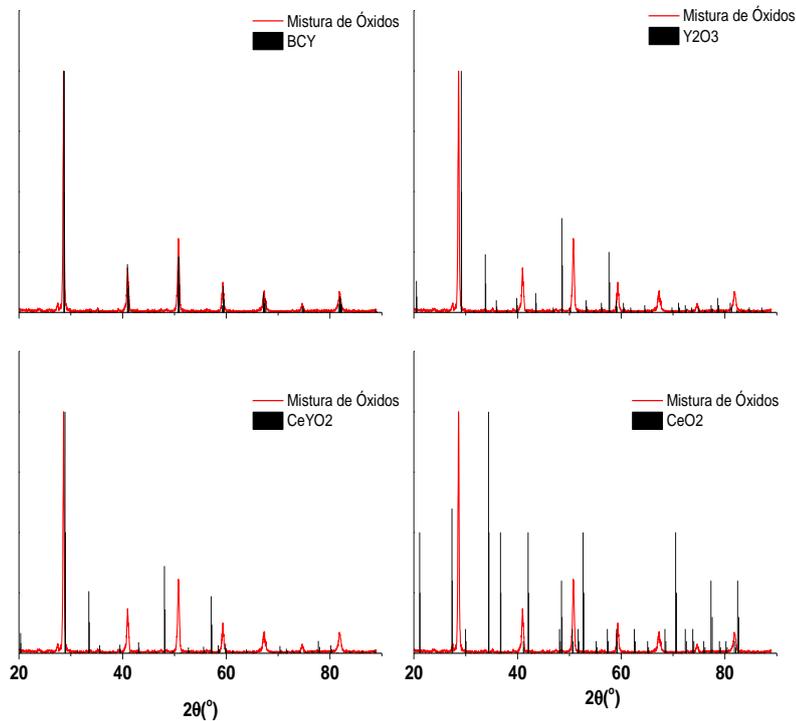


Figura 4.9 Resultados de fluorescência de raios X do pó resultante do processo mistura de óxidos as porcentagens dos óxidos de Bário, Cério e Ítrio.



Figura

4.10 Difractogramas de raios X do pó preparado por mistura de óxidos com, BCY e outras fases cristalinas de ricas em Cério e Ítrio.

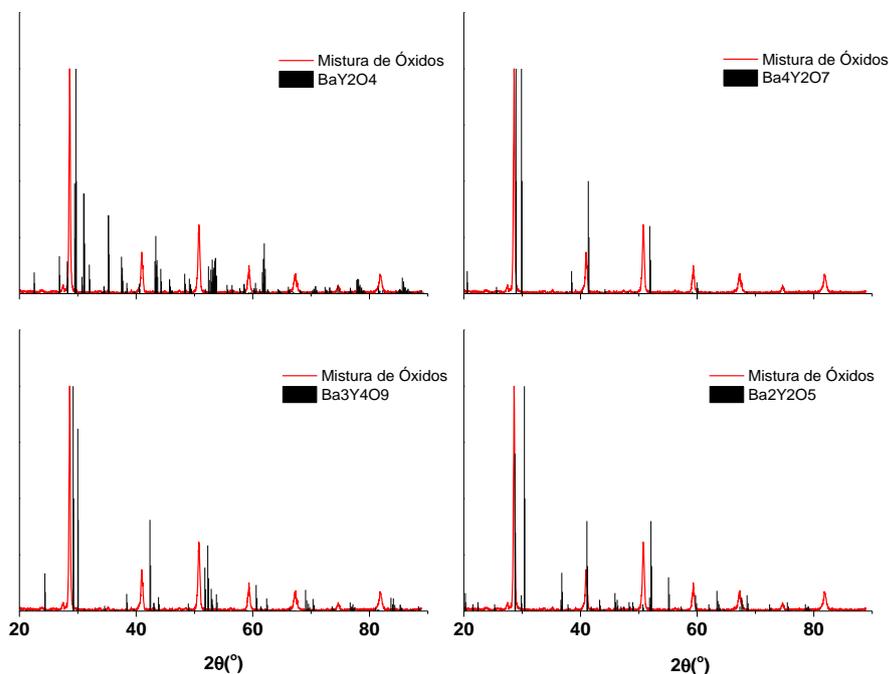


Figura 4.11 Difratogramas de raios X do pó preparado por mistura de óxidos com fases cristalinas de ricas em Bário.

Assim como observado para o processo citrato, os pós após a calcinação mostraram a formação da fase BCY como fase majoritária e sem a observação de outros picos de difração que correspondessem sistematicamente a fases secundárias cristalinas. A seção seguinte, fará a comparação detalhada entre a preparação dos pós por ambas as rotas de processamento.

4.1.3 Considerações Finais sobre a Síntese e Caracterização dos Pós Cerâmicos

Nesse trabalho, foram preparados e caracterizados pós cerâmicos por duas rotas distintas como discutido nas seções anteriores. Embora ambos tenham a mesma composição global sem o desvio significativo de

estequiometria, como observado nos ensaios de fluorescência de raios, e apresentem mesma estrutura cristalina, BCY perovskita ortorrômbica, as diferenças de morfologia entre das partículas influenciam outras etapas do processamento[78]. De maneira complementar, é válido ressaltar a diferença de homogeneidade química entre as duas rotas de processamento e nessa perspectiva, os pós preparados por rotas químicas apresentam maior homogeneidade química que aqueles preparados por mistura de óxidos e isso é determinante no processo de difusão atômica durante a sinterização[60].

Os pós cerâmicos preparados pelo método do citrato amorfo apresentaram problemas de compactação em função de sua granulometria levando à formação de aglomerados que durante o processo de sinterização levaram diversas corpos cerâmicos à ruptura. Para melhorar o manuseio e a conformação do pó, o mesmo foi levado ao moinho vibratório por 24 horas e após seco e desaglomerado, foi submetido a uma segunda calcinação em condições idênticas à primeira. A figura 4.12 compara os difratogramas referentes a todas as etapas relacionadas a preparação pelo processo do citrato amorfo cerâmicos e a comparação com a fase BCY; e a figura 18 mostra a comparação entre os pós obtidos ao fim de ambas as rotas de preparação. É possível observar para ambos os pós um pequeno pico adicional próximo ao primeiro pico de intensidade a partir da segunda calcinação. As discussões seguintes mostrarão que o comportamento também é observado para o pó preparado por mistura de óxidos ao longo da etapa de sinterização.

O aparecimento de picos de intensidade que não puderam ser identificados com as fases analisadas ao longo dessa seção repete-se nos difratogramas dos corpos sinterizados e esse resultado pode ser interpretado como radiação espúria. Um dispositivo para análise de difração de raios X consiste basicamente de uma fonte de raios X, a amostra a ser analisada e um detector. A radiação emitida depende do filamento utilizado como fonte e essa passa por um filtro para a certeza de apenas um comprimento de onda emitido.

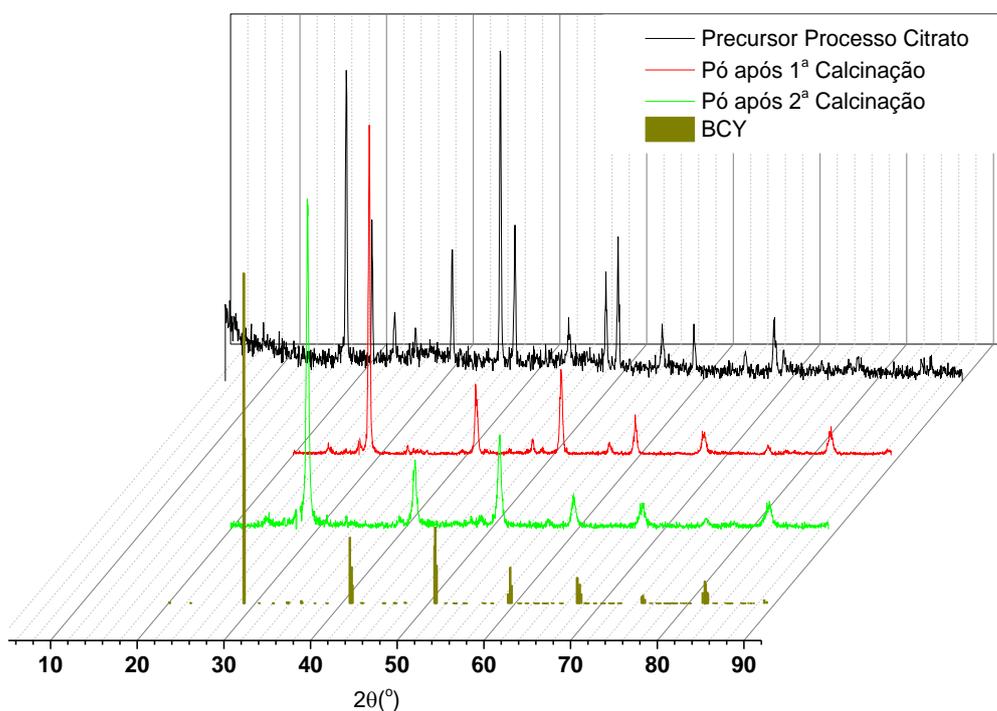


Figura 4.12 Difrátogramas de raios X das várias etapas relacionadas a preparação dos pós por processo citrato amorfo.

Nos casos de envelhecimento do dispositivo, é comum a emissão de outros comprimentos de onda e caso pequenas intensidade de um comprimento de onda distinto ao padrão analisado para o ensaio passem pelo filtro, essa radiação irá incidir na amostra. Como mostrado na seção de Materiais e Métodos, a lei de Bragg relaciona o valor de 2θ ao comprimento de onda da radiação incidente e dessa forma, a presença de ondas com dois comprimentos de onda distintos, mesmo que em intensidades distintas, promove aparecimento de dois picos para uma mesma distância interplanar.

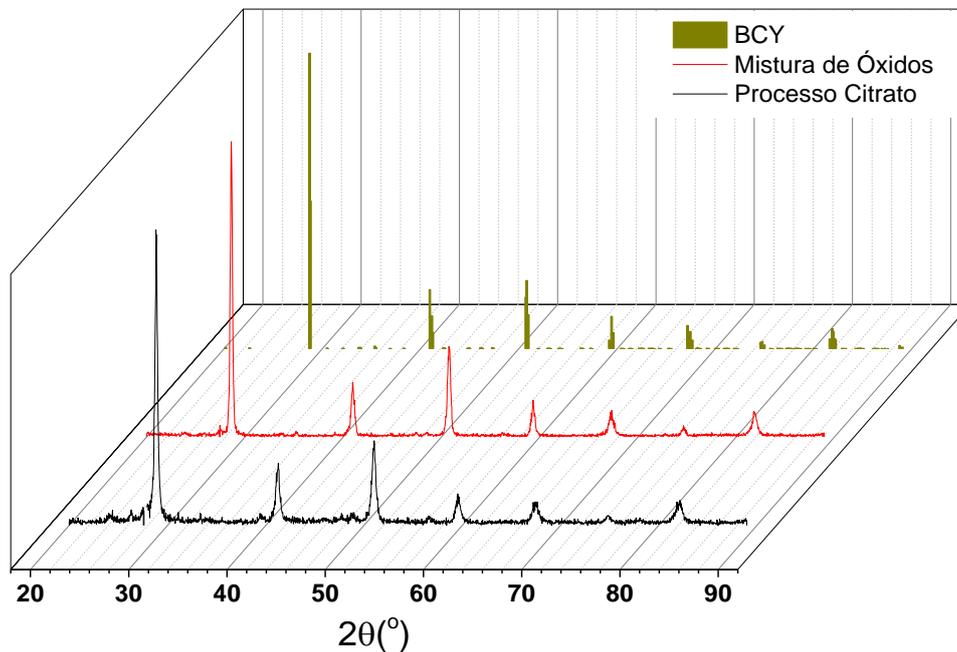


Figura 4.13 Difrátogramas de raios X dos pós cerâmicos preparados por ambas as rotas de processamento.

4.2 Sinterização Corpos Cerâmicos

Os pós cerâmicos, após secagem e desaglomeração, foram conformados por presagem isostática. Os valores de densidade dos corpos cerâmicos à verde são mostrados na tabela 4.1, onde observa-se que todos apresentaram valor médio superior à 55% da densidade teórica. Adicionalmente, observa-se que a densidade a verde do pó preparado por mistura de óxidos é ligeiramente maior do que aquela preparada por processo de citrato amorfo. Essa diferença é prevista para os casos de conformação via prensagem em função da formação de aglomerados em pós finos. Como reportado nas seções anteriores, entende-se que a utilização da segunda calcinação nos pós preparados por processo citrato foi responsável pelo engrossamento dos pós cerâmicos promovendo maior fluidez e compactação a verde do que esperado para essa rota de preparação de pós.

Tabela 4.1 Valores de densidade a verde dos corpos cerâmicos para ambas as rotas de processamento.

<i>Rota de Preparação</i>	<i>Densidade dos Corpos a Verde</i>
Citrato Amorfo	(56,72 ± 1,58) % Densidade Teórica
Mistura de Óxidos	(58,93 ± 1,78) % Densidade Teórica

As sinterizações foram realizadas e programadas com o objetivo de investigar como o programa de sinterização altera a microestrutura das cerâmicas de BCY. Nesse contexto, a temperatura e patamar de sinterização, taxa de aquecimento e número de etapas de sinterização foram variadas e seus efeitos na densificação foram sistematicamente analisados com o objetivo de elucidar a dinâmica de sinterização das cerâmicas a base de cerato de Bário sem o uso de aditivos.

4.2.1 Sinterização Convencional dos pós preparados por Processo Citrato

A figura 4.14 mostra a curva de densificação obtida para os pós compactados e preparados pela rota citrato, sinterizados com taxa de aquecimento de 800° C/h (tratada ao longo das discussões como taxa convencional) e foi possível observar um crescimento monótono entre as temperaturas de 1250 e 1450° C com o atingimento de densidades acima de 95% da densidade teórica a partir de 1450° C. A comparação entre as densidades para 1450° C e 1550° C, onde não há mudança significativa, indica que a partir dessa temperatura os processos de transporte de matéria são responsáveis por promover prioritariamente o crescimento de grão. A dificuldade associada a identificação e separação de quais processos de difusão estão efetivamente guiando o processo de sinterização não permite a conclusão de que em temperaturas inferiores à 1450°C haja exclusivamente a presença de processos de difusão que levem à densificação, ou seja, aqueles onde a difusão ocorre a partir da região de contorno de grão para a região do pescoço ou para poros[59].

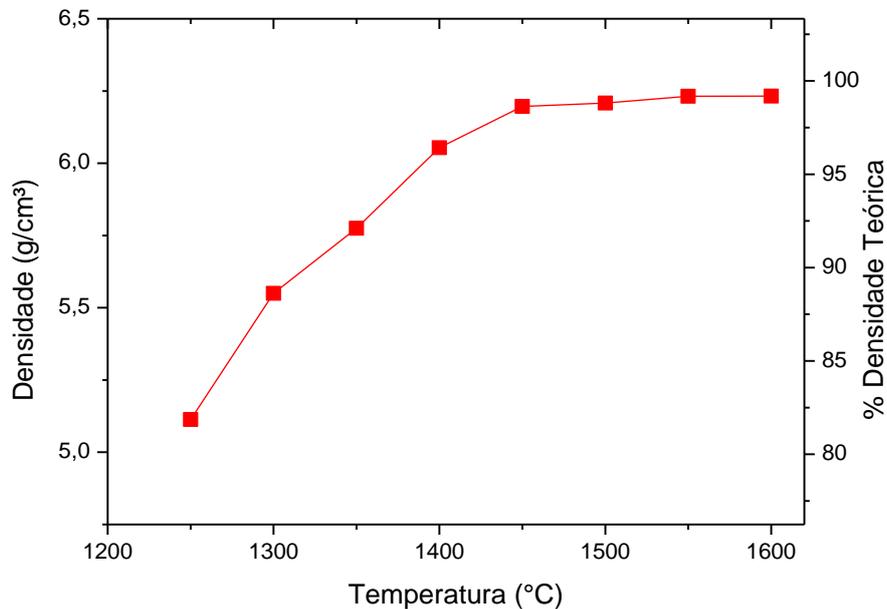


Figura 4.14 Valores de Densidade em função da temperatura de sinterização por 10h de patamar.

A figura 4.15 mostra o ensaio de sinterização em dilatômetro realizado com o corpo cerâmico a verde e preparado com pó do processo citrato amorfo. O ensaio foi realizado com a taxa de aquecimento convencional até a temperatura de 1450° C com um patamar posterior de 1 hora e taxa de resfriamento de 1000° C/h, que é a mesma taxa utilizada nas condições de sinterização. A curva de retração obtida pode ser dividida em pelo menos três regiões como indicado na figura. Na região I praticamente não ocorreu variação dimensional na amostra. Embora inúmeros trabalhos reportem a sinterização em condições não isotérmicas, entende-se que em baixas temperaturas os processos de difusão atômica não foram termicamente ativados e dessa forma a região I corresponde a baixas temperaturas. A região II apresenta a maior taxa de contração do corpo cerâmico e pode ser relacionada ao fim da etapa de aquecimento, onde os processos de difusão foram acionados, e ao início do patamar. A região III apresenta ligeiro aumento na contração, contudo em magnitude inferior à contração observada na região II.

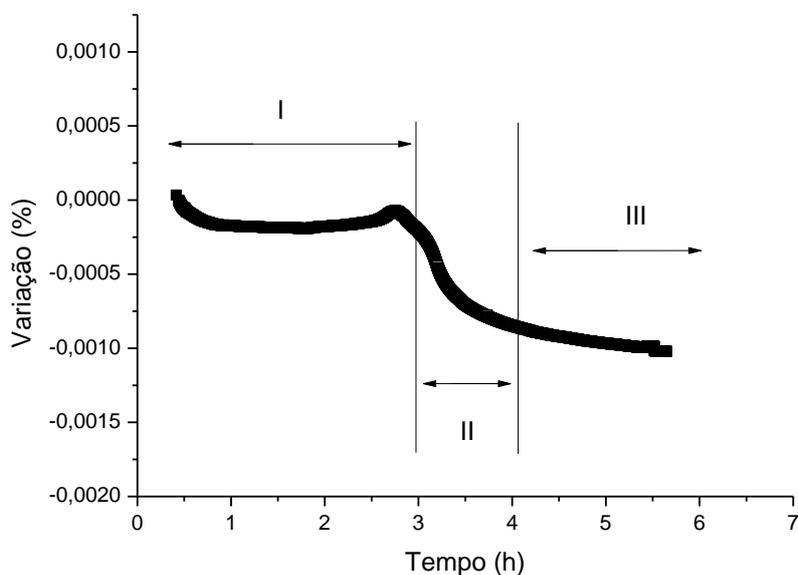


Figura 4.15 Curva de retração linear em função do tempo para os pós preparados por processo do citrato amorfo.

A melhor compreensão dos processos de sinterização associados à cada uma das regiões é guiada pela figura 4.16, onde a contração é investigada em função da temperatura durante a etapa de aquecimento e em função do tempo durante o patamar de sinterização. As duas figuras mostram que a região II é composta pela fase de aquecimento e pelo patamar de sinterização, contudo a maior contração é observada durante a fase de aquecimento é possível observar que esta ocorre nas temperaturas entre 1100 e 1450° C de maneira abrupta e esse comportamento é relacionado com a sinterização em fase líquida.

A derivada das curvas de contração linear permite uma análise complementar sobre os momentos em que o corpo cerâmico sofre maior retração. As figuras 4.17 representam as derivadas das curvas mostradas na figura 4.16. Esses resultados apoiam a idéia que a retração ocorre com maior intensidade no fim da etapa de aquecimento e durante o patamar, o que fora caracterizado como região II anteriormente.

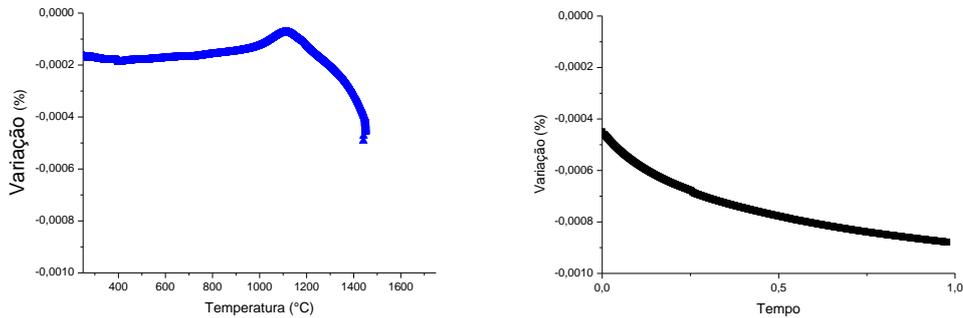


Figura 4.16 Curva de retração linear para a rota do processo do citrato amorfo durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).

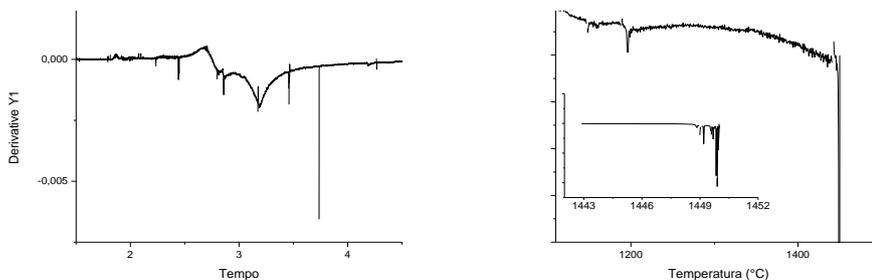


Figura 4.17 Derivada das curvas de retração linear do processo do citrato amorfo.

A literatura carece de diagramas de fases do sistema ternário Ba-Ce-Y e dessa maneira as referências sobre a formação de fase líquida durante a sinterização são inconclusivas. O sistema BaCeO_3 foi investigado através de diagrama de fases onde é reportada a formação de fase líquida em temperatura $\sim 1480^\circ \text{C}$, contudo a adição de Ítrio altera essa previsão como reportado por Guha e colaboradores[67]. Embora Haile[48,56] e colaboradores tenham relatado alteração na dinâmica de sinterização em função do desvio de estequiometria do Bário, para o cerâmicas não dopadas, não há estudos sobre a dependência sistemática entre tipo e concentração do dopante e a sinterabilidade de cerâmicas a base de BCY nas situações onde não há desvio de estequiometria. Adicionalmente, o sistema ternário Ba-Y-Cu foi investigado e foi reportada a formação de fases compostas por Ba e Y em temperaturas

próximas a 810°C [79]. Dessa forma, a sinterização por fase líquida poderia ser promovida nas seguintes opções: i) formação de fase líquida dentro da própria composição de BCY; ii) formação de fase líquida composta de Ba e Y; iii) formação de fase líquida rica em Cério, relacionada diretamente com a formação da fase composta de Ba e Y.

A figura 4.18 mostra os resultados da difração de raios X para as amostras preparadas por processo citrato e sinterizadas por 10h entre 1250 e 1550°C , e é possível observar que em todas as condições de sinterização a fase perovskita BCY é formada. Contudo também é válido ressaltar o aparecimento de um pico de intensidade a esquerda do primeiro pico relacionado à fase perovskita.

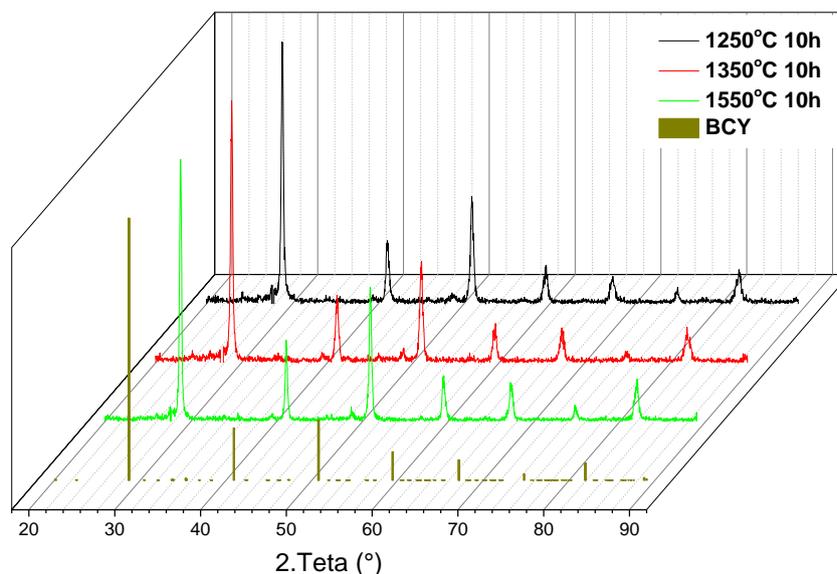


Figura 4.18 Difrátogramas das amostras preparadas pelo processo citrato sinterizadas em diversas temperaturas com o patamar de 10 horas em comparação com o padrão BCY.

A figura 4.19 mostra os picos relacionados anteriormente com ampliação e comparados com algumas das fases cristalinas relatadas na seção de caracterização dos pó e embora o primeiro pico de maior intensidade seja compatível à estrutura fluorita $(\text{Ce},\text{Y})\text{O}_2$, não existe compatibilidade sistemática para os outros valores de 2.Teta reforçando a não formação de fase secundária rica em Cério.

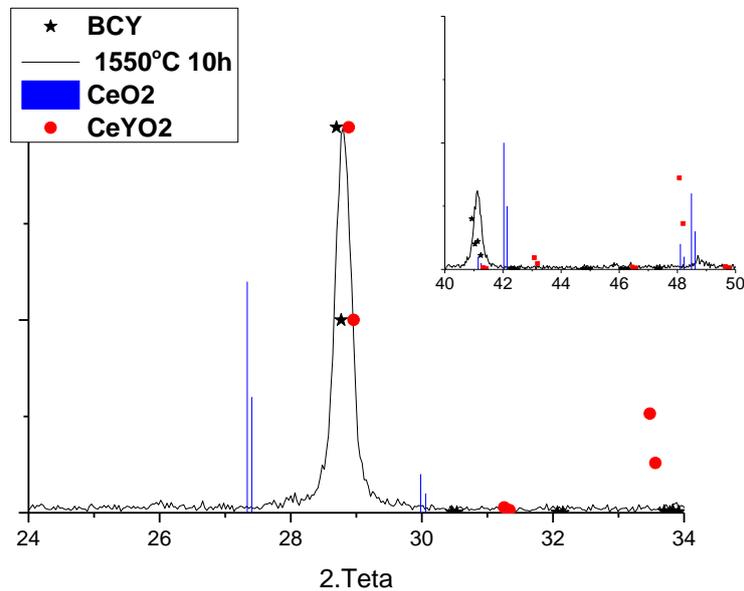


Figura 4.19 Difratoograma da amostra sinterizada a 1550° C por 10h e a comparação as fases cristalinas de BCY, óxido de Cério e óxido de Cério dopado com Ítrio.

Mesmo sem a identificação de fases cristalinas ricas em Cério, a formação de fases amorfas com óxido de cério, que não são identificadas no ensaio de difração de raios X, deve ocorrer às custas da formação de fases ricas em Bário e Ítrio e as figuras 4.20-4.23 comparam os difratogramas de amostras sinterizadas com essas fases. As fases cristalinas ricas em Bário comparadas na figura 4.20 e 4. 21 não apresentaram picos de intensidade coincidentes com os picos de maior intensidade observado em todos os difratogramas de amostras sinterizadas. Contudo, à direita do primeiro pico de intensidade da ficha BCY há também um pequeno pico para as menores temperaturas de sinterização e o mesmo desaparece gradualmente a medida que a temperatura de sinterização aumenta, como é observado nas figuras. Adicionalmente, é possível ver o alinhamento desse pico de maior intensidade com fases ricas em ítrio na figura 4.22 e o desaparecimento indica que o aumento da temperatura de sinterização

pode promover a incorporação dos átomos de ítrio à rede cristalina. Embora o primeiro pico de intensidade tenha sua largura e simetrias alteradas na mesma região do pico de maior intensidade do equivalente para as fases Y_2O_3 e $Y_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.6}$, as regiões próximas a 33° e a 57° não mostram o mesmo comportamento.

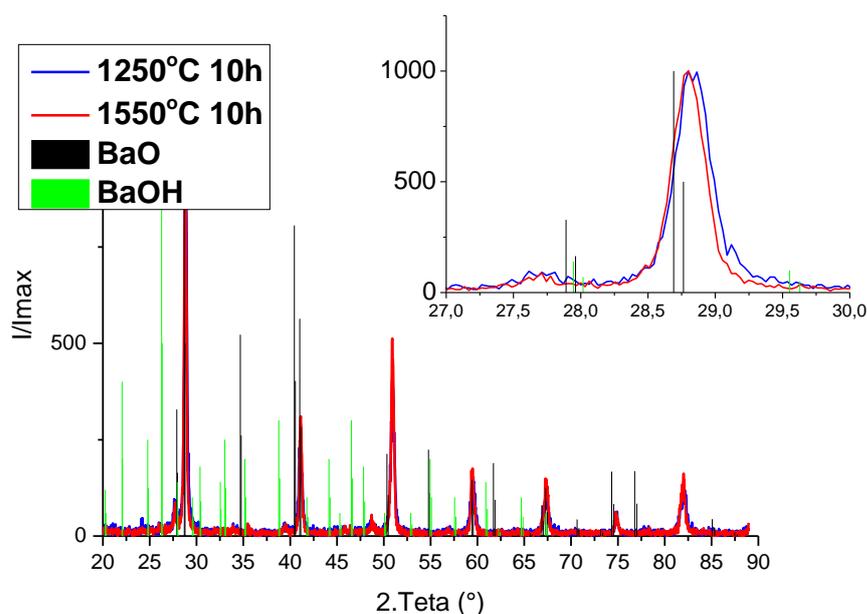


Figura 4.20 Difratomogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e a comparação com os padrões de difração de óxido e hidróxido de Bário.

Além das possibilidades de formação de fases com Ítrio, Bário e Cério, existe também a possibilidade da assimetria observada na região do primeiro pico de maior intensidade ser decorrente da presença de outras estruturas cristalinas na fase perovskita em decorrência do aumento de temperatura e da incorporação do ítrio como dopante. A figura 4.24, mostra a comparação entre o primeiro pico de difração e as outras simetrias perovskita relacionadas ao cerato de bário e distintas apenas pela simetria da rede cristalina e é possível observar que a localização e as intensidades relativas dos picos de difração são compatíveis somente as simetrias ortorrômbica, cúbica e romboédrica.

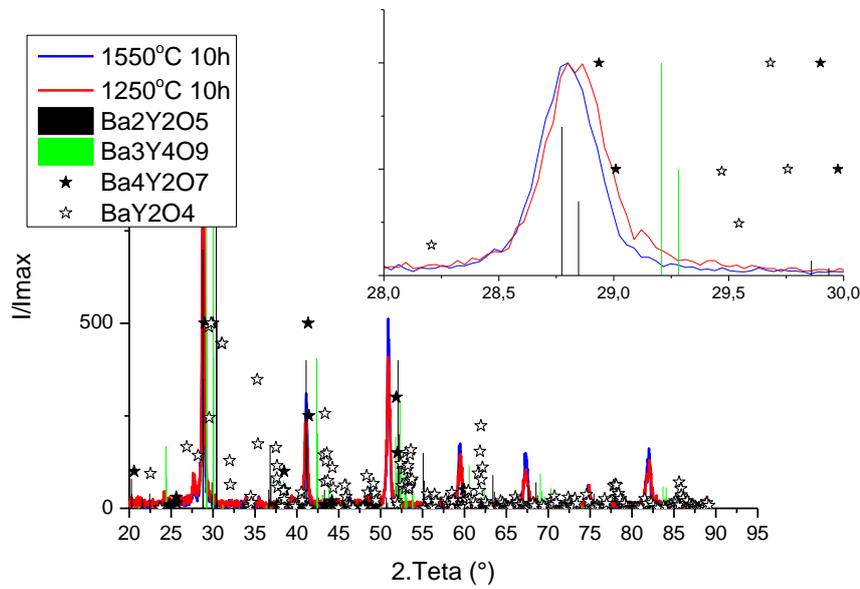


Figura 4.21 Difratogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões de fases ricas em Bário.

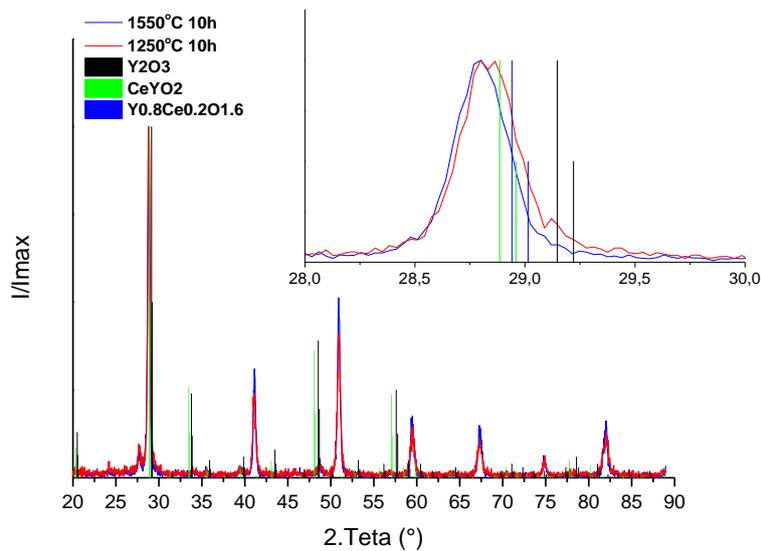


Figura 4.22 Difratogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões de fases ricas em Ítrio.

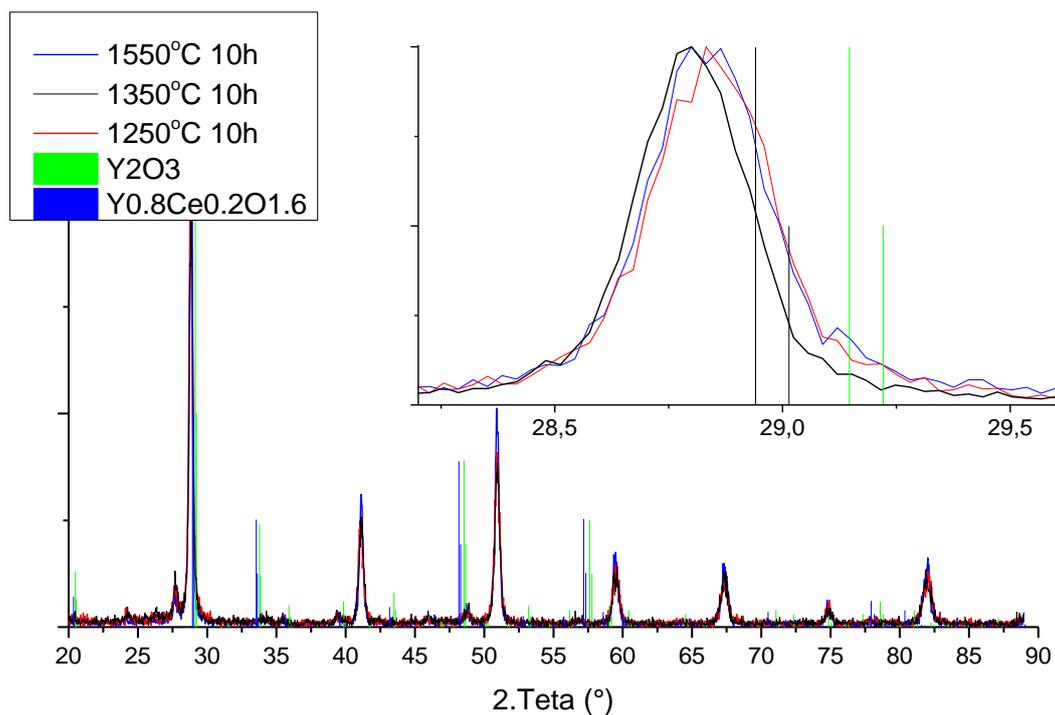


Figura 4.23 Difratogramas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e a comparação com os padrões de fases ricas em Ítrio.

A figura 4.25 mostra a ampliação do primeiro pico de intensidade dos difratogramas mostrados na figura 4.24 e mostra que não há compatibilidade na localização do primeiro pico de maior intensidade para a estrutura romboédrica e os observados para as amostras sinterizadas. Embora as estruturas comparadas nessas figuras refiram-se a fase BaCeO₃ sem dopagem, o deslocamento do pico sugere a alteração na rede. A incorporação dos átomos de ítrio na rede é acompanhada de distorção, alteração no parâmetro de rede e transição para a simetria ortorrômbica e a alteração no parâmetro de rede reflete-se no deslocamento da posição do pico de intensidade. A figura 4.26 mostra o deslocamento do primeiro pico para a esquerda com o aumento da temperatura de sinterização de maneira similar ao observado para os picos de BaCeO₃ nas simetrias ortorrômbica e cúbica, indicando a incorporação do ítrio como dopante durante a fase de sinterização.

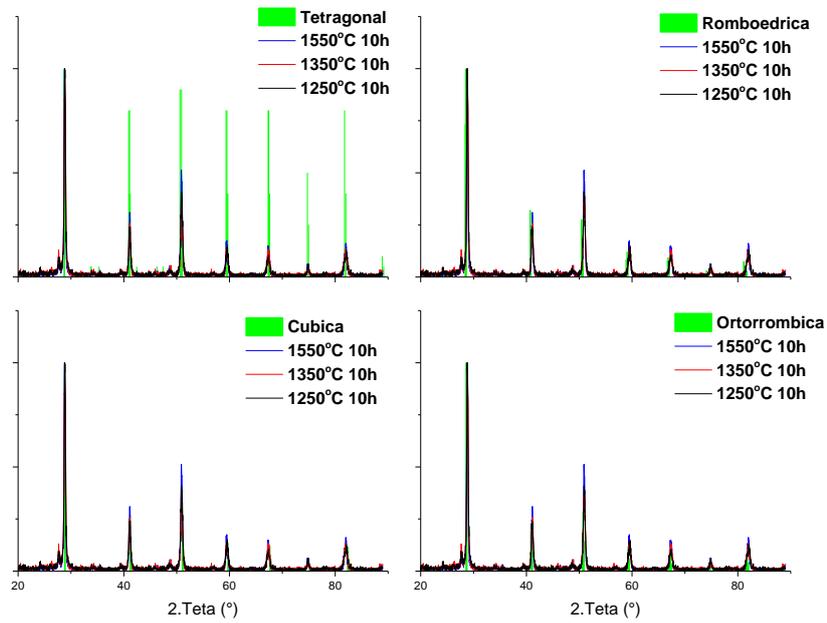


Figura 4.24 Difratoformas das amostras preparadas por processo citrato amorfo sinterizadas a 1250°C, 1350° e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias da fase perovskita BaCeO₃.

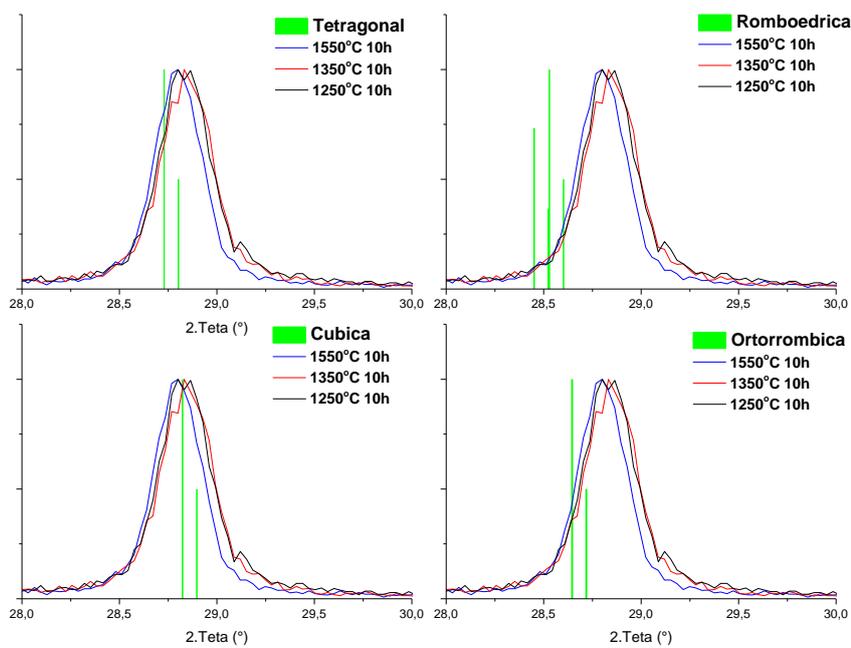


Figura 4.25 Difratoformas da figura 4.24 ampliados na região entre 28° e 30°.

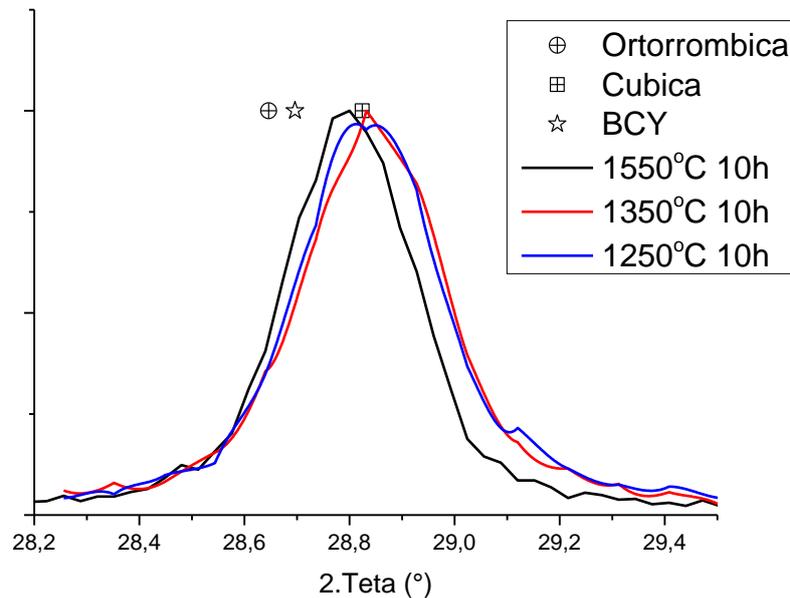


Figura 4.26 Difractogramas das amostras sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10h e comparados as simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO₃ e com BCY.

A discussão realizada ao longo dessa seção investigou a sinterização dos corpos cerâmicos preparados com pós de processo citrato amorfo e a influência da temperatura de sinterização, mantendo-se os outros parâmetros como taxa de aquecimento e patamar de sinterização constantes. As conclusões parciais referentes a densificação, retração e formação de fase ao longo da sinterização são expostas a seguir:

- i) *Densificação:* Os corpos cerâmicos apresentaram densificação considerável, acima de 95% em temperaturas de sinterização superiores a 1400°C. A curva de densidades em função do tempo e a curva de dilatométrica e sua derivada indicam que os processos de densificação intensificam-se em uma faixa estreita de temperaturas e esse corresponde o estágio intermediário de sinterização. Segundo German[60] a etapa intermediária de sinterização compreende o valor de retração entre 3 e 13%.

Durante o patamar de sinterização a taxa de retração é reduzida e pode ser associado principalmente ao estágio final de sinterização.

- ii) *Formação de Fase:* A formação da fase perovskita, previamente obtida no processo de calcinação, foi investigada através da comparação entre os resultados de difração de raios X junto a verificação de formação de outras fases cristalinas. Dentre as fases cristalinas analisadas, ricas em Cério, Bário e Ítrio apenas as fases de ricas em Ítrio apresentaram compatibilidade com o padrão de difração de raios X das amostras sinterizadas.

- iii) *Simetria da Fase Perovskita:* A análise da localização do primeiro pico de intensidade observado, próximo a 28° , indica que o aumento da temperatura de sinterização promove o deslocamento desse pico de intensidade para a esquerda com respectiva alteração do parâmetro de rede e alinhamento com a fase simetria ortorrômbica. Esse resultado pode ser relacionado a distorção da rede com a incorporação do ítrio na rede e dessa maneira o aumento na temperatura de sinterização favorece a dopagem e essa observação é compatível com o aparecimento das fases ricas em Ítrio comentada anteriormente.

As discussões seguintes guiam a investigação das propriedades de sinterização dos pós preparados por mistura de óxidos, e dessa maneira outros aspectos como observações na literatura para o sistema, influência da rota de preparação e limitações do equipamento serão abordados.

4.2.2 Sinterização Convencional dos pós preparados por Mistura de Óxidos

A figura 4.27 mostra os valores de densidade em função da temperatura para os corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos e sinterizados com

taxa de aquecimento convencional e tempo de patamar igual a 10 horas. A densidade dos corpos cerâmicos apresenta um crescimento abrupto entre as temperaturas de 1300°C e 1450°C e esse comportamento é comumente relacionado à sinterização auxiliada por fase líquida. Como reportado anteriormente, a literatura relata a formação de um eutético em temperaturas próximas a 1480°C na formação da fase BaCeO₃ sem a adição de Ítrio contudo esse resultado não consegue conduzir a compreensão do caminho de sinterização na composição BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}. A partir da temperatura de 1450°C a densidade não apresenta mudanças significativas e isso indica os corpos cerâmicos sinterizados a partir dessa temperatura distinguem-se pelo tamanho médio de grão. A figura 4.28 permite uma análise adicional sobre a taxa de densificação, interpretada como a derivada da densidade em relação ao aumento de temperatura e a maior variação na densidade ocorre próxima a 1350°C.

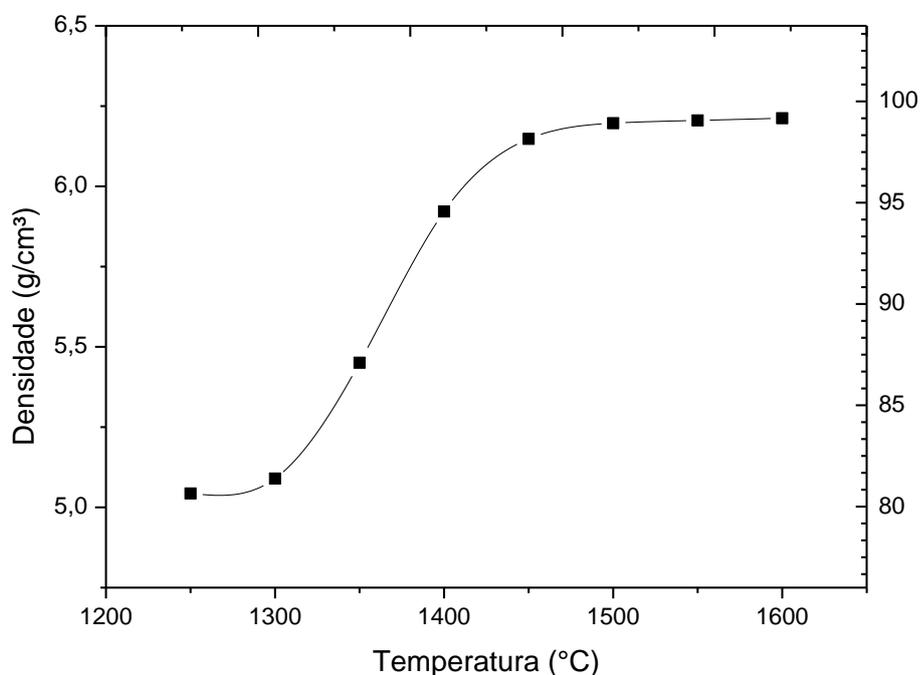


Figura 4.27 Valores de densidade dos corpos cerâmicos sinterizados em diversas temperaturas por 10 horas.

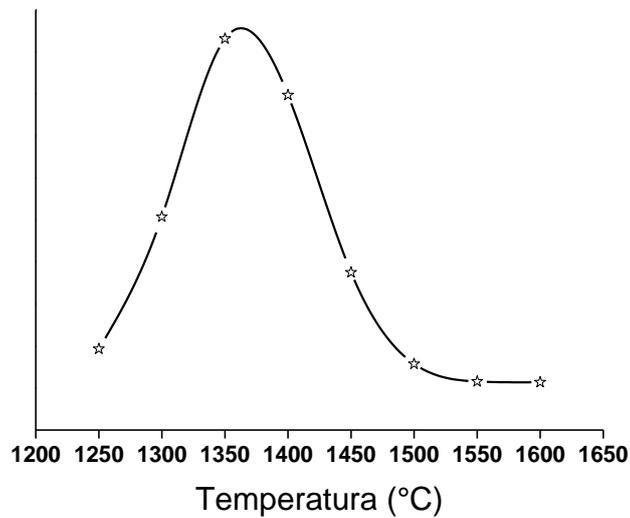


Figura 4.28 Derivada da curva mostrada na figura 4.28

O ensaio de dilatometria referente a sinterização dos corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos é mostrado na figura 4.29 onde a curva de retração em função do tempo pode ser dividida em ao menos três regiões, de maneira similar à observada na curva de retração para os pós preparados pelo método do citrato amorfo. Adicionalmente, a região dois pode ainda ser subdividida em duas etapas: a diminuição sistemática no percentual de retração e um pequeno aumento nesse percentual.

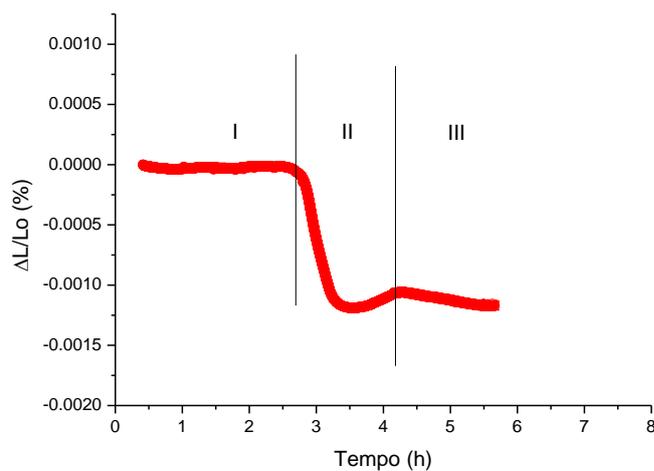


Figura 4.29 Curva de retração linear em função do tempo para amostra preparada pelo método de mistura de óxidos.

A figura 4.30 mostra os resultados de dilatometria em função da temperatura, nas etapas de aquecimento em taxa convencional e em função do tempo durante o patamar de 1 hora de sinterização. A curva à esquerda apresenta o início da retração em torno de 1100°C repetindo o comportamento observado para os pós de processo citrato amorfo e até o alcance da temperatura de patamar, 1450°C, o aumento da retração ocorreu de forma sistemática e monótona com o aumento da temperatura. A curva a direita mostra que durante o patamar de sinterização a retração apresentou uma diminuição e na sequência retornou ao seu valor inicial.

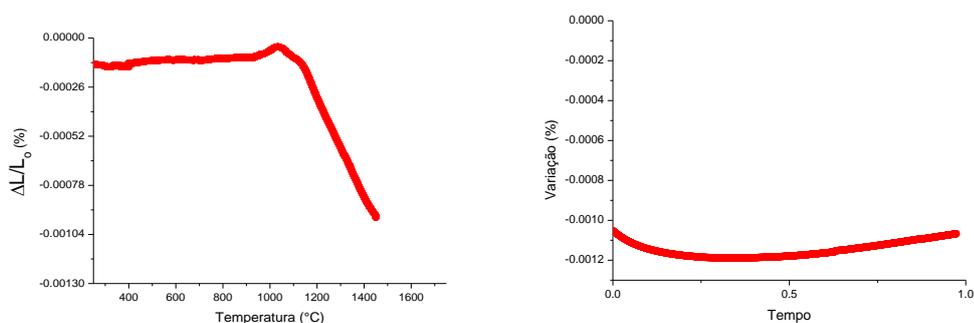


Figura 4.30 Curva de retração linear para a rota do processo de mistura de óxidos durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).

O comportamento observado na curva de retração adicionado aos resultados na curva de densificação indicam que o processo de sinterização ocorre em fase líquida. Ambas as curvas mostram máximos de variação faixas distintas de temperatura e também possuem interpretações distintas. O resultado do ensaio de dilatometria sugere que a partir de 1100°C existe uma rápida reconfiguração do particulado levando à retração abrupta do corpo cerâmico e essa retração pode ser associada tanto a formação da fase líquida, crescente com o aumento de temperatura, como também com a distribuição da mesma. A formação e a molhabilidade da fase líquida podem ser favorecidas com aumento da temperatura. Adicionalmente, o resultado observado na curva de

densificação, onde há um pico de aumento de densidade a partir de 1350°C, indica que a partir dessa temperatura a fase líquida formada tem propriedades suficientes para auxiliar o processo de sinterização e a partir de 1450°C essa fase tem propriedades suficientes para que os corpos apresentem alta densificação.

A figura 4.31 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios X para as amostras sinterizadas em diversas temperaturas. A comparação entre as três temperaturas de sinterização mostra em todos os casos os picos de intensidade estão alinhados com os picos de intensidade observados na fase BCY. Os picos de intensidade adicionais observados à esquerda do primeiro (~28°) e do terceiro (~50°) pico de intensidade refletem a mesma observação realizada com os pós preparados por citrato amorfo.

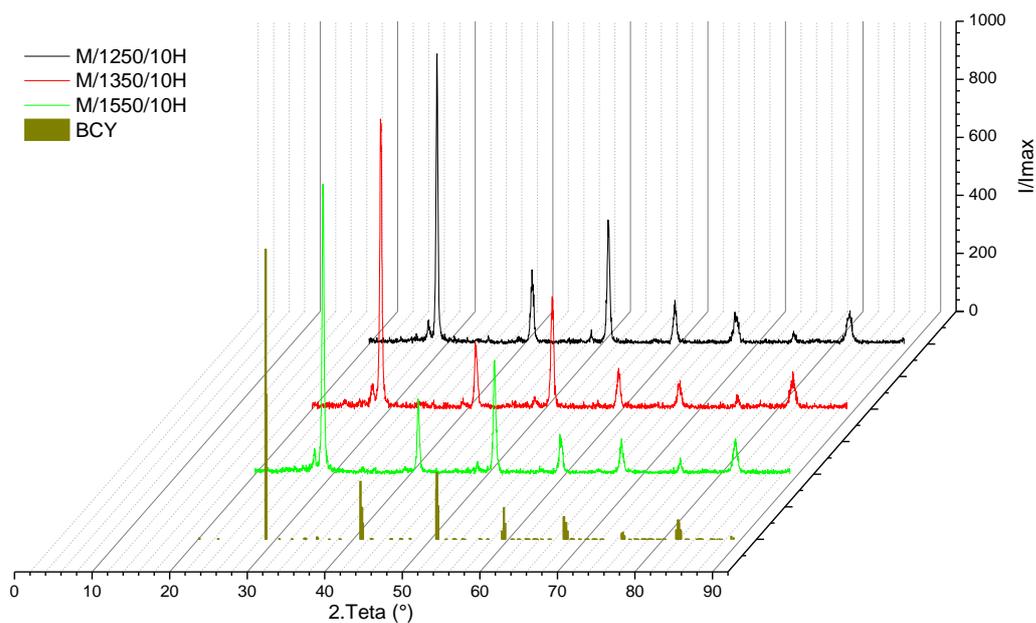


Figura 4.31 Difrátogramas das amostras preparadas por processo de mistura de óxidos sinterizadas em diversas temperaturas com o patamar de 10 horas em comparação com o padrão BCY.

Os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras preparadas por mistura de óxidos serão analisados no mesmo caminho realizado para as

amostras preparadas por citrato amorfo em relação à presença de outras fases ricas em cério, bário ou ítrio, e também em relação a simetria da fase perovskita. A figura 4.32 compara o primeiro pico de intensidade da estrutura perovskita com fases ricas em cério onde nenhuma fase rica em Cério apresenta compatibilidade com os difratogramas da amostra sinterizada da mesma forma que observado e discutido para os pós preparados por processo citrato.

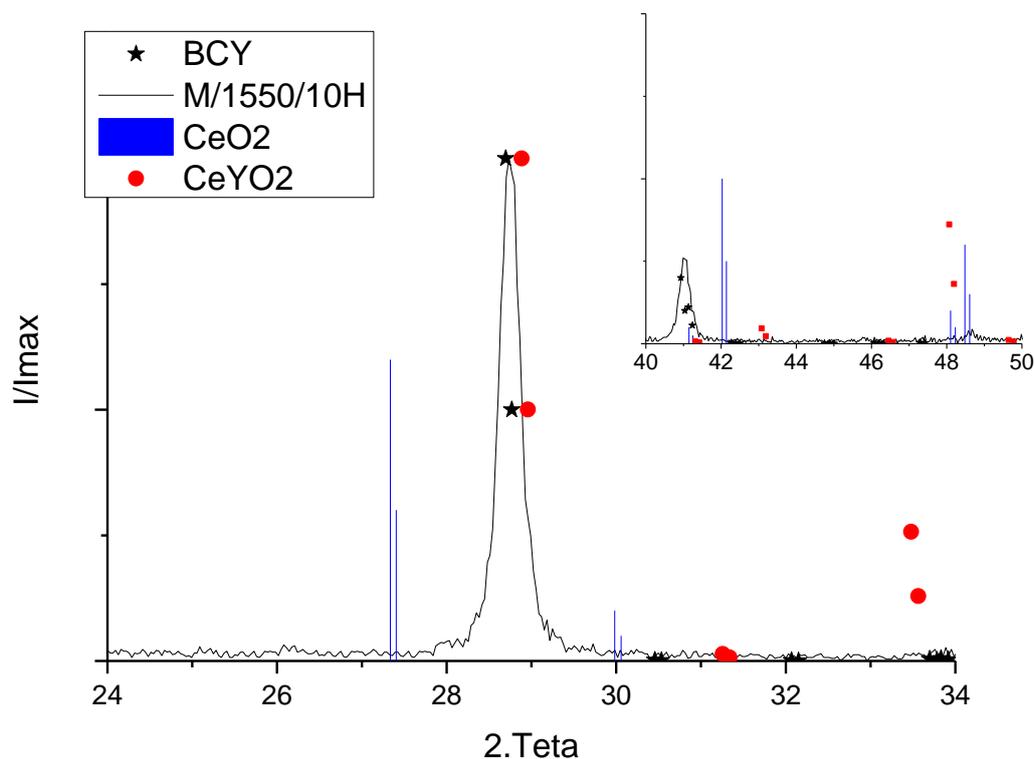


Figura 4.32 Difratograma da amostra sinterizada a 1550°C a 10 horas e a comparação com fases cristalinas ricas em Cério.

As figuras 4.33 – 4.35 comparam os difratogramas dos corpos sinterizados a 1250 e 1550°C por 10 horas com padrões de fases cristalinas ricas em Bário e Ítrio. No caso de óxido e hidróxido de bário, não foi observada compatibilidade sistemática entre os picos de intensidade na figura 4.33; enquanto na figura 4.34 a comparação das amostras sinterizadas com os padrões das fases de bário e ítrio exclui a possibilidade das fases secundárias cristalinas analisadas. A figura

4.35 compara os padrões dos corpos sinterizados com os padrões as fases óxido de Ítrio e óxido de Cério dopado com Ítrio sem mostrar a presença dessa fase. A formação da fase fluorita referente ao óxido de Cério foi reportada na literatura por Wu[80] e colaboradores e sua presença foi relacionada com o desvio de estequiometria do Bário na rede cristalina, o qual pode ser relacionado a perda de Bário em altas temperaturas de sinterização ou devido a acomodação de Bário em posições intersticiais da rede como previsto em trabalhos de Haile[48] e colaboradores.

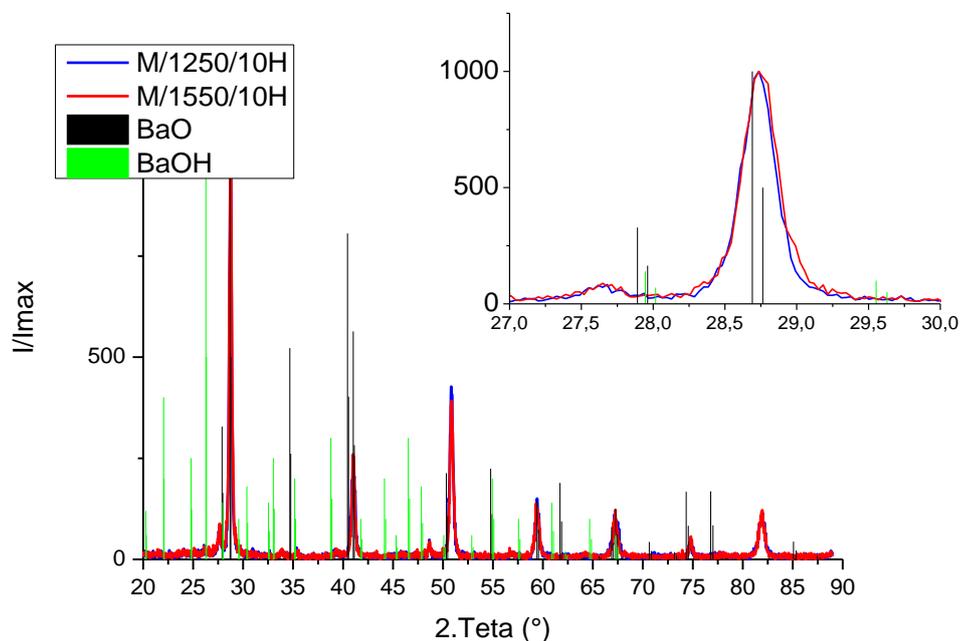


Figura 4.33 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e comparadas com os padrões de hidróxido e óxido de Bário.

O pico de intensidade dos corpos sinterizados próximo a $28,5^\circ$ apresenta-se assimétrico e essa assimetria altera-se com a temperatura de sinterização. No caso dos pós cerâmicos preparados pela rota química, a análise desse pico de intensidade foi feita por comparação às fases ricas em ítrio, em função de ser o elemento adicionado na forma de dopante

promovendo distorção na rede; e também sobre a simetria da fase perovskita que apresenta variações principalmente relacionadas à acomodação do dopante.

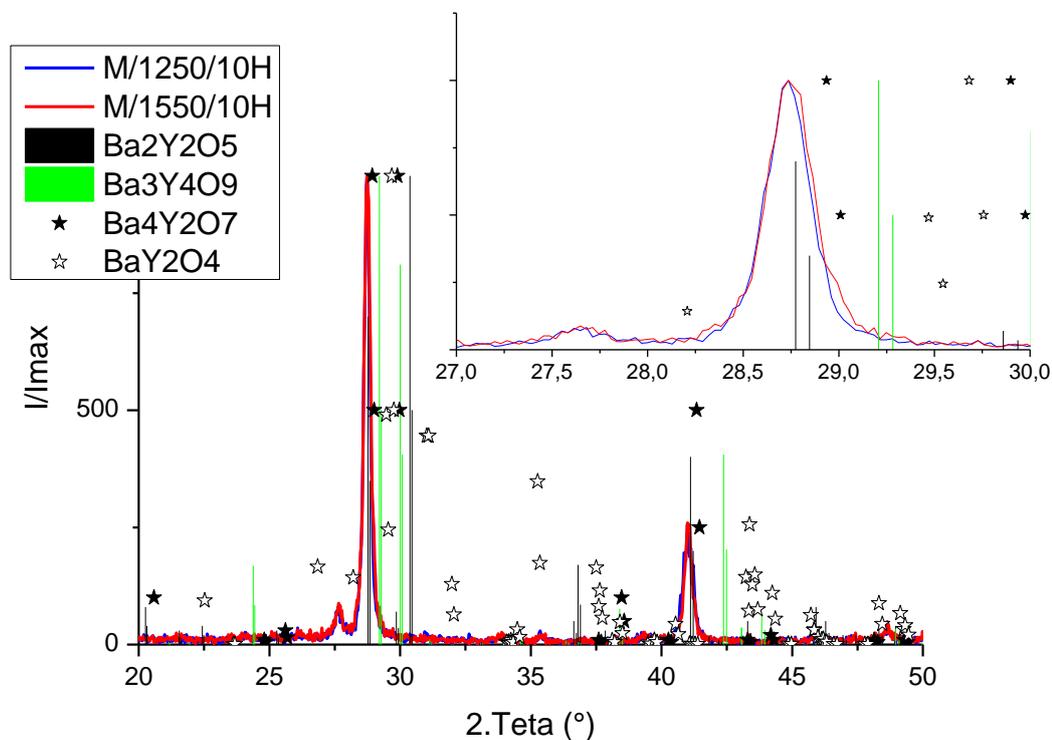


Figura 4.34 Difratomogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e comparadas com os padrões de fases cristalinas ricas em Bário.

A figura 4.36 mostra os padrões de difração das fases óxido de ítrio, óxido de cério dopado com ítrio e cerato de bário dopado com ítrio, que é a fase de interesse nesse trabalho. A ampliação do primeiro pico de intensidade mostra perfis distintos para os corpos sinterizados a 1250, 1350 e 1550°C. O difratograma da amostra sinterizada a 1250°C mostra a um pico estreito sem indícios de fase secundária enquanto que o da amostra sinterizada a 1550°C apresenta o pico mais alargado e com uma pequena alteração à direita.

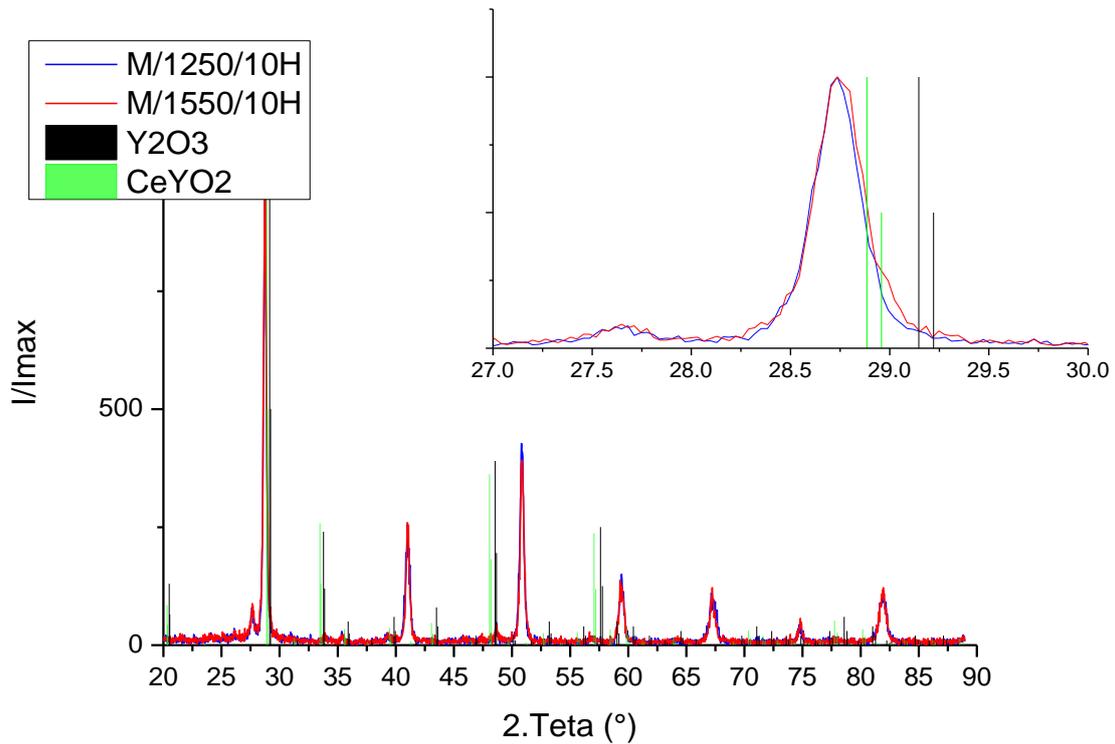


Figura 4.35 Difrátogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C e 1550°C por 10 horas e comparadas com os padrões de fases cristalinas ricas em Ítrio e Cério.

O pico referente à sinterização em 1350° C apresenta a maior assimetria dentre as três condições de sinterização sendo significativamente deslocado para direita e indicando a presença de outra fase. A comparação feita na figura 4.36, indica a possibilidade de fases ricas em Ítrio serem responsáveis pela alteração na simetria do pico no mesmo caminho da discussão realizada para as amostras preparadas por processo citrato. Em virtude da manutenção da estequiometria geral, entende-se que a formação dessa fase pode ser em consequência da acomodação de bário na posição B da fase perovskita ABO_3 ou ainda na posição intersticial da rede.

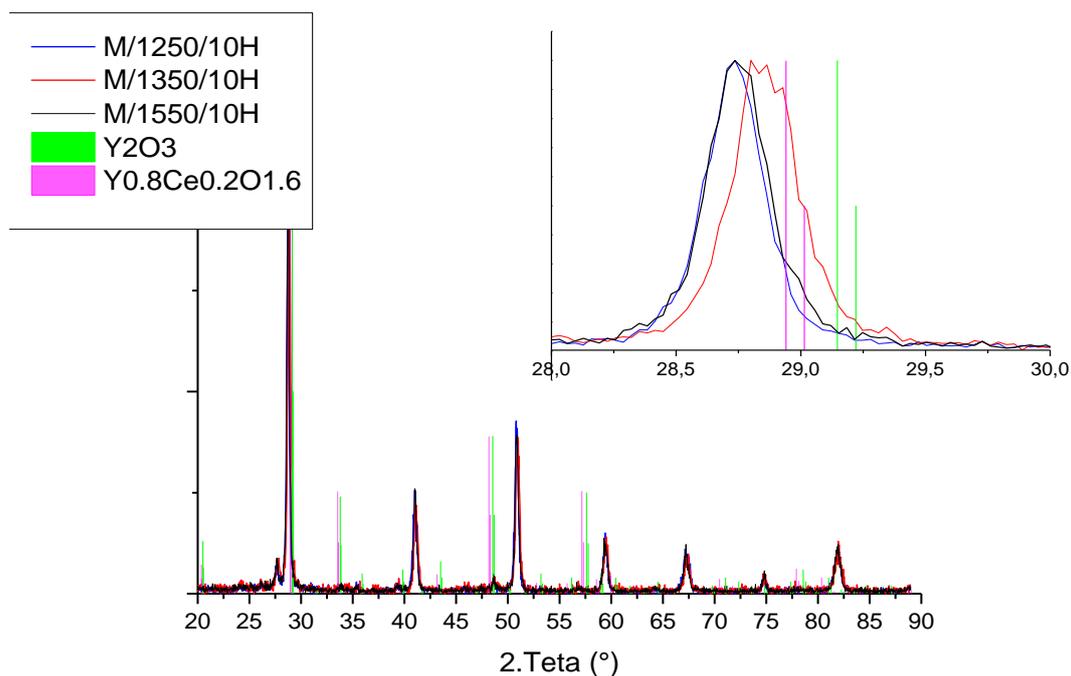


Figura 4.36 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10 horas e comparadas aos padrões de fases de BCY, óxido de Ítrio e óxido de Cério dopado com Ítrio.

As figuras 4.37-4.39 apresentam a comparação das diferentes simetrias da fase perovskita com os difratogramas obtidos para os corpos sinterizados. Na figura 43 e 44, a análise dos padrões de difração e a ampliação da região entre indicam compatibilidade com as simetrias cúbica e ortorrômbica do cerato de Bário não dopado. A figura 45 faz uma compara entre a posição do primeiro pico de intensidade dessas fases e os corpos sinterizados e os corpos sinterizados a 1250 e 1550° C apresentam os picos em posições similares e mais próximas ao pico referente à simetria ortorrômbica. Entende-se que a alteração na posição do pico de intensidade reflete a alteração nos parâmetros da rede relacionados a incorporação do ítrio como dopante na rede e a localização do pico BCY entre os picos da simetria ortorrômbica e cúbica da fase BaCeO_3 , sem a presença de dopante, confirma essa tendência.

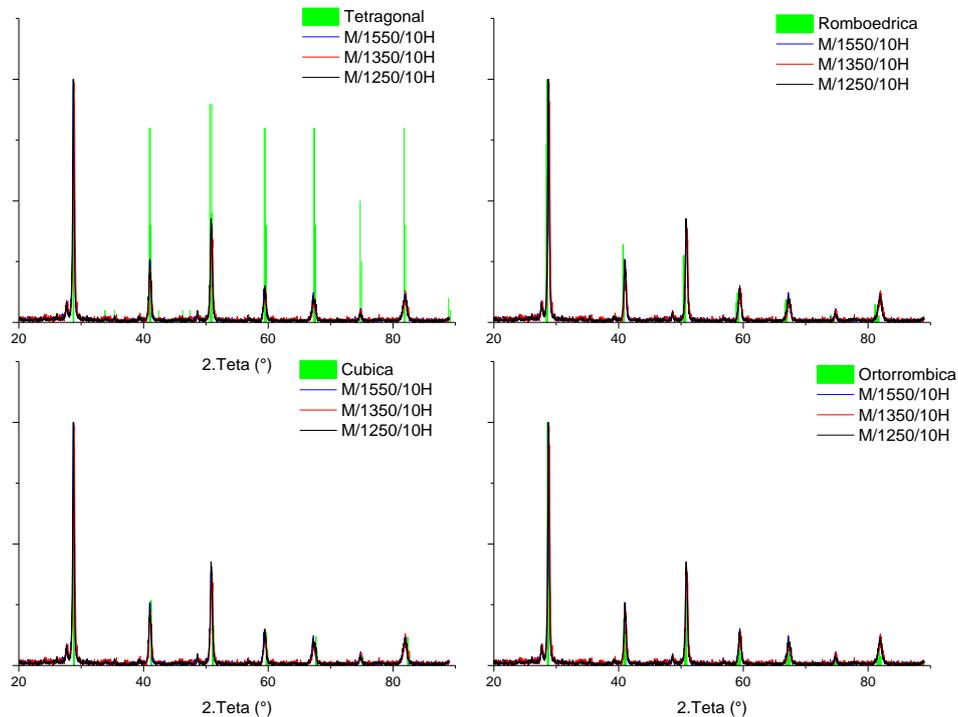


Figura 4.37 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550°C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias da fase perovskita BaCeO₃.

O pico referente a sinterização a 1350°C por sua vez apresenta-se próximo ao pico referente à simetria cúbica e embora esse pico seja relacionado à composição sem dopante, a comparação com sua posição serve como guia para avaliação da distorção promovida na rede e da incorporação do Ítrio.

A alteração do perfil do pico de intensidade com a temperatura de sinterização vai ao encontro do observado nos resultados referentes a densificação e a discussão sobre a dependência da temperatura de sinterização com a densificação e formação da fase cristalina será feita a seguir. Estas são as conclusões parciais acerca da relação entre temperatura de sinterização, a densificação e a formação de fases.

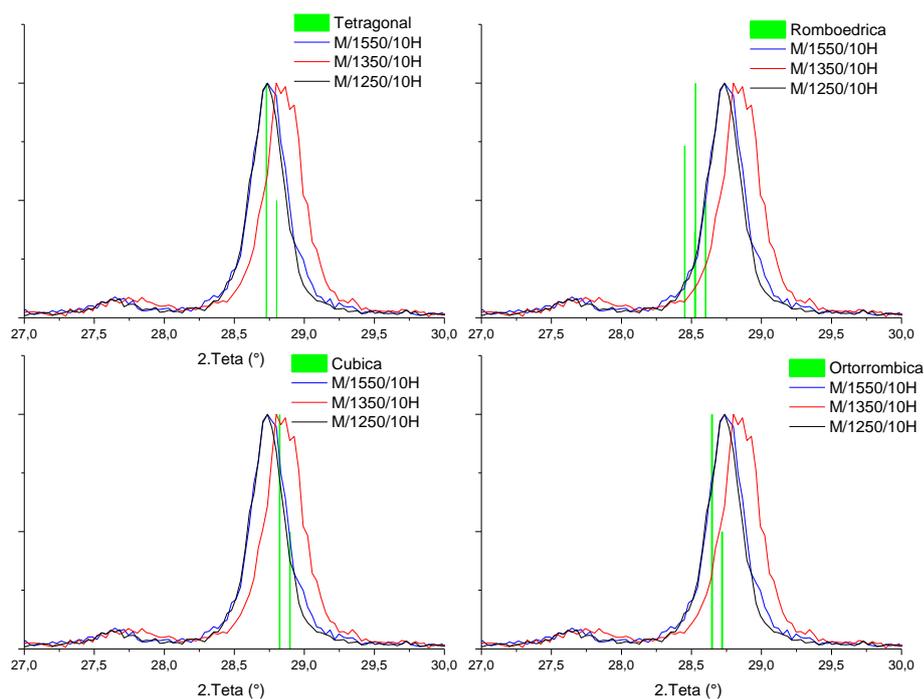


Figura 4.38 Difractogramas da figura 4.37 ampliados na região entre 28 e 30°.

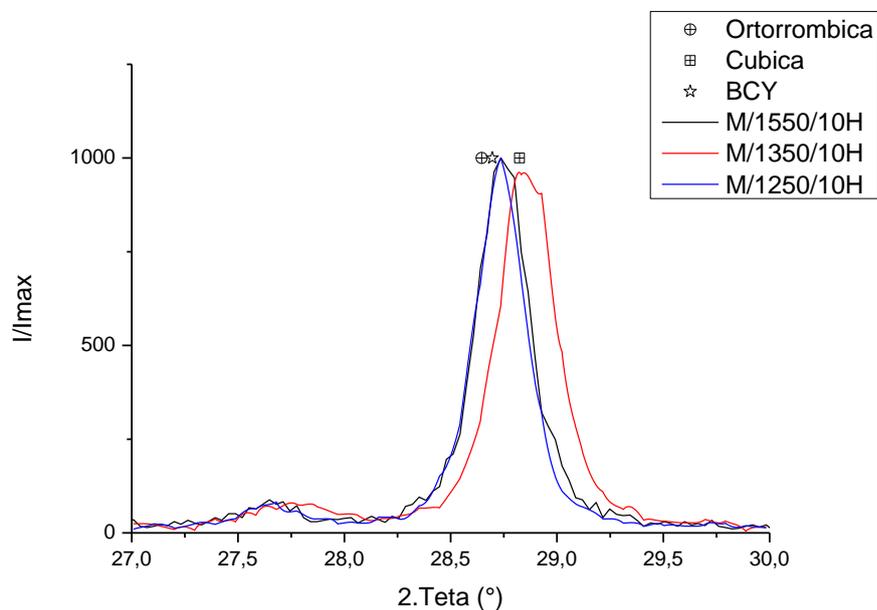


Figura 4.39 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos sinterizadas a 1250°C, 1350°C e 1550° C por 10 horas e a comparação com os padrões das simetrias cúbica e ortorrômbica da fase perovskita BaCeO₃ e com a fase BCY

- i) *Densificação:* A densidade dos corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos apresentou valores acima de 90% da densidade teórica em temperaturas superiores a 1400° C e o cálculo da derivada da curva de densificação mostra que um pico na variação da densificação a partir de 1350° C. Adicionalmente, os resultados de dilatométrica mostraram uma retração abrupta do corpo cerâmico a partir de 1100° C e com a manutenção do aquecimento essa retração também aumentou. Esse resultado sugere que a partir de 1100° C houvera a formação da fase líquida contudo apenas a partir de 1350° C essa fase foi capaz de auxiliar a sinterização. A comparação com o diagrama de fases do sistema BaCeO₃ indica que a formação do eutético em temperaturas próximas a 1380° C pode ser um indicativo da formação de fase líquida, a qual poderia ser formada com ou sem a participação do ítrio.
- ii) *Formação de fase perovskita:* As comparações realizadas entre os resultados de difração de raio-x e diversas fases cristalinas ricas em bário, cério e ítrio foi realizada da mesma forma que fora observado para os pós preparados por citrato amorfo. Em ambas as situações a compatibilidade parcial entre picos adicionais e essas fases não foi conclusiva. Além disso, o aparecimento sistemático de picos à esquerda dos picos principais de intensidade não pôde ser relacionado à nenhuma fase cristalina.
- iii) *Simetria da fase perovskita:* A alteração na temperatura de sinterização promoveu alteração na localização do primeiro
- iv) pico de intensidade de modo que a sinterização na temperatura de 1350° C apresentou o pico mais próximo à simetria cúbica e essa por sua vez é associada a não incorporação do dopante na rede. Além disso, essa é a mesma temperatura na qual foi observado um aumento da taxa de densificação.

Na seção seguinte, serão discutidos e comparados aspectos relacionados à sinterização de corpos cerâmicos de composição BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d} e a

dependência da sinterabilidade com a temperatura e com a rota de processamento dos pós cerâmicos

4.2.2 Considerações finais sobre a influência da temperatura e da rota de preparação dos pós cerâmicos na sinterização.

Os pós cerâmicos foram preparados objetivando boa compactação, observada através do valor de densidade a verde superior a 55% da densidade teórica e também a formação da fase perovskita ao fim do processo de calcinação. Devido à dificuldade necessária para a formação dessa fase cristalina em função de sua complexidade, entende-se que esse processo pode competir com o processo de sinterização caso o pó cerâmico apresente outras fases e isso pode alterar a sinterabilidade do pó. Nesse aspecto, a etapa de calcinação mostrou-se eficiente pois os difratogramas foram compatíveis com a fase BCY perovskita e ambos os pós apresentaram densidade a verde similares.

A comparação entre o pó cerâmico de ambas as rotas, mostra que os pós preparados por processo citrato amorfo mostrou picos adicionais à esquerda dos picos principais o que não fora observado com a mesma intensidade na preparação por mistura de óxidos. Contudo, esses picos adicionais foram observados nos corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos e sinterizados o que indica que o aparecimento precoce desses picos

A literatura reporta diversas possibilidades na formação de BCY referentes a excesso e deficiência de Bário principalmente, incluindo a possibilidade de formação de óxido de bário, hidróxido de bário e incorporação do bário fora do seu lugar na rede, ocupando um sítio intersticial ou ainda substituindo o cério na posição B da fase ABO_3 [46,48]. Adicionalmente, fases secundárias e intergranulares ricas em cério e/ou ítrio podem ser formadas tanto na forma cristalina como na forma amorfa[23,80]. Embora o desvio de estequiometria do bário seja determinante para a não formação da fase $BaCeO_3$, a dopagem com ítrio garante que mesmo com pequenos desvios na estequiometria do bário a fase perovskita será mantida como prioritária. Os ensaios de fluorescência de raios X não mostram desvios significativos na

composição para os corpos sinterizados como mostrado na figura 4.40 que compara as composições dos corpos sinterizados e dos pós cerâmicos, contudo a incorporação do bário em outras posições da rede, ou ainda a incorporação do ítrio na posição A, podem ocorrer em proporções inferiores aos limites de resolução do equipamento ou ainda se ocorrem simultaneamente podem garantir a manutenção da estequiometria geral mesmo com alterações locais na configuração da rede cristalina.

Dentre as fases investigadas nos ensaios de difração de raios-X, não houve alinhamento sistemático dos picos que confirme a respectiva presença dessas fases após a sinterização, contudo a investigação detalhada da simetria do primeiro pico de intensidade mostrou comportamentos distintos entre os pós preparados pelos dois processos. O pó cerâmico preparado por processo citrato apresentou alteração sistemática no primeiro pico com o aumento de temperatura do modo a deslocar o pico da direita para a esquerda o que indica alteração da simetria cúbica para a simetria ortorrômbica que pode ser associado à incorporação total do ítrio na rede cristalina. O comportamento observado para o pó preparado por mistura de óxidos também permeia a alteração da fase cristalina, contudo foi observado que os corpos sinterizados em 1350° C apresentam o pico alinhado com a simetria cúbica ao contrário das sinterizações a 1250° C e 1550° C.

As figuras 4.41 – 4.43 comparam a ampliação dos picos de intensidade dos pós cerâmicos e dos corpos sinterizados. A figura 4.41 faz uma comparação entre os pós preparados por processo citrato após a primeira e após a segunda calcinação, e o pó preparado por mistura de óxidos onde é possível observar que o último apresenta maior compatibilidade com a simetria ortorrômbica, o que é esperado no caso da incorporação do ítrio. Adicionalmente, o pó cerâmico preparado por rota química apresenta pico com maior simetria após a primeira calcinação o que sugere que tanto o processo de sinterização como o processo relacionado a segunda calcinação são responsáveis pela alteração na simetria e na incorporação do ítrio mesmo sem a presença confirmada de fase cristalina rica em ítrio nos picos adicionais.

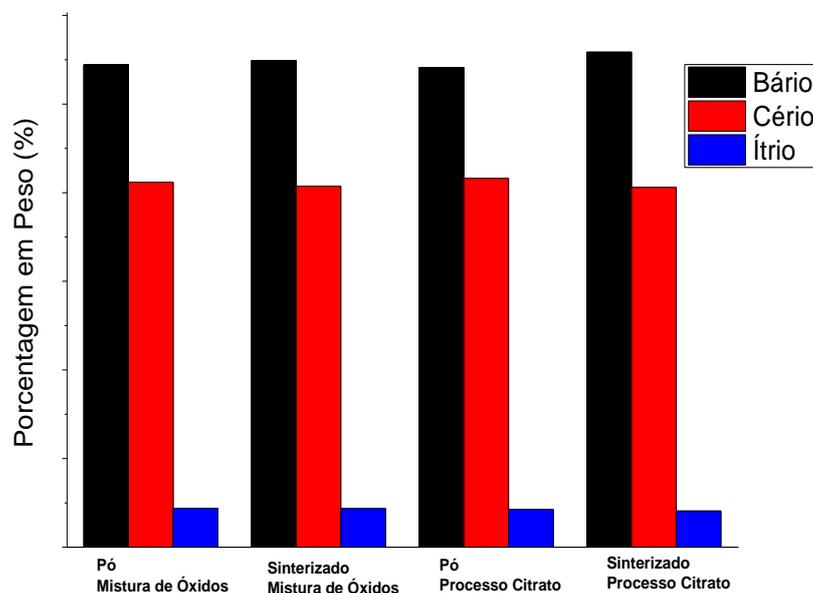


Figura 4.40 Resultados de fluorescência de raios X para os pós cerâmicos e as respectivas amostras sinterizadas a 1550°C por 10 horas.

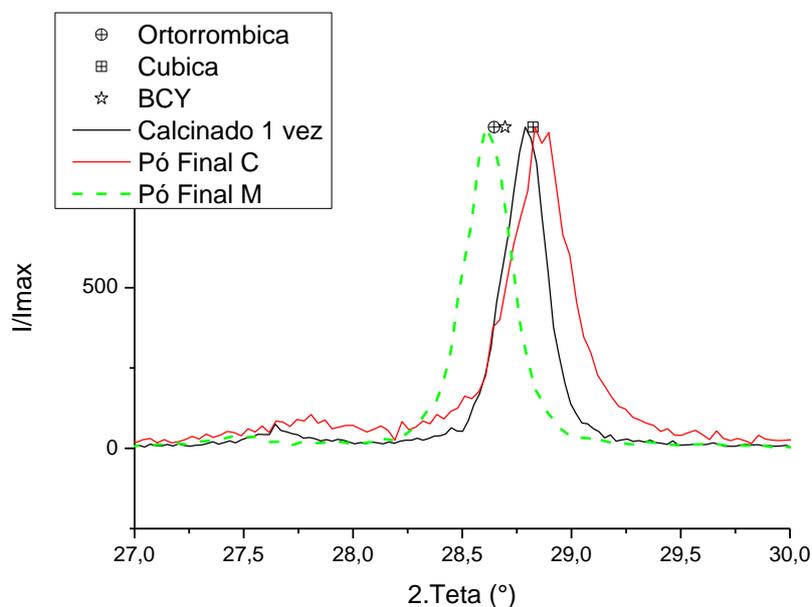


Figura 4.41 Difractogramas dos pós cerâmicos preparados por processo citrato amorfo, após a primeira e segunda calcinação, e pelo processo de mistura de óxidos comparadas as simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO₃ e BCY.

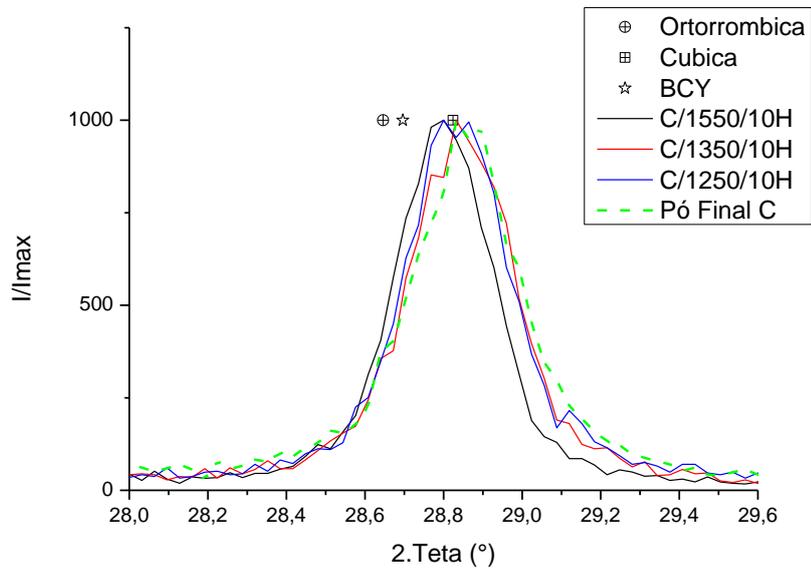


Figura 4.42 Difractogramas das amostras preparadas por processo citrato e sinterizadas a 1250°C, 1350°C, 1550°C por 10 horas e do respectivo pó cerâmico em comparação às simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO₃ e de BCY.

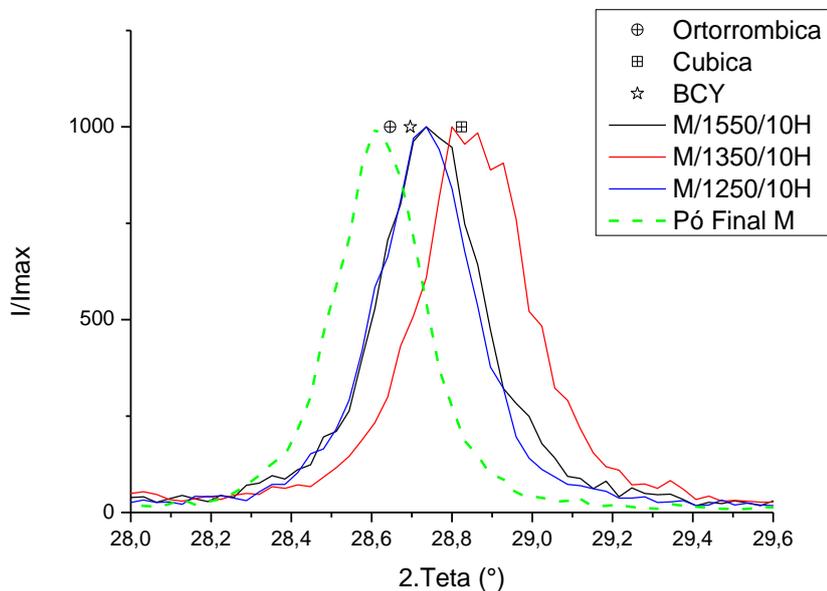


Figura 4.43 Difractogramas das amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1250°C, 1350°C, 1550°C por 10 horas e do respectivo pó cerâmico em comparação às simetrias cúbica e ortorrômbica de BaCeO₃ e de BCY.

O comportamento observado para o pó preparado por mistura de óxidos em relação a temperatura de sinterização evidencia que a mudança de temperatura de sinterização interfere na simetria da fase perovskita. A diferença dos comportamentos pode ser relacionada a diferença de homogeneidade química entre os processos e a diferença nos limites de solubilidade dos materiais utilizados, visto que no processo químico os reagentes estão na forma de sais e no processo por mistura de óxidos estão na forma de carbonato e óxidos.

A figura 4.44 mostra a comparação das curvas de retração de ambos os processos. Na figura 4.44 (esquerda), o gráfico é dividido em três regiões onde a região III é associada ao patamar como observado na curva a direita. Os pós diferenciam-se consideravelmente no comportamento observado na região II. O pó preparado por mistura de óxidos mostra uma retração abrupta e mais intensa que a observada no pó preparado por rota química. Esse resultado indica que a formação de fase líquida para auxiliar a sinterização é mais provável no pó preparado por mistura de óxidos. Adicionalmente, é observado um mínimo na curva que corresponde a um máximo de densificação seguido de uma ligeira diminuição. Esse comportamento é observado para sistemas sinterizados por fase líquida onde logo após a formação da fase e distribuição da mesma ocorre um rearranjo entre os grãos acompanhado de uma redução no ângulo diedral a um valor ligeiramente inferior ao equilíbrio como elucidado por German[62]. Imediatamente esse mínimo após o sistema ajusta-se para um valor de equilíbrio do ângulo diedral que é determinado pelo equilíbrio entre as energias de interface sólido-vapor, sólido-líquido e sólido-sólido.

A figura 4.45 compara as curvas de densificação em função da temperatura para as duas rotas de preparação dos pós cerâmicos. Embora a curva de dilatação apresenta maior retração para os pós preparados por mistura de óxidos, é possível observar que após o início do patamar de sinterização as retrações tornam-se similares. Esse resultado reflete-se nos valores de densidade observados para ambos os pós em função do longo tempo de patamar e da etapa de resfriamento subsequentes aos eventos descritos para a região II.

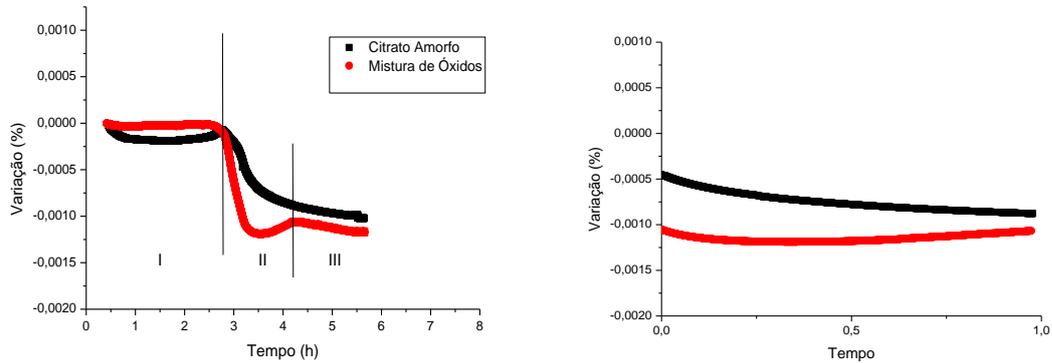


Figura 4.44 Curva de retração linear para ambas as rotas de processamento dos pós durante a etapa de aquecimento (esquerda) e durante o patamar de sinterização (direita).

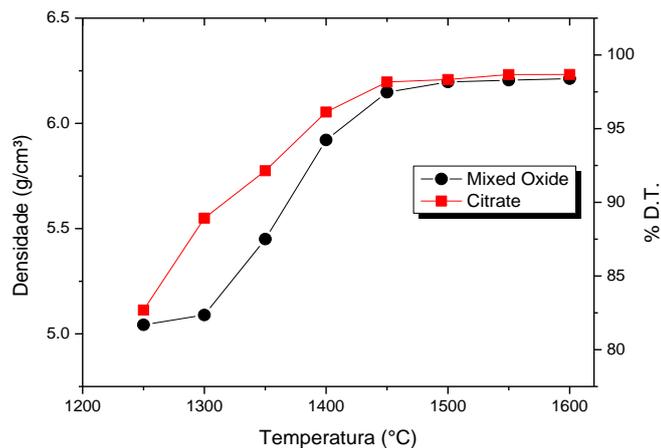


Figura 4.45 Valores de densidades em função da temperatura para amostras preparadas por ambas as rotas de processamento.

As interpretações das curvas de densidades e de retração linear são distintas pois enquanto o ensaio de sinterização em dilatômetro é feito em tempo real os resultados obtidos para a densidade e em difração de raios X são realizados em corpos cerâmicos já sinterizados e submetidos às patamares maiores e ainda à etapa de resfriamento. Contudo, as diferenças entre as rotas de preparação aparecem sistematicamente na faixa de temperaturas 1300~1400°C. Esses resultados são analisados em conjunto à discussão realizada anteriormente sobre o comportamento da simetria da fase perovskita

em função da temperatura de sinterização. Nesse contexto, será proposto um modelo para a sinterização dos corpos cerâmicos de composição BCY na seção seguinte.

4.2.3 Modelo proposto para a evolução da sinterização de BCY para ambas as rotas de processamento de pó cerâmico

Diante do discutido nas seções anteriores, entende-se que a sinterização de pós cerâmicos ocorre forma distinta para os pós preparados por mistura de óxidos e aqueles preparados por processo citrato amorfo. No caso dos pós preparados por mistura de óxidos, há os resultados evidenciam a formação de fase líquida em temperaturas entre 1300~1400°C que é exatamente o intervalo onde o diagrama de fases do sistema $BaCeO_3$ mostra um ponto eutético. Em conjunto ao deslocamento do pico de intensidade para a simetria cúbica, os resultados indicam que durante a fase de calcinação há consolidação da fase perovskita com o alinhamento na simetria ortorrômbica e devido à proximidade desse pico com a fase ortorrômbica $BaCeO_3$ entende-se que o ítrio não esteja totalmente incorporado à rede. Com isso, a fase $BaCeO_3$ junto a fase rica em Ítrio tem a sua sinterização guiada pela formação de fase líquida no eutético do cerato de Bário.

Embora não haja confirmação sobre o número de átomos de ítrio acomodados fora da rede, a formação de fase líquida em pequenas quantidades é suficiente para auxiliar a sinterização. A reincorporação do ítrio à rede ocorre ao longo da evolução da sinterização. Nessa proposta, entende-se que o pico de intensidade dos corpos sinterizados em 1250°C e 1450°C alinha-se com a fase BCY em função da incorporação dos átomos de ítrio, enquanto o corpo sinterizado a 1350°C mostra deslocamento para a simetria cúbica em função da ausência do dopante na rede. Essa dinâmica é responsável pela mudança abrupta no perfil de densificação.

Nessa perspectiva, entende-se que os pós do processo citrato também possam apresentar a formação de fase líquida, em função da mesma composição, e a sua grande área superficial pode favorecer o espalhamento

dessa dessa fase. Contudo a sinterização por reação em reação em estado sólido na fase pré-líquido é muito eficiente em função de outras características relacionadas a pós finos preparados por rotas químicas que são responsáveis por aumentar a sinterabilidade do pó cerâmico. Essas características são prioritariamente relacionadas a homogeneidade química e ao tamanho de partícula. Dessa forma, a etapa que antecede a formação de fase líquida é capaz de promover maior densificação do que a correspondente para os pós preparados por mistura de óxidos. Adicionalmente, a garantia de homogeneidade química nos pós pode desfavorecer a saída do ítrio da rede e diante da consideração que a fase líquida é formada pela composição BaCeO_3 , a homogeneidade desfavorece a formação de fase líquida. A seção seguinte será dedicada a discussão da microestrutura dos corpos cerâmicos e sua dependência com a temperatura de sinterização.

4.2.4 Relação da microestrutura com a temperatura de sinterização

Os corpos cerâmicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura em superfície de fratura e superfície polida atacada termicamente. A figura 4.46 mostra as micrografias obtidas para as amostras preparadas por método citrato amorfo em diversas temperaturas de sinterização. As micrografias mostram aumento da densificação com o aumento da temperatura de sinterização e a diferença observada entre os corpos sinterizados a 1300°C e a 1400°C indica que nessa faixa de temperaturas a sinterização tem a dinâmica alterada e isso vai ao encontro dos resultados de densidade dos corpos preparados por processo citrato. Diante da possibilidade de formação de fase líquida na sinterização de cerâmicas a base de BCY preparados por mistura de óxidos, não são observados indícios de fase líquida remanescente da sinterização no interior dos grãos e nas regiões onde ocorre a fratura sem que seja realizado o ataque térmico.

A figura 4.47 mostra as micrografias de superfície de fratura dos corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos e sinterizados em diversas temperaturas. Assim como fora observado para os corpos preparados por processo citrato amorfo, o aumento da temperatura de sinterização é

diretamente relacionado ao aumento da densificação. Adicionalmente, observa-se que na faixa de temperaturas entre 1300~1400° C a microestrutura apresenta um aumento na densidade e essa faixa de temperatura corresponde à faixa onde a formação de fase líquida foi proposta nas seções anteriores. A micrografia obtida para a sinterização em 1350° C reforça a possibilidade de formação de segunda fase em função do aparecimento de pequenos pontos brilhantes e que são relacionados à fase líquida remanescente do processo de sinterização.

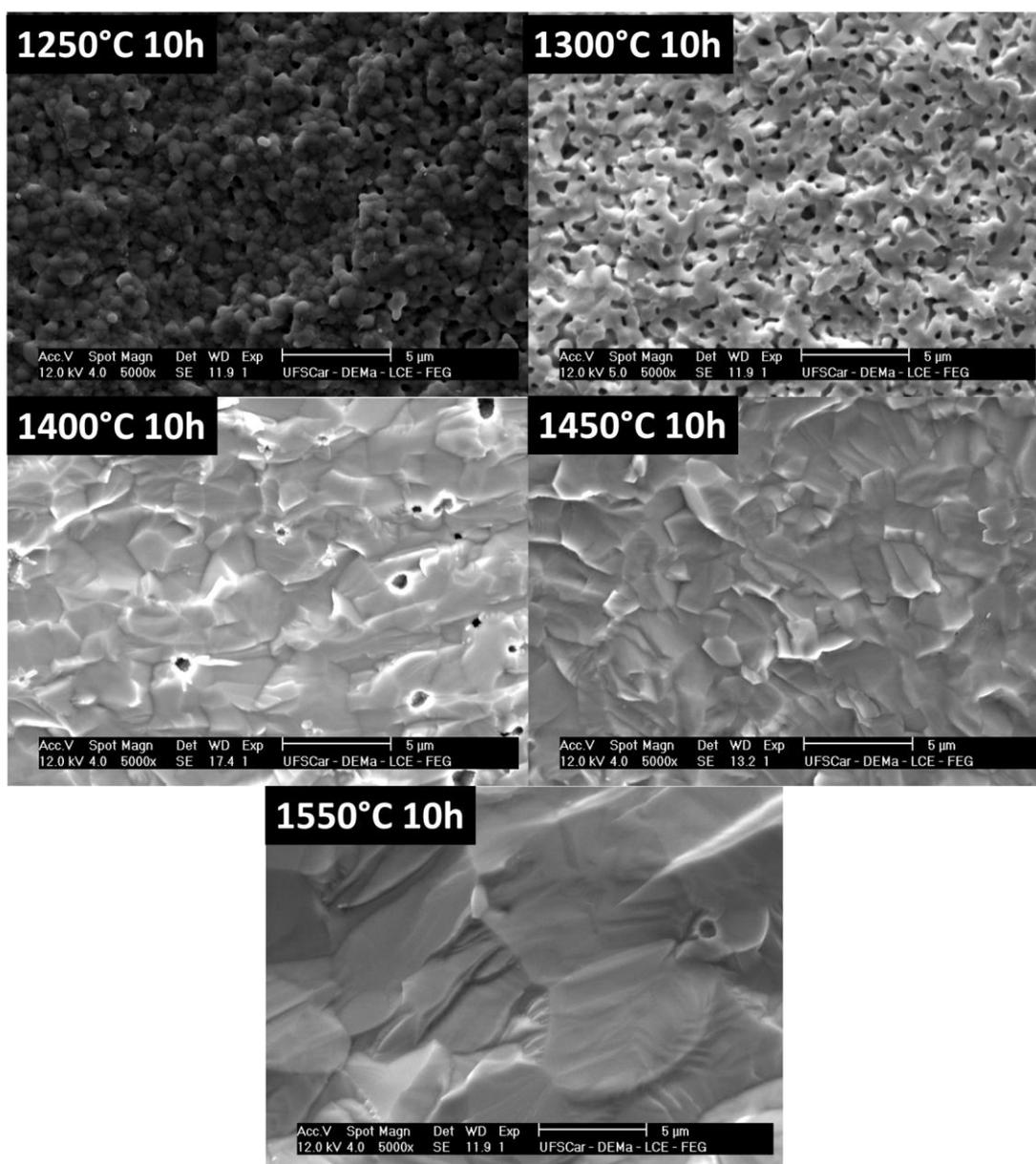


Figura 4.46 Micrografias de superfície de fratura dos corpos cerâmicos preparados por processo do citrato amorfo.

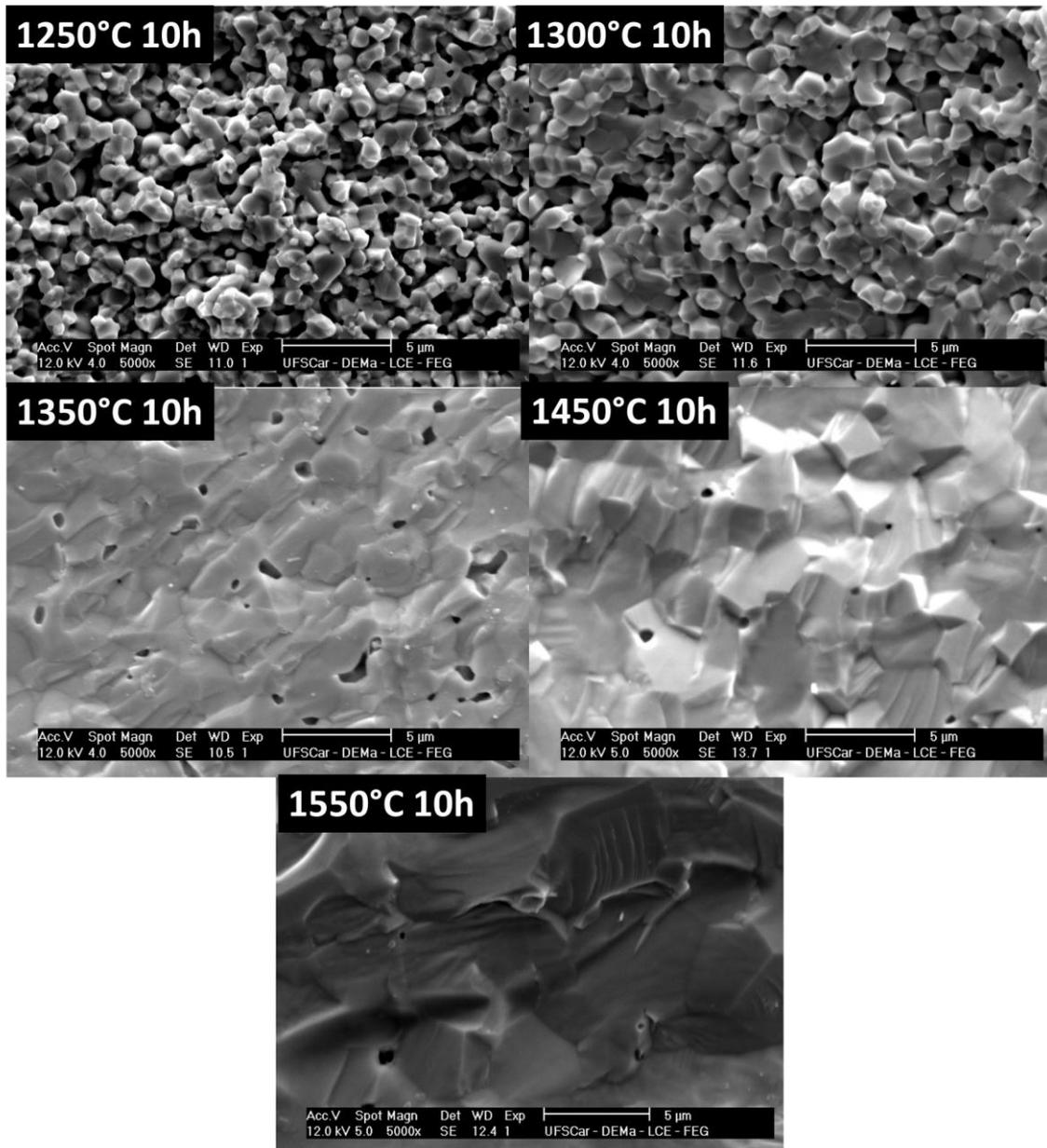


Figura 4.47 Micrografias de superfície de fratura dos corpos cerâmicos preparados por processo de mistura de óxidos

Embora a presença desses pontos complemente a hipótese de formação de fase líquida, as observações não podem ser feitas de forma conclusiva pois as micrografias registram apenas um perfil da superfície e dessa maneira não há

compreensão total sobre o comportamento no interior do grão. A comparação entre as micrografias obtidas para os corpos sinterizados a 1550° C indica o aumento da temperatura de sinterização garante a ausência de fase secundária remanescente nos grãos e essa observação reforça a possibilidade formação de fase líquida com ação durante a sinterização apenas e que a reincorporação da mesma ocorre como decorrência das etapas finais da sinterização. A figura 4.48 mostra a microestrutura referente a sinterização a 1350°C e sua análise por elétrons retroespalhados, onde não é possível identificar diferença de contraste dos pontos relacionados à fase líquida remanescente. Esse resultado indica que a composição dessa fase é a mesma da composição do grão, dentro dos limites de resolução do equipamento.

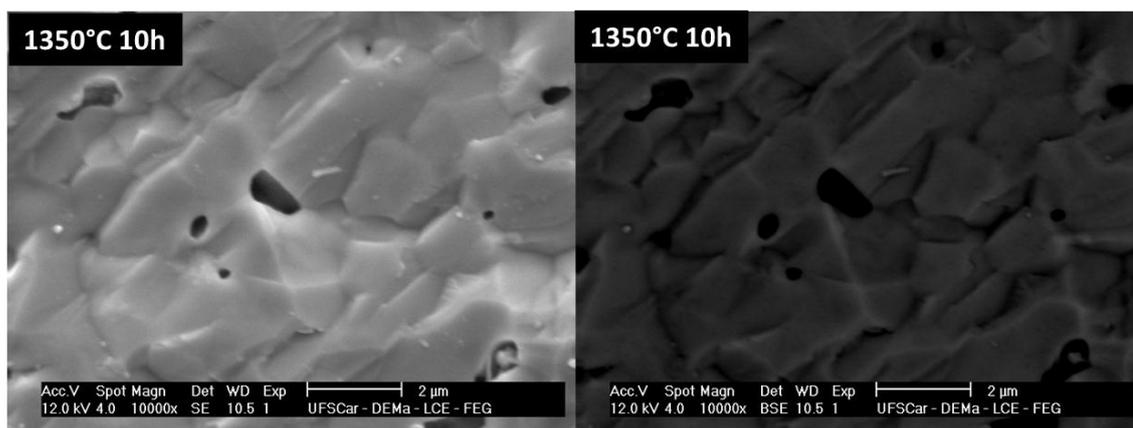


Figura 4.48 Micrografias de superfície de fratura da amostra preparada por mistura de óxidos e sinterizada a 1350°C por 10h com os detectores de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita).

A comparação entre as micrografias de sinterizações a 1350°C de ambas as rotas de processamento dos pós cerâmicos é observada na figura 4.49. A microestrutura da cerâmica preparada por mistura de óxidos apresenta-se com maior tamanho de grão que a observada para o corpo preparado pelo citrato amorfo e aparentemente maior densificação e essa observação é contrária a observada na curva de densidades.

Embora em ambas as rotas de preparação seja observada uma significativa alteração na microestrutura entre 1300~1400° C, esse resultado

sugere que próximo a 1350° C a sinterização do pó preparado por mistura de óxidos ocorre de maneira mais intensa que o observado no pó de rota química. Essa diferença pode ser atribuída a presença de fase líquida, a qual promove um aumento na sinterização, contudo a dinâmica de reincorporação é lenta nessa temperatura com observado nos pontos de fase remanescente na microestrutura.

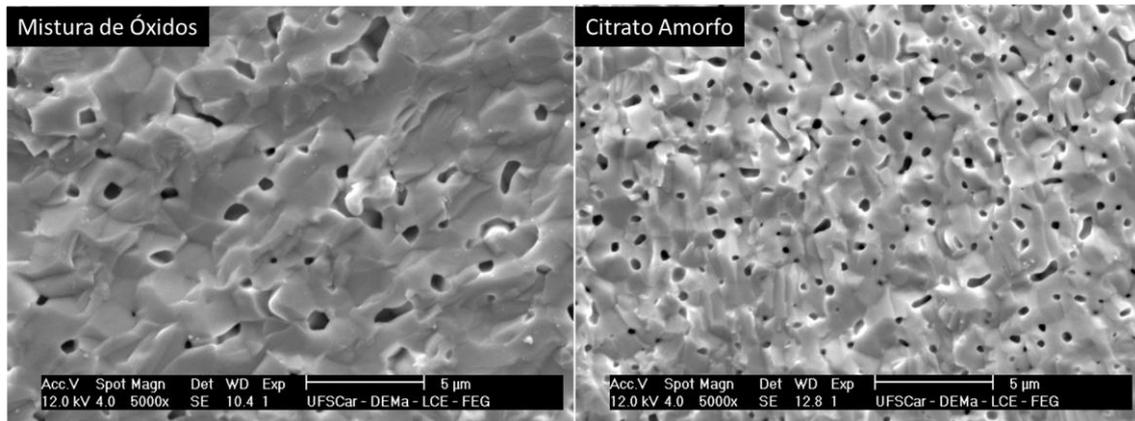


Figura 4.49 Micrografias de superfície de fratura da amostra preparada por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1350°C por 10h

A figura 4.50 mostra as micrografias de superfície polida e atacada para várias temperaturas de sinterização. Para os corpos cerâmicos preparados por ambas as rotas, o padrão da microestrutura possui um grupo com morfologia distinta na região de contorno de grão. Esse comportamento repete-se para ambas as temperaturas de sinterização analisadas na figura e o surgimento desse padrão é consequência do ataque térmico, o qual promove a exudação dessa fase que está no interior do grão nas análises de superfície de fratura. A figura 4.51 mostra a análise da microestrutura de um corpo cerâmico preparado por processo citrato amorfo e sinterizado a 1550°C realizada no modo de detecção de elétrons retroespehados e não é observado nenhuma diferença de contraste que permita a identificação de diferença de composição.

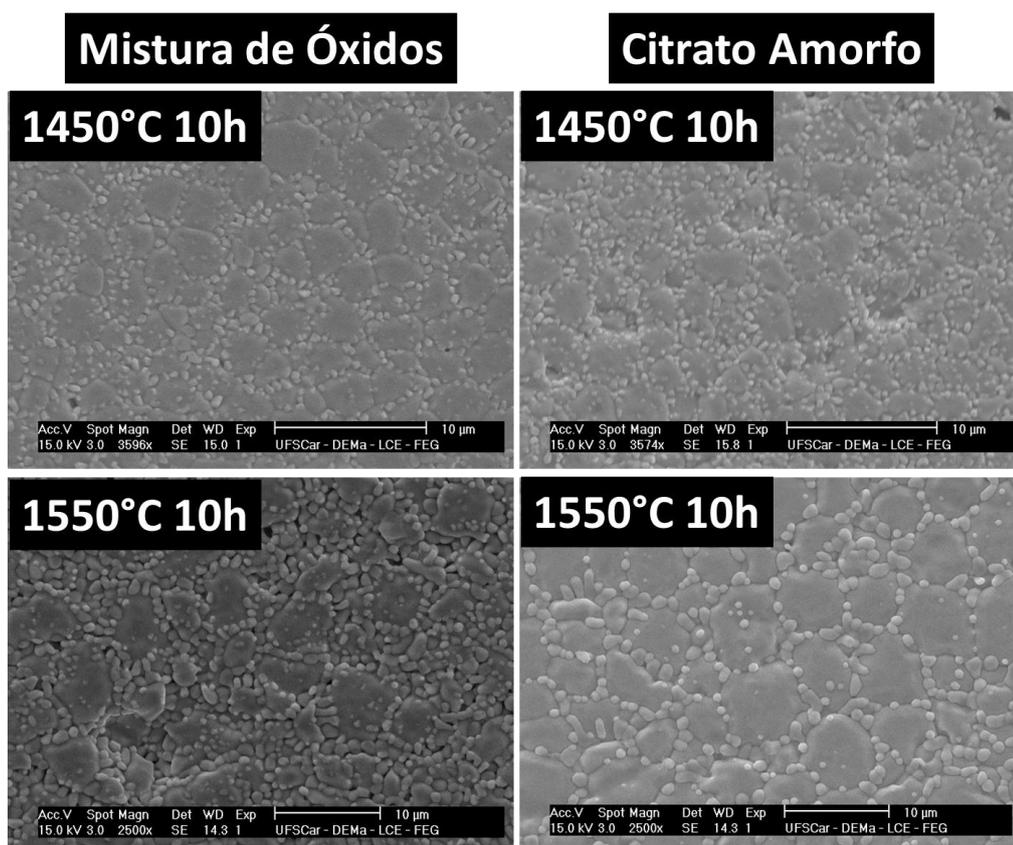


Figura 4.50 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras preparada por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C e 1550°C por 10h.

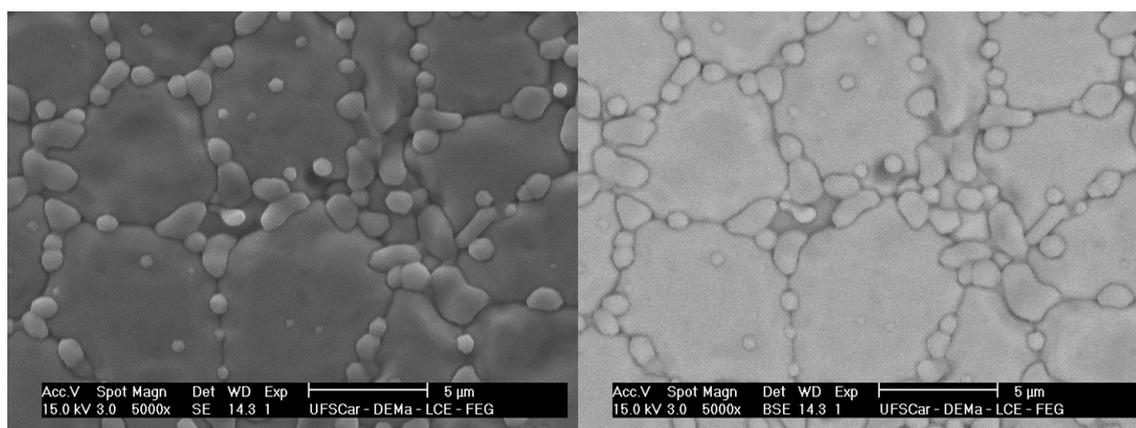


Figura 4.51 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente amostra preparada por processo citrato amorfo e sinterizada a 1550°C por 10h com os detectores de elétrons secundários (esquerda) e elétrons retroespalhados (direita).

A literatura carece de investigação sobre o desenvolvimento da microestrutura e essa morfologia observada no presente trabalho não foi discutida de maneira sistemática na literatura. As seções seguintes farão a análise do efeito da taxa de aquecimento e do tempo de patamar na densidade e na microestrutura; e por será realizada a discussão comparativa entre as microestruturas observadas na literatura e os padrões observados nesse presente trabalho.

4.2.5 Efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento na densidade e no desenvolvimento da microestrutura

Diante do discutido nas seções anteriores, entende-se que durante a sinterização a densificação é iniciada somente em altas temperaturas e dessa maneira, a alteração no patamar de sinterização corresponde a alterar o tempo em que o corpo cerâmico irá finalizar o processo de densificação e consolidar a microestrutura. Adicionalmente, a consideração de formação de fase líquida torna a escolha do tempo de patamar essencial para que o processo seja completo. Embora a primeira etapa da sinterização de fase líquida, formação da fase e distribuição da mesma entre os grãos, seja muito rápida, o processo de re-precipitação pode ser lento e a utilização de tempos de patamar curtos pode não ser suficiente.

A escolha de tempos de patamar inferiores a 10 horas também deve ser coerente ao total de energia fornecida ao corpo cerâmico durante a sinterização. Embora essa medida não seja feita de maneira quantitativa, estima-se que a quantidade de energia recebida pelo corpo é proporcional ao tempo de patamar e à temperatura, e dessa maneira a escolha de curtos tempos de sinterização com baixas temperaturas não é viável para que ocorra a densificação do corpo. A alteração da taxa de aquecimento por sua vez pode fazer com que a etapa de sinterização contemple ou não os processos que ocorrem durante a fase de aquecimento e caso apenas mecanismos que não promovam a densificação estejam presentes em baixas temperaturas, o aumento da taxa de aquecimento pode acelerar a ativação de processos de densificação ao invés de processos

de crescimento de grão. A figura 4.53 mostra os valores de densidade de corpos preparados por mistura de óxidos em função do tempo de patamar para três temperaturas, onde é possível verificar que o aumento de densidade ocorre com o aumento do tempo. Adicionalmente, o aumento observado entre as temperaturas de 1400 a 1450° é superior ao aumento percebido entre 1450° e 1500° C. Considerando a sinterização por fase líquida, entende-se que essa diferença ocorre devido a grande melhora nas propriedades da fase líquida com o aumento de 1400 para 1450° C. Além disso, observa-se que entre os tempos de patamar de 5 e 10 horas não é observada grande variação na densidade e esse resultado permite a interpretação de que embora haja densificação com 5 horas, tempos maiores de sinterização podem ser necessários para a consolidação da microestrutura, entendida como a reincorporação de toda a fase líquida à matriz.

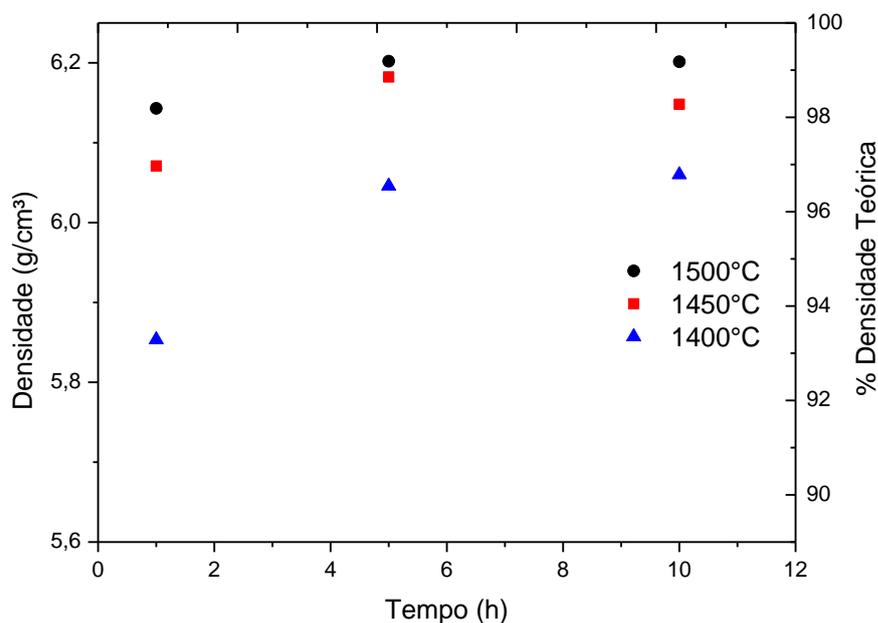


Figura 4.52 Valores de densidade para corpos cerâmicos preparados por mistura de óxidos e sinterizados em diversas temperaturas e tempos de patamar.

A figura 4.54 mostra as micrografias de sinterizações realizadas a 1550°C por 1 hora e por 10 horas para comparar o efeito do tempo de patamar. As primeiras fotos correspondem a microestrutura de superfície de fratura dos

corpos preparados por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1550°C por 1 hora, onde é possível observar que a densificação dos corpos preparados por processo citrato amorfo é superior a preparação por mistura de óxidos, e esse resultado fortalece a diferença de dinâmicas de sinterização entre os dois pós. Adicionalmente, essas micrografias mostram que a amostra preparada por processo citrato amorfo apresenta pontos brilhantes que podem ser relacionados a presença de fase líquida na sinterização. Esse perfil foi também observado para a sinterização dos pós preparados por mistura de óxidos a 1350° C por 10hs onde esses residuais de fase líquida são associados reincorporação insuficiente dessa fase em função da baixa temperatura. Nesse caso, esses residuais podem ser associados ao pequeno tempo de sinterização que mostra-se suficiente para a densificação do corpo mas não para a re-precipitação da fase.

As micrografias seguintes mostram os corpos submetidos a mesma condição de sinterização e analisados por superfície polida e atacada termicamente, e como observado anteriormente o ataque térmico é responsável por revelar um padrão com outro grupo na microestrutura. A comparação entre a fase exudada nos corpos sinterizados por 1 por 10 horas mostra que para 1 hora de sinterização, o ataque térmico é capaz de exudar a fase em maior quantidade do que observado para 10 horas de sinterização e esse fenômeno é observado em ambos os pós cerâmicos. Esse resultado vai de encontro a proposta de que essa fase é remanescente da etapa de sinterização.

Nesse contexto, o aumento da taxa de aquecimento pode levar os corpos cerâmicos diretamente a etapa de formação de fase líquida e espalhamento da mesma. Entende-se que o aumento da taxa de aquecimento promoverá diferenças na densidade somente para pequenos tempos de patamar, pois em tempos maiores o efeito obtido pelo aumento da taxa será sucumbido pelo longo tempo de sinterização. A técnica de aquecimento rápido, *Fast Heating*, caracteriza um caminho para inibir os processos relacionados a crescimento de grão e ativar diretamente os processos de densificação[81]. A figura 4.55 mostra as micrografias obtidas para as amostras sinterizadas a 1550° C por 1 hora com aquecimento rápido, com uma taxa próxima na ordem de 1000° C/min.

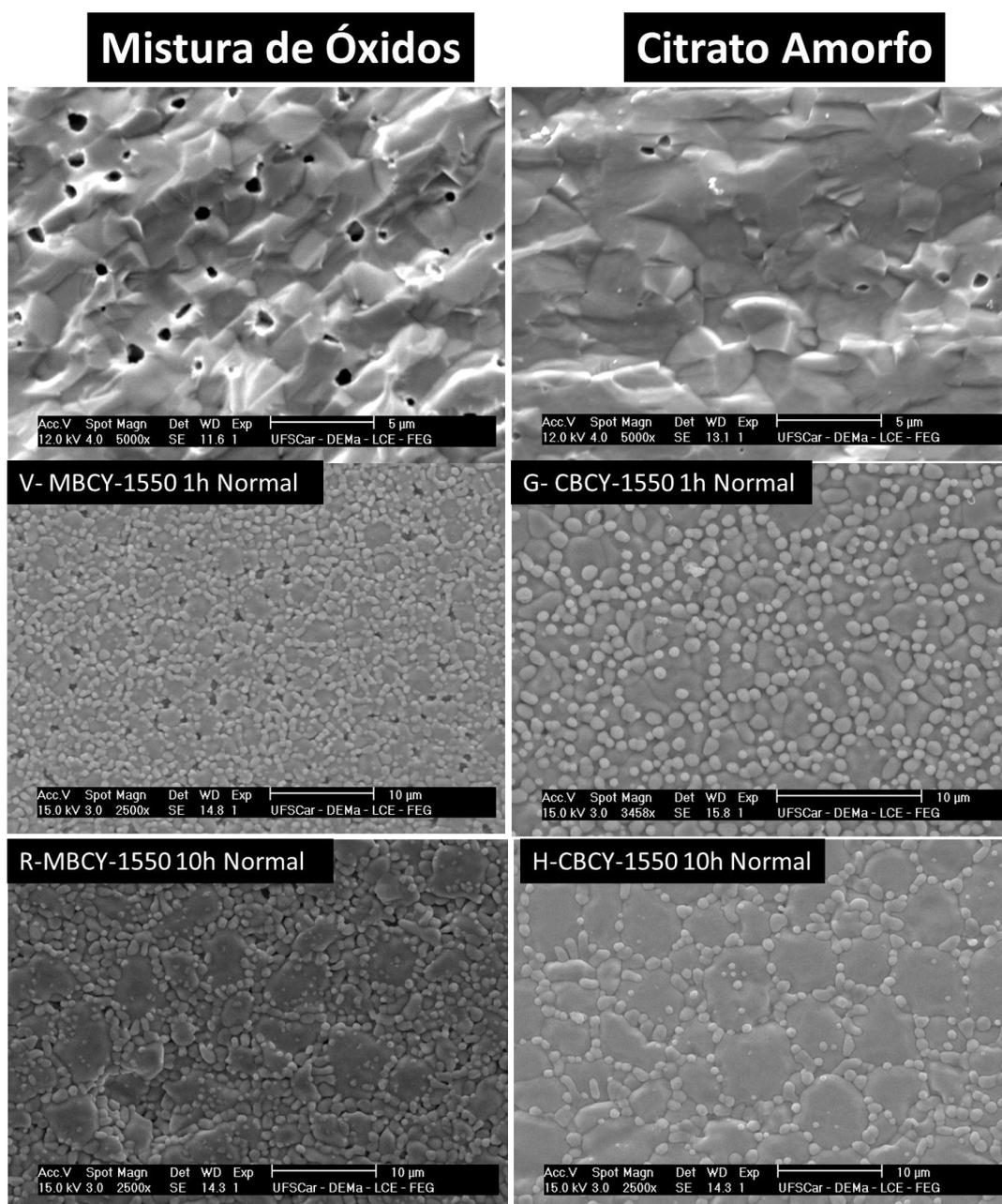


Figura 4.53 Micrografias de superfície de fratura e superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento sinterizadas a 1550°C por 1 e 10 horas.

Em comparação as microestruturas observadas para as sinterizações na mesma temperatura a 10 horas e 1 hora com aquecimento convencional, as amostras sinterizadas por *Fast Heating* apresentam a superfície de fratura com sinais de fase residual principalmente nas regiões dos poros. Embora a densificação tenha ocorrido de maneira satisfatória, a microestrutura observada

em superfície polida mostra que o ataque térmico promoveu a exudação da fase reportada anteriormente em maior intensidade. Adicionalmente, a análise no modo de elétrons retroespalhados não mostra diferença de contraste referente à presença dessa fase.

A figura 4.56 faz a comparação entre as densidades para os corpos sinterizados por 1 hora e diferenciados pela taxa de aquecimento. Os pós preparados por processo citrato não mostraram variação na densidade com o aumento da taxa de aquecimento em oposição ao observado para os pós preparados por mistura de óxidos. Levando em consideração as diferenças já discutidas entre esses dois pós cerâmicos, entende-se que a heterogeneidade química do pó e a não incorporação total do ítrio na rede cristalina são responsáveis por favorecer a densificação com altas taxas de aquecimento de modo que a formação de fase líquida também é favorecida.

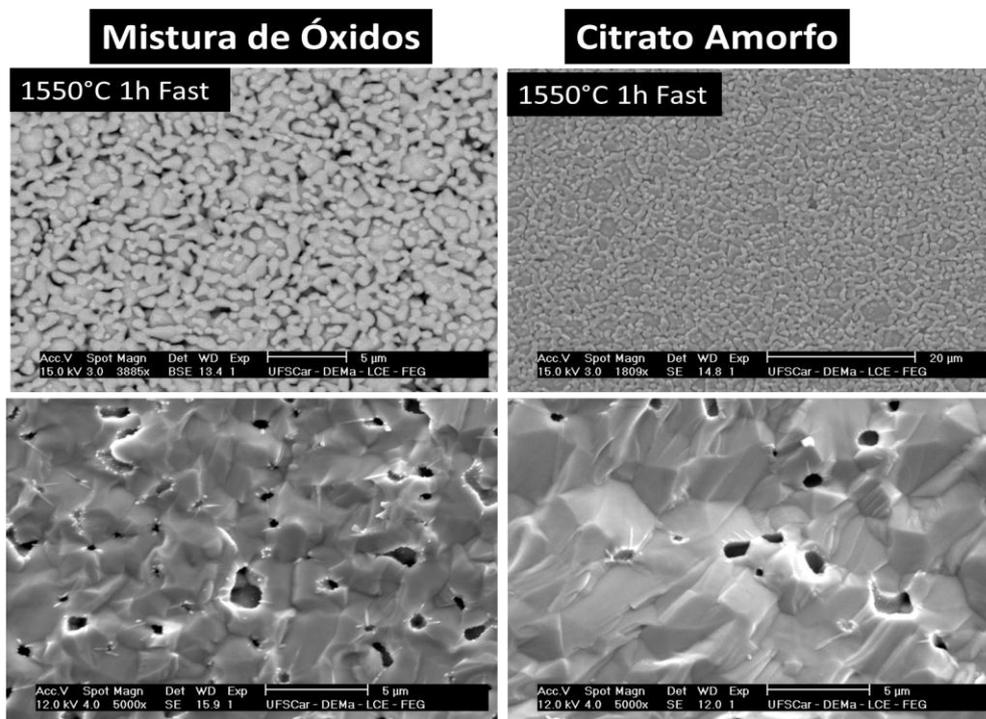


Figura 4.54 Micrografias de superfície de fratura e superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento sinterizadas a 1550°C por 1 hora e submetidas a alta taxa de aquecimento.

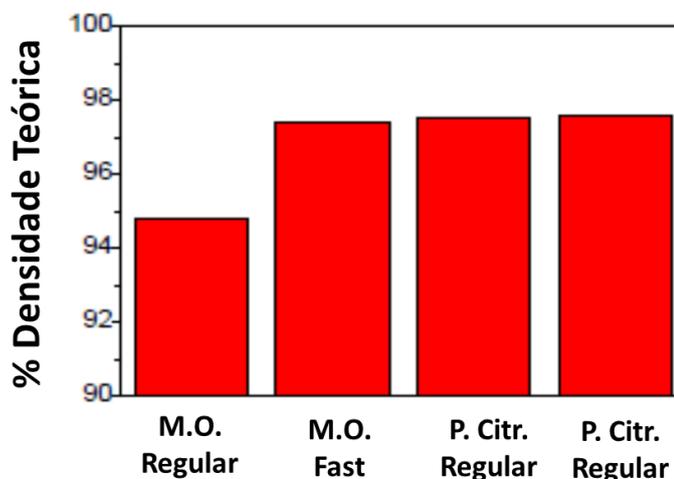


Figura 4.55 Valores de densidade dos corpos cerâmicos preparados por ambas as rotas de processamento (M.O. = Mistura de Óxidos e P. Citr. = Processo Citrato) e sinterizados a 1550°C por 1 hora sendo submetidos a taxa de aquecimento regular e taxa de aquecimento rápida.

A análise da microestrutura, em escala micrométrica, mostra que o ataque térmico é responsável por revelar um grupo adicional que está distribuído ao longo da matriz. A exudação dessa fase ocorre tanto nas regiões de contorno de grão como no interior dos grãos. Dentro do discutido sobre a formação de fase líquida para auxiliar a sinterização, essa exudação pode ser considerada residual da etapa de sinterização embora não apareça nas micrografias de superfície de fratura, que não são atacadas termicamente. Entende-se que o ataque térmico traz à superfície uma fase que está aprisionada dentro do grão e sobre tensão energética. Considerando que o fim da sinterização por fase líquida consiste na reincorporação da fase pela matriz, esse comportamento observado com o ataque térmico pode ser fruto da reincorporação incompleta da fase líquida que auxilia a sinterização e o aumento desse padrão para tempos menores e altas taxas de aquecimento completa essa hipótese.

Nas seções anteriores, foi proposto que os pós preparados por mistura de óxidos tinham sua sinterização prioritariamente fase líquida enquanto os pós do processo citrato tem boa parte da sinterização ainda em reação em estado sólido, principalmente em função da diferença de comportamento na curva de

dilatometria. Contudo, os resultados observados nas micrografias mostram que o ataque térmico também promoveu a exudação da fase para os pós preparados por processo químico.

Em adição ao modelo proposto anteriormente para a sinterização em fase líquida dos pós preparados por mistura de óxidos, é proposto que a sinterização dos pós preparados por processo citrato ocorre também com a formação de fase líquida, contudo em menores quantidades que a observada no processamento por mistura de óxidos. Dessa forma a fase líquida formada em grandes quantidades tem sua reincorporação mais lenta para os pós de mistura de óxidos o que é observado na comparação da distribuição da fase exudada para corpos sinterizados por 1 hora. A figura 4.57 mostra a micrografia de superfície de fratura amostras cerâmicas levadas ao forno por 20min com aquecimento rápido e resfriadas abruptamente. Embora a densificação dos corpos cerâmicos não ocorra na intensidade necessária para sua utilização como eletrólito, essa investigação permite uma comparação entre as duas rotas de processamento e corrobora as discussões feitas até aqui sobre a dinâmica da sinterização. A amostra preparada por mistura de óxidos possui indícios de fase secundária nos grãos que pode ser associada a fase líquida que com o resfriamento se agrupou e pequenas porções de fase secundária, enquanto a amostra preparada por processo citrato já apresenta certo grau de densificação.

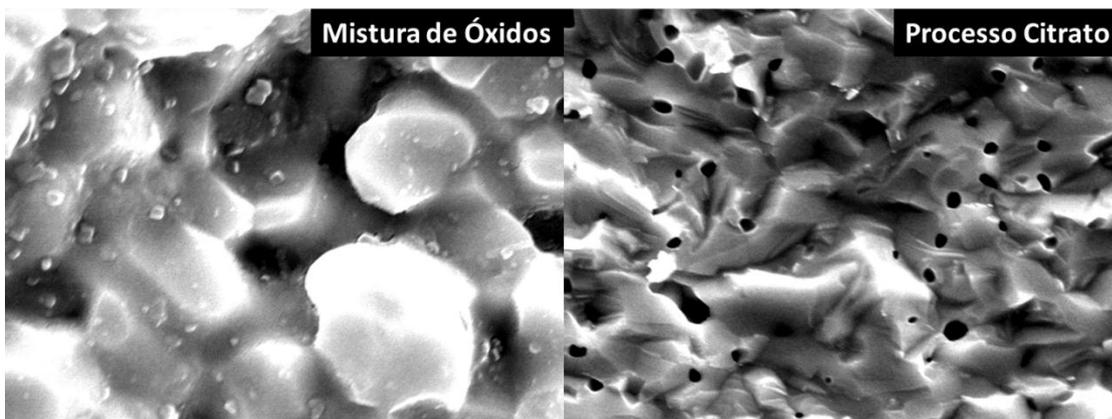


Figura 4.56 Micrografias de superfície de fratura de amostras submetidas a aquecimento rápido, resfriamento rápido e um patamar de 20min a 1550°C.

Como discutido anteriormente, esse resultado corrobora a ideia de que a fase líquida é formada em ambas as rotas de processamento contudo com papéis distintos na dinâmica de sinterização. Enquanto a fase líquida é fundamental para a densificação das amostras preparadas por mistura de óxidos contudo com um caráter lento, quando comparados patamares de 20 minutos; as amostras preparadas por processo citrato também possuem fase líquida mas a eficácia da densificação na etapa pré-líquido com a sinterização em fase sólida é suficiente para que mesmo em 20min o corpo consiga alto grau de densificação. Essas diferenças, além de associadas a sinterização em estado sólido na fase pré-líquido, podem também ser associadas a grande área superficial dos pós preparados por rotas químicas o que contribui para a melhor distribuição da fase que auxilia a sinterização contribuindo para a etapa de rearranjo através da redução do ângulo diedral[62].

4.3 Caracterização Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas através dos ensaios de espectroscopia de impedância de amostras em atmosfera úmida. Os valores de condutividade total, condutividade de grão, condutividade de contorno de grão e condutividade específica de contorno de grão foram obtidos e serão divididos nessa seção de modo a comparar a relação entre a condutividade elétrica e a microestrutura que foi controlada através da alteração das condições de sinterização como discutido anteriormente. Em função dos limites do espectro de frequência utilizada na caracterização elétrica, a separação de contribuições de condutividade elétrica de grão e de contorno de grão pode ser obtida apenas em temperaturas inferiores a temperatura de interesse para o eletrólito sólido, 100~200°C, enquanto os valores de condutividade elétrica total puderam ser obtidos em toda a faixa de temperaturas de medida.

O desenvolvimento da microestrutura e suas características como tamanho de grão, perfil de contorno de grão e distribuição de energias de interface sejam determinantes nas propriedades elétricas de condutores iônicos. As seções seguintes comparam os valores de condutividade elétrica dos corpos

cerâmicos em função dos aspectos da microestrutura e do processamento dos corpos cerâmicos.

4.3.1 Efeito da Temperatura de Sinterização

As figuras 4.58-4.59 mostram os espectros de impedância obtidos para os corpos sinterizados a 1650 C e é possível identificar a formação de dois semicírculos que podem ser atribuídos às contribuições de grão e contorno de grão como previsto para a condutividade elétrica para condutores iônicos. Adicionalmente, os espectros obtidos para os corpos preparados por mistura de óxidos apresentam menor variação em função da temperatura do que o observado para processo citrato amorfo e esse por sua vez mostra aumento da resistência com o aumento da temperatura de sinterização.

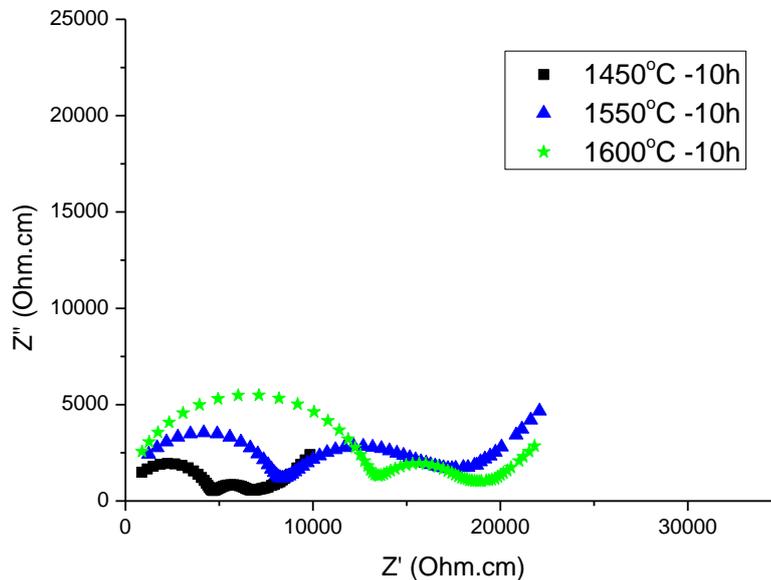


Figura 4.57 Espectros de impedância obtidos a 164°C para amostras preparadas por processo citrato e sinterizadas a 1450°C, 1550°C e 1600°C por 10 horas.

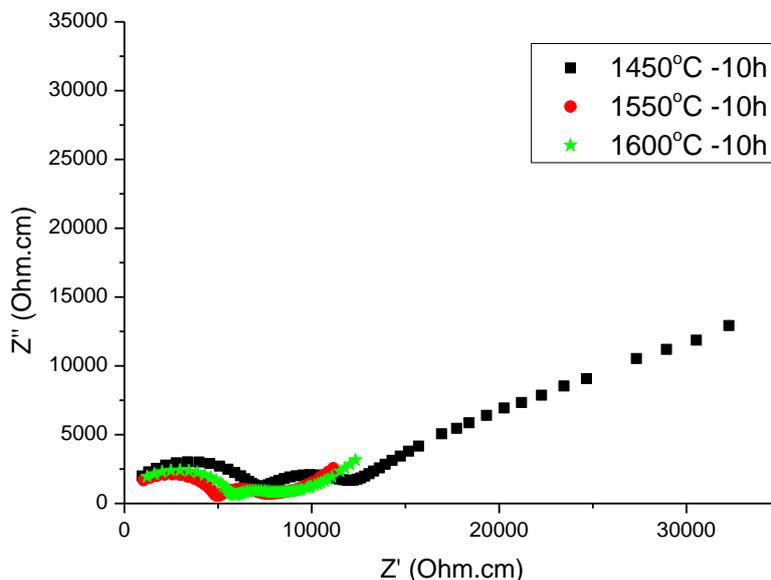
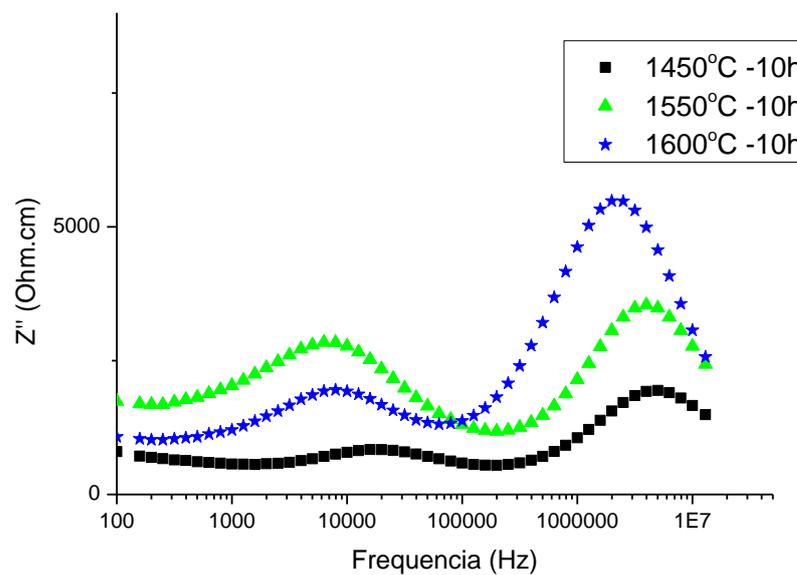


Figura 4.58 Espectros de impedância obtidos a 164^oC para amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1450^oC, 1550^oC e 1600^oC por 10 horas.

As figuras 4.60-4.61 mostra os valores da parte imaginária da impedância em função da frequência, onde os picos de correspondem às frequências de relaxação da condutividade ao longo do grão e ao longo do contorno de grão. A localização dos picos, que corresponde à frequência de relaxação, apresenta maior variação com a temperatura nos corpos preparados por processo citrato, em especial para a sinterização a 1450^o C por 10hs, do que a observada para o a mistura de óxidos. Como a frequência de relaxação é dependente da resistência e da capacitância da região de grão e contorno de grão, a diferença em seus valores principalmente relacionada à diferença entre as permissividades elétricas entre a região de contorno de grão e de grão. Adicionalmente, a figura 4.62 mostra que a sinterização que apresentou os picos mais deslocados, 1450^oC -10h, tem os seus picos alinhados com a sinterização nas mesmas condições do corpo de óxidos. Esse resultado indica que a o transporte de espécies na condução elétrica pode ter dinâmica ligeiramente distinta para as variadas condições de sinterização.



4.59 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por processo citrato para diversas temperaturas de sinterização.

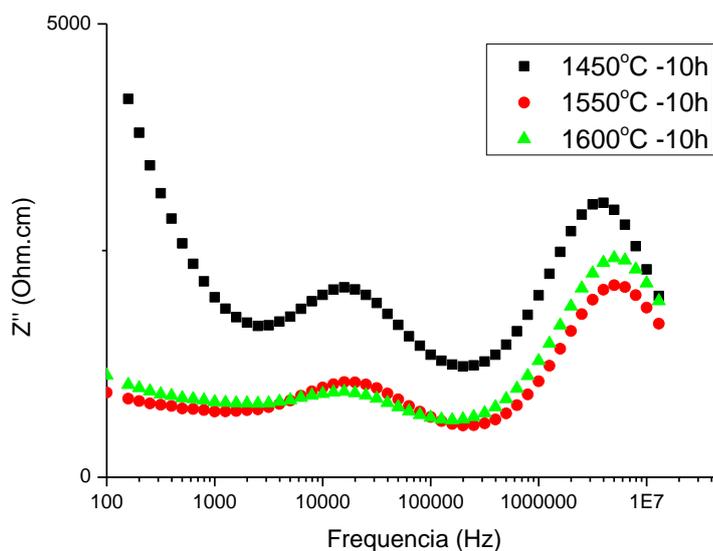


Figura 4.60 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por mistura de óxidos para diversas temperaturas de sinterização.

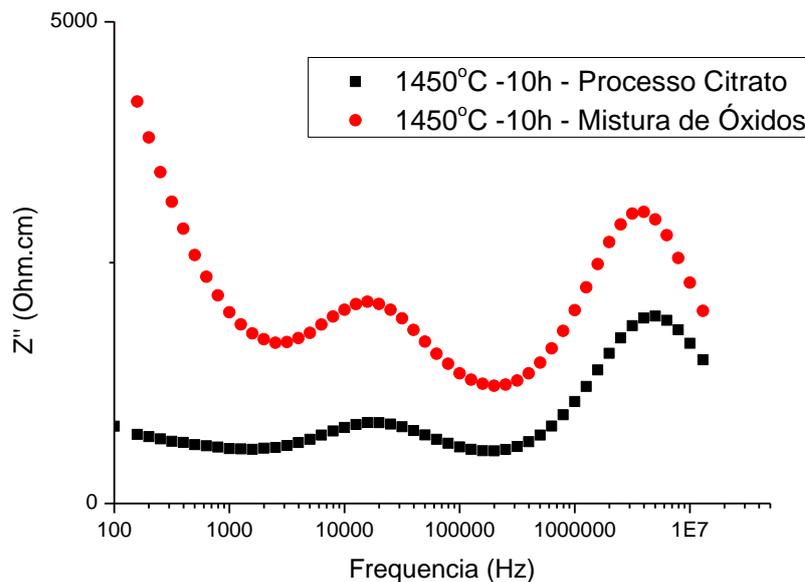


Figura 4.61 Representação da parte imaginária da impedância em função da frequência para as amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C por 10h.

A faixa de temperaturas da medida elétrica em que esse comportamento é observado, sugere que essa diferença seja relacionada a associação de defeitos levando a criação de barreiras à mobilidade dos portadores de carga, que podem tanto ser associadas pela formação de um contorno de grão mais resistivo quanto ser relacionadas ao aumento na energia de ativação.

As curvas de Arrhenius para a condutividade elétrica de grão e contorno de grão dos corpos preparados com ambos os pós cerâmicos são mostradas na figura 4.63 e 4.64. A condutividade elétrica de grão é favorecida pelo aumento da temperatura de sinterização no processo de mistura de óxidos enquanto o comportamento contrário é observado para o processo citrato, embora a variação seja mais acentuada no último.

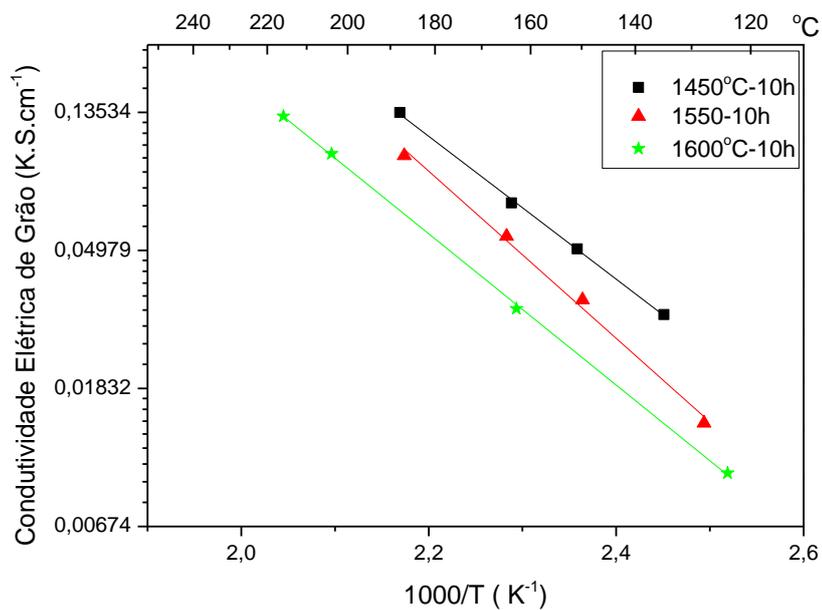


Figura 4.62 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de grão de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.

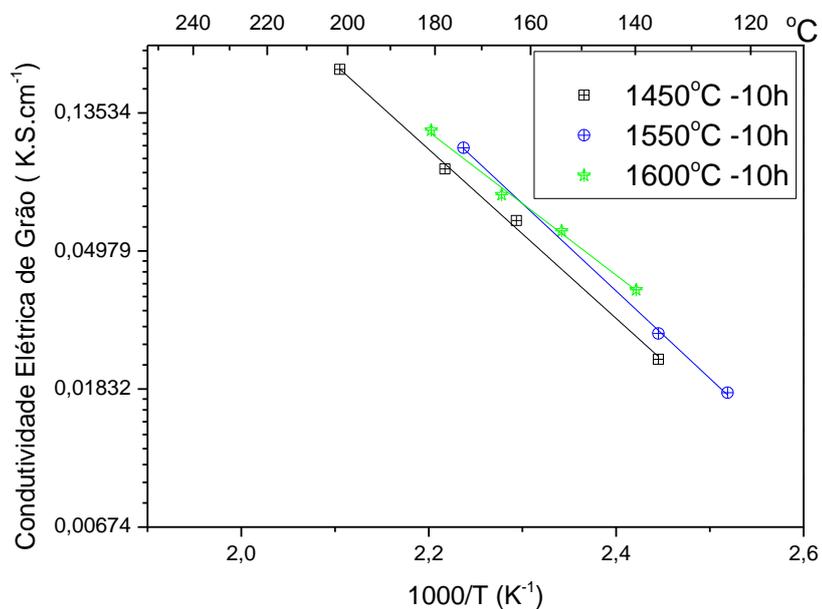


Figura 4.63 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de grão de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas.

A figura 4.65 mostra as curvas de condutividade de contorno de grão e de condutividade específica de contorno de grão para o processo citrato, onde é possível observar que a sinterização a 1450° C por 10 horas promoveu maior condutividade elétrica macroscópica e microscópica. Os valores de condutividade microscópica foram muito próximos para as maiores temperaturas de sinterização, 1550° e 1600° C. Como discutido na seção anterior, a principal diferença entre as microestruturas a 1450° C e a 1550° C é o tamanho médio de grão enquanto outros aspectos revelados na superfície de fratura e superfície polida e atacada termicamente são similares.

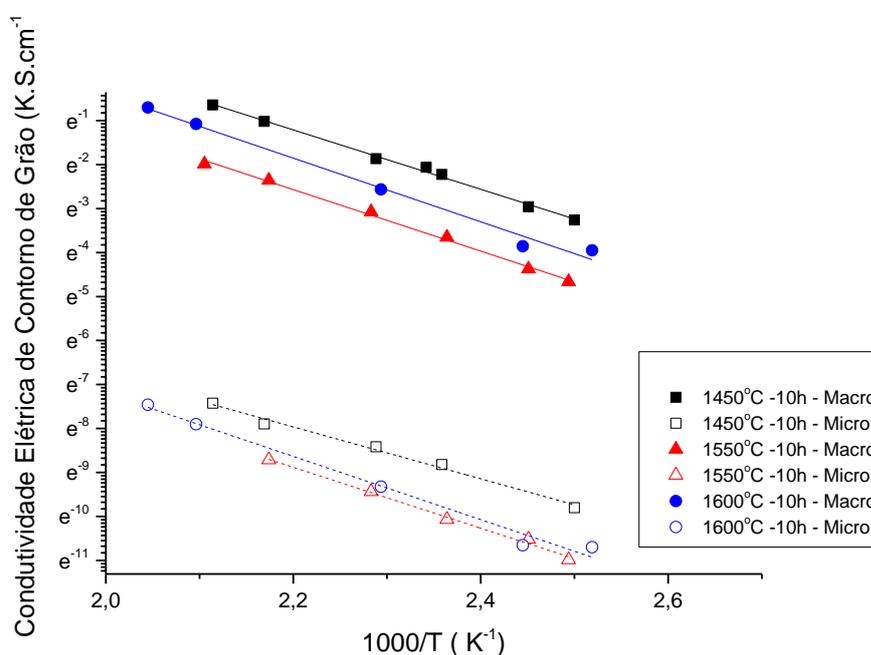


Figura 4.64 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.

A figura 4.66 mostra os valores de condutividade elétrica de contorno de grão para os corpos preparados por mistura de óxidos e não foi observada diferença significativa entre os valores de condutividade microscópica. A variação na microestrutura dos corpos preparados por processo de mistura de óxidos foi menos acentuada que a observada no processo citrato em relação ao tamanho médio de grão no mesmo caminho que é observada a variação da

condutividade com a temperatura para ambos os processos de preparação dos pós cerâmicos.

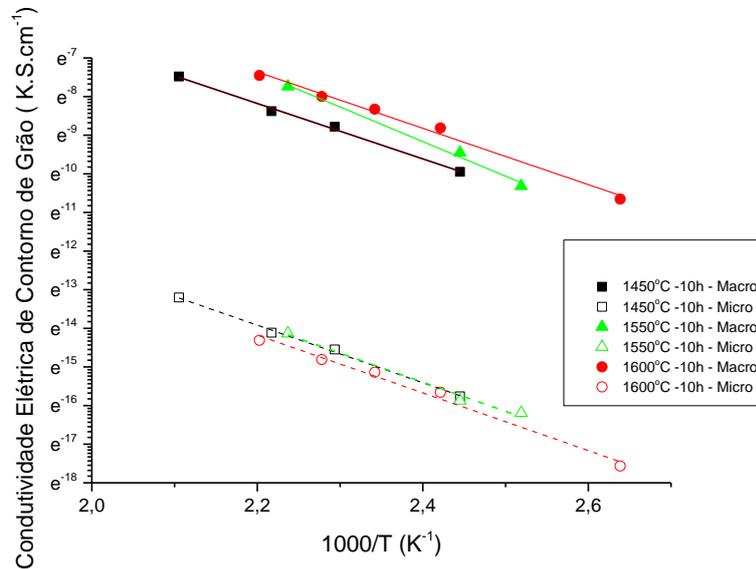


Figura 4.65 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas.

As curvas de Arrhenius para condutividade elétrica total são mostradas na figura 4.67 e 4.68 onde é possível confirmar a discussão realizada sobre as condutividades elétricas de grão e contorno de grão. O aumento de temperatura de sinterização desfavorece a condutividade elétrica no processo citrato, enquanto o processo de mistura de óxidos não apresenta diferença significativa. Nesse caminho, entende-se que a dependência entre a condutividade elétrica e a temperatura de sinterização é distinta para os pós preparados por mistura de óxidos e preparados por processo citrato e a seção seguinte fará a discussão correlacionando esses comportamentos ao desenvolvimento da microestrutura.

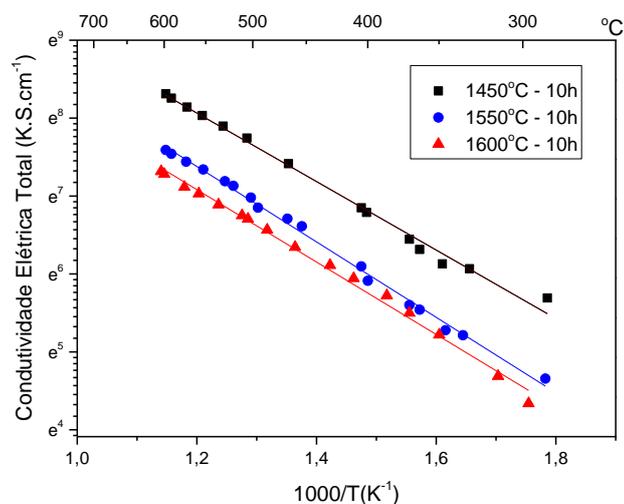


Figura 4.66 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica total de amostras preparadas por processo citrato amorfo e sinterizadas em diversas temperaturas.

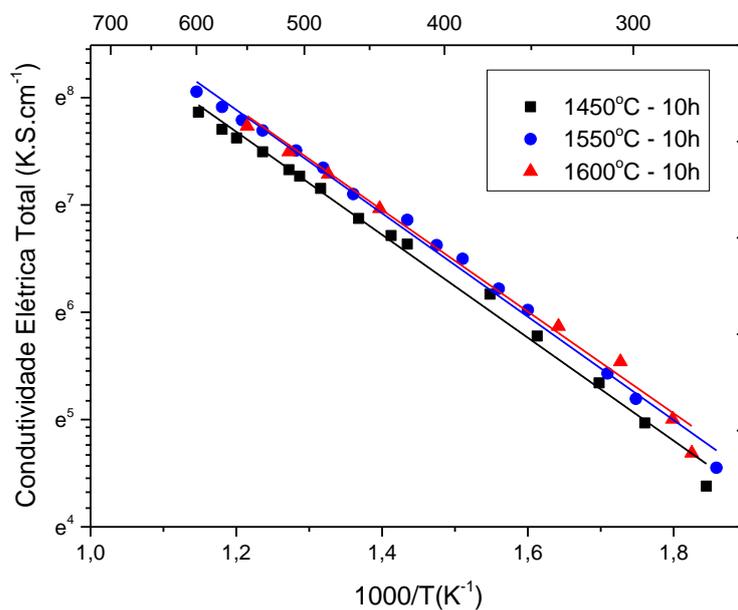


Figura 4.67 Curvas de Arrhenius para condutividade elétrica total de amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas em diversas temperaturas.

4.3.2 Influência do tempo e taxa de sinterização na condutividade de amostras preparadas por mistura de óxidos

A baixa sinterabilidade dos pós preparados por mistura de óxidos, em comparação aos pós preparados por processo citrato, motivou a investigação da relação entre a condutividade elétrica e a variação em parâmetros de sinterização como tempo e taxa de aquecimento. A expectativa, é entender como a evolução da microestrutura em pequenos intervalos de tempo reflete nas propriedades elétricas. As seções anteriores mostraram que a 1550°C, a utilização de aquecimento rápido favoreceu a densificação das amostras preparadas por mistura de óxidos e o padrão observado para todas as amostras desse trabalho, de exudação de fase, foi observado em maior quantidade para as amostras sinterizadas por menores intervalos de tempo de patamar ou maior taxa de aquecimento. A figura 4.69 mostra os valores de condutividade elétrica total para as amostras sinterizadas a 1550°C por 10 horas e para 1 hora de patamar com taxas de aquecimento rápida e regular.

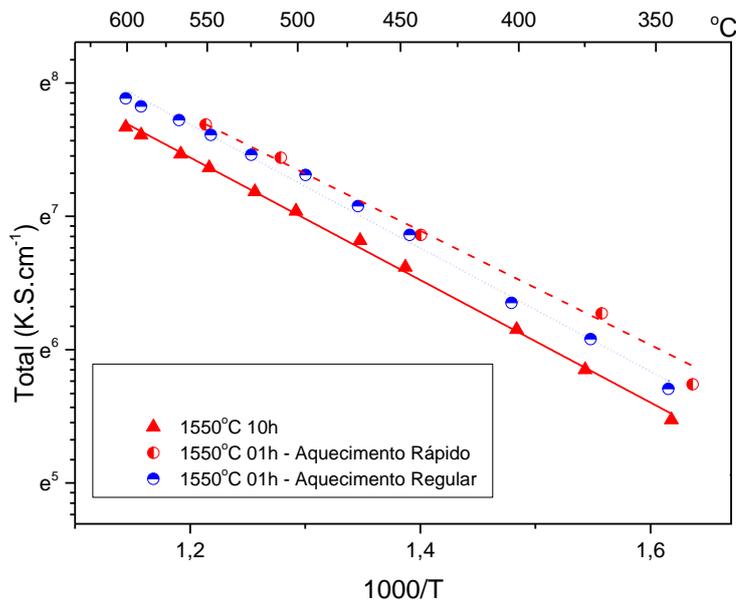


Figura 4.68 Curva de Arrhenius para amostras preparadas por mistura de óxidos e sinterizadas a 1550°C por 1 e 10 horas, com variação na taxa de aquecimento.

A condutividade elétrica total não apresentou variação significativa com a taxa de aquecimento, contudo o menor tempo de patamar favoreceu a condutividade elétrica total. Esse resultado vai de encontro ao observado para o processo citrato. Entende-se que menores tempos de patamar, como o caso do processo de mistura de óxidos, e menores temperaturas de sinterização, no caso do processo citrato, reduzem a ação da fase líquida, que devido aos altos coeficientes de difusão pode ser responsável pelo favorecimento de difusão atômica que leve ao aumento de distorção na rede, bem como a acomodação dos átomos em sítios não desejados o que leva a redução da condutividade protônica como reportado por Kreuer[46].

4.3.3 Considerações finais sobre o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas

A figura 4.70 mostra os valores de condutividade elétrica total dos corpos cerâmicos processados e sinterizados em todas as condições onde é observada uma variação de até uma ordem de grandeza na condutividade em função de alterações na rota de processamento. Adicionalmente, como discutido na seção anterior a diferença nos valores de condutividade ocorre de maneira mais acentuada no processo citrato, como ilustrado na figura 4.71 onde a região sombreada em azul mostra a variação entre a maior e a menor condutividade obtida para o processo citrato; já a região sombreada em vermelho mostra o equivalente para o processo de mistura de óxidos.

A discussão realizada nas seções anteriores sobre a evolução da etapa de sinterização com o aumento da temperatura, indicou que os pós preparados por mistura de óxidos são sinterizados por fase líquida e o aumento da temperatura de sinterização favoreceu o espalhamento e molhamento dessa fase levando à consolidação do corpo cerâmico sinterizado. Como a fase líquida é formada às custas da disponibilidade dos átomos de Ítrio e da competição entre a formação de solução sólida e da fase líquida, o aumento da temperatura de sinterização, acima de 1450^o C, também favoreceu a cinética de difusão fazendo com que o corpo fosse sinterizado e com o longo tempo de patamar o Ítrio fosse reincorporado à rede formando a solução sólida.

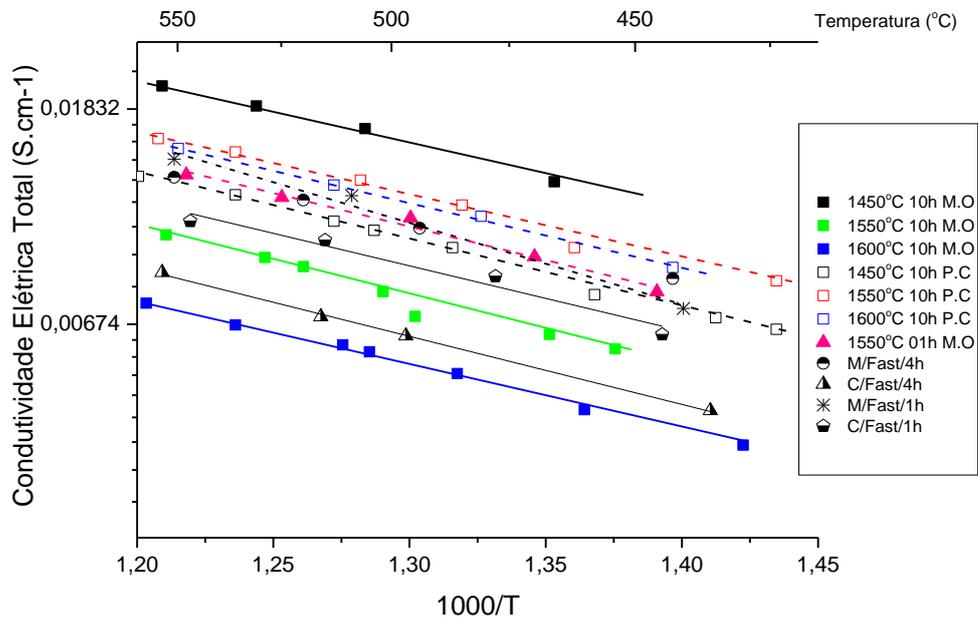


Figura 4.69 Valores de condutividade elétrica total para amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas em diversas condições

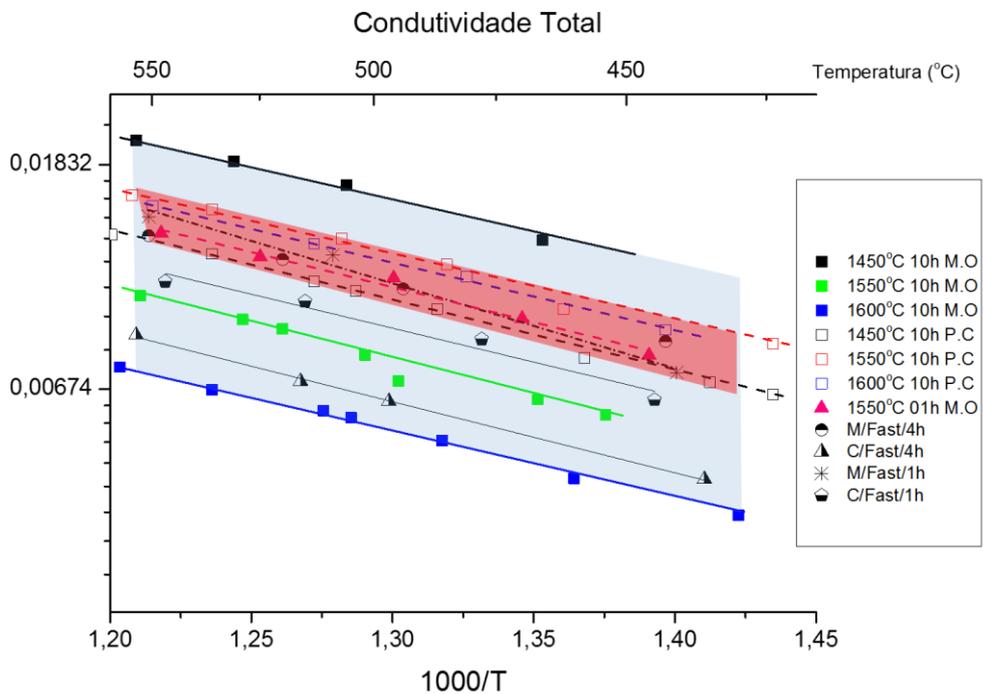


Figura 4.70 Ilustração da faixa de variação de valores de condutividade para o processo citrato (sombreado em azul) e para o processo de mistura de óxidos (sombreado em vermelho).

A sinterização dos pós preparados por processo citrato foi identificada como ocorrendo principalmente pelo estado sólido em função da boa sinterabilidade do pó preparado por rota química e pela menor formação de fase líquida em função da homogeneidade química e baixa disponibilidade de Ítrio fora da rede cristalina. Dessa maneira, a temperatura de 1450° C foi suficiente para que o corpo fosse sinterizado basicamente por reação no estado sólido sem a necessidade da fase líquida. Com o aumento da temperatura, a formação e espalhamento da fase líquida são favorecidas e os corpos cerâmicos durante a sinterização ficam submetidos a um processo de competição entre a sinterização da fase BCY em estado sólido e a difusão de espécies e não incorporação total do Ítrio. Nesse contexto, a condutividade elétrica foi favorecida pela formação de solução sólida da fase BCY, que pôde ser obtida em dois caminhos: i) baixas temperaturas de sinterização com pós de alta sinterabilidade, evitando ou minimizando a formação e atuação da fase líquida; ii) maiores temperaturas de sinterização com pós de maior heterogeneidade química onde o dopante possa estar mais disponível a formação de fase líquida, mas com menores tempos de patamar (ou aquecimento)visto que o aumento da cinética de difusão através da fase líquida irá acelerar a sinterização e a partir da densificação podem ocorrer distorções ou substituições indesejadas na rede.

A seção 4.2 apresentou a comparação entre as micrografias dos corpos sinterizados a 1450° C e a 1550° C por 10 horas para ambos os processos. A figura 4.72 mostra a superfície polida e atacada termicamente para ambas as condições de sinterização e é possível observar que o perfil do contorno de grão e da fase que exuda para superfície é similar em todas as condições. Adicionalmente, a sinterização do pó preparado por processo citrato a 1450° C por 10 horas apresentou o menor tamanho médio de grão e também a maior condutividade.

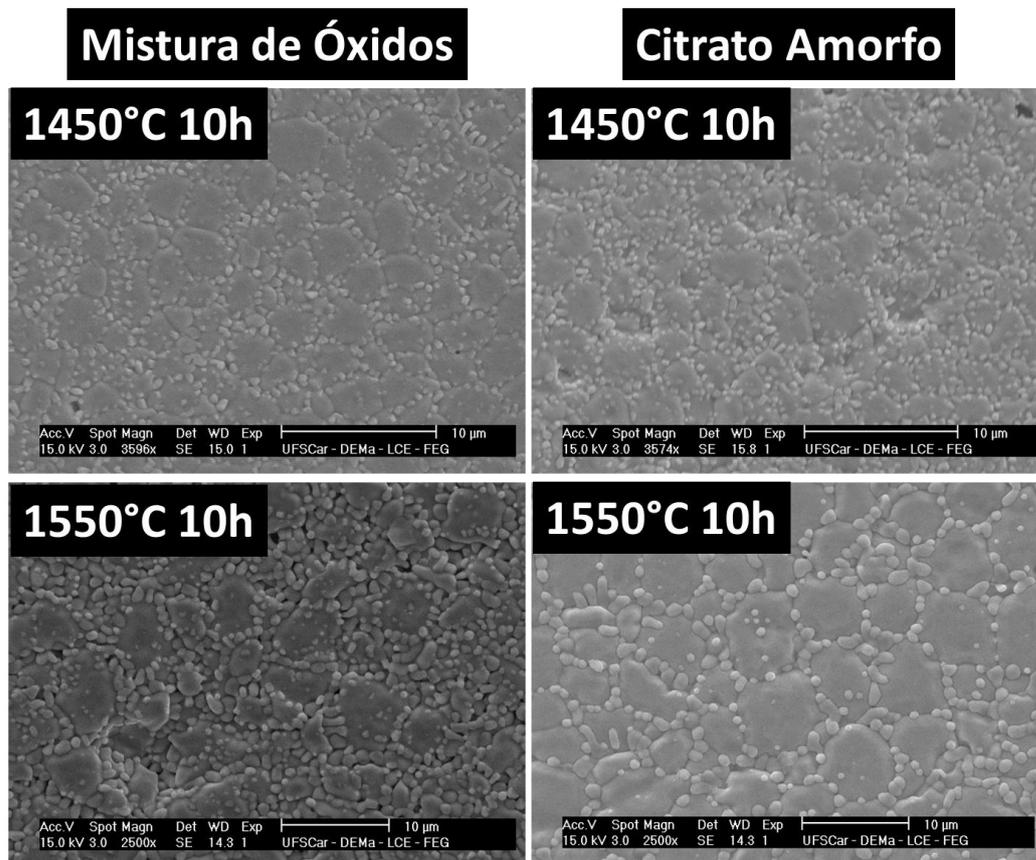


Figura 4.71 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras preparadas por ambas as rotas de processamento e sinterizadas a 1450°C e 1550°C por 10h.

Diversos trabalhos relataram a forte dependência das propriedades elétricas de condutores iônicos com o tamanho de grão com aumento significativo de condutividade para grãos em escala nanométrica. Contudo, dentre as condições de sinterização comparadas a diferença de tamanho médio de grão não ultrapassa uma ordem de grandeza, $\sim 10^{-6}$ m, sem que haja correlação direta entre o tamanho de grão e a condutividade elétrica. Dessa forma, entende-se que a diferença na condutividade pode estar relacionada a aspectos sobre a distorção da rede cristalina relacionada a incorporação do dopante, à alocação dos átomos em posições indesejadas na rede que são resultados da difusão atômica durante o processo de sinterização como comentado no início da seção.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nessa tese permitiram as seguintes conclusões:

- i) A rota de preparação dos pós tem grande influência na dinâmica de sinterização dos corpos cerâmicos e o pó preparado por rota química apresentou maior sinterabilidade do que aquele preparado por mistura de óxidos. Também foi observado que a alta sinterabilidade dos pós preparados por processo citrato permite que grande parte do processo sinterização ocorra mesmo sem o auxílio de fase líquida enquanto os pós preparados por mistura de óxidos apresentam sinterização claramente auxiliada por fase líquida. Entende-se que essa fase líquida é consequência do eutético da fase BaCeO₃ e a alteração dos picos de maior intensidade no ensaio de difração de raios X indica que a acomodação do Ítrio na rede cristalina é determinante para a eficiência do processo de sinterização auxiliada por fase líquida.

- ii) A microestrutura analisada por microscopia eletrônica de varredura apresentou o mesmo perfil para as amostras que atingiram alta densidade, acima de 90% da densidade teórica, onde é observada a exudação de uma fase de mesma composição a da matriz após o ataque térmico. A investigação de sinterização com tempos menores de patamar e altas taxas de aquecimento mostrou que o volume dessa fase exudada aumenta com a redução do tempo total de sinterização, incluindo aquecimento e patamar.

- iii) Os maiores valores de condutividade elétrica foram compatíveis ao esperado, na ordem de 10^{-2} S.cm⁻¹, e a variação nas condições de sinterização dos corpos preparados a partir de pós de processo citrato promoveu grande variação na condutividade elétrica. Esse comportamento não foi observado nos pós preparados por mistura

de óxidos, o que confirma a possibilidade de que esses corpos tiveram sua sinterização prioritariamente por fase líquida e dessa forma, o aumento ou redução de temperatura de sinterização não alterara de forma significativa a dinâmica de sinterização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade da investigação desenvolvida nessa tese a respeito do desenvolvimento de microestrutura e sua relação com as propriedades elétricas dos materiais a base de cerato de Bário, são propostos os seguintes trabalhos futuros:

- Investigação do perfil de microestrutura através de análise dos contornos de grão por microscopia eletrônica de transmissão objetivando a determinação da simetria cristalina observada na região e o nível de substituição do Ítrio nessa região.

- Análise quantitativa dos parâmetros determinantes na formação e espalhamento da fase líquida formada para auxiliar a sinterização como solubilidade, molhabilidade, ângulo diedral e energia superficial em função de parâmetros da sinterização

- Análise dos contornos de grão através do estudo de energias de contornos de grão e sua distribuição através de difração de elétrons retroespalhados e análise de microscopia eletrônica de varredura em três dimensões.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Armaroli and V. Balzani, *Energy for a sustainable world*. Wiley - VCH Verlag & Co., 1988.
- [2] K. Schoots, G. J. Kramer, and B. Zwaan, "Technology learning for fuel cells: An assessment of past and potential cost reductions," *Energy Policy*, vol. 38, no. 2887=2897, 2010.
- [3] A. A. Hossain, B. Mukhtar, S. U. Rahman, H. Abualhamayel, and J. Zaidi, "Hydrogen Highway: An Overview," in *2010 IEEE International Energy Conference*, 2010, pp. 642–647.
- [4] E. D. Wachsman, C. a. Marlowe, and K. T. Lee, "Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, p. 5498, 2012.
- [5] S. H. Jensen, X. Sun, S. D. Ebbensen, R. Knibbe, and M. Mogensen, "Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9544–9549, 2010.
- [6] K. Shahi and J. B. Jr Wagner, "ENHANCED ELECTRICAL TRANSPORT IN MULTIPHASE SYSTEMS," *Solid State Ionics*, vol. 4, pp. 295–299, 1981.
- [7] S. (Rob) Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Maric, and D. Ghosh, "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 493–502, 2007.
- [8] T. Ishii, "Theory of ionic conductivity in solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 23–27, 1981.
- [9] N. Laosiripojana, W. Wiyaratn, W. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, A. Soottitantawat, and S. Assabumrungrat, "Reviews on solid oxide fuel cell technology," *Eng. J.*, vol. 13, no. 1, pp. 65–83, 2009.
- [10] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, and a. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 135–149, 2004.
- [11] L. Malavasi, C. a J. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, pp. 4370–4387, 2010.
- [12] F. M. L. Figueiredo and F. M. B. Marques, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 2, no. 1, pp. 52–72, 2013.
- [13] T. Norby, "The promise of protonics.," *Nature*, vol. 410, no. 6831, pp. 877–878, 2001.
- [14] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review.," *Chem. Soc. Rev.*, vol.

- 39, no. 11, pp. 4355–4369, 2010.
- [15] E. Traversa and E. Fabbri, *Proton conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs)*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [16] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, and E. Traversa, “Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °c with chemically stable proton-conducting electrolytes,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 195–208, 2012.
- [17] A. Princivalle, G. Martin, C. Viazzi, C. Guizard, N. Grunbaum, and L. Dessemond, “Sintering and conductivity of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} synthesized by the sol–gel method,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9238–9245, 2011.
- [18] A. V. Orlov, A. L. Vinokurov, O. a. Shlyakhtin, and Y. D. Tretyakov, “Low-temperature sintering of BaZrO₃ and BaCeO₃ barrier materials,” *Mendeleev Commun.*, vol. 14, no. 4, pp. 163–165, 2004.
- [19] K. Xie, R. Yan, X. Chen, S. Wang, Y. Jiang, X. Liu, and G. Meng, “A stable and easily sintering BaCeO₃-based proton-conductive electrolyte,” *J. Alloys Compd.*, vol. 473, no. 1–2, pp. 323–329, 2009.
- [20] T. Talebi, M. Haji, and B. Raissi, “Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9420–9426, 2010.
- [21] S. Wang, L. Zhang, L. Zhang, K. Brinkman, and F. Chen, “Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics,” *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 194–200, 2013.
- [22] D. A. Medvedev, J. G. Lyagaeva, E. V Gorbova, and A. K. Demin, “Progress in Materials Science Advanced materials for SOFC application : Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes,” vol. 75, pp. 38–79, 2016.
- [23] D. Medvedev, a. Murashkina, E. Pikalova, a. Demin, a. Podias, and P. Tsiakaras, “BaCeO₃: Materials development, properties and application,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 72–129, 2014.
- [24] K. E. Martin, J. P. Kopasz, and K. W. McMurphy, “Status of Fuel Cells and the Challenges Facing Fuel Cell Technology Today,” in *In Fuel Cell Chemistry and Operation*, American Chemical Society, 2010.
- [25] N. Q. Minh, “Solid oxide fuel cell technology - Features and applications,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 271–277, 2004.
- [26] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, “Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 141–337, 2015.
- [27] E. D. Wachsman and K. T. Lee, “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells,” *Science (80-.)*, vol. 334, no. 6058, pp. 935–939, 2011.
- [28] M. P. Carpanese, A. Barbucci, G. Canu, and M. Viviani, “BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{2.925} dense layer by wet powder spraying as electrolyte

- for SOFC/SOEC applications,” *Solid State Ionics*, vol. 269, pp. 80–85, 2015.
- [29] J. a. Kilner and M. Burriel, “Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, no. 1, pp. 365–393, 2014.
- [30] K. D. Kreuer, “Proton-Conducting Oxides,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 333–359, 2003.
- [31] N. M. Sammes, G. a. Tompsett, H. Nägele, and F. Aldinger, “Bismuth based oxide electrolytes— structure and ionic conductivity,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 10, pp. 1801–1826, 1999.
- [32] P. Shuk, “Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃,” *Solid State Ionics*, vol. 89, no. 3–4, pp. 179–196, 1996.
- [33] C. Tealdi, G. Chiodelli, G. Flor, and S. Leonardi, “Electrode stability and electrochemical performance of Lamox electrolytes under fuel cell conditions,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 31–32, pp. 1456–1461, 2010.
- [34] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, “Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production,” *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 359–363, 1981.
- [35] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, and M. Tanaka, “Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 168, no. 3–4, pp. 299–310, 2004.
- [36] Z. Tao, L. Yan, J. Qiao, B. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 74, pp. 1–50, 2015.
- [37] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, no. 1. Springer, 2013.
- [38] K. S. Knight, M. Soar, and N. Bonanos, “Crystal structures of gadolinium- and yttrium-doped barium cerate,” *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 7, p. 709, 1992.
- [39] K. S. Knight and N. Bonanos, “The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, no. 3, pp. 347–356, 1995.
- [40] Y. Gu, Z. Liu, J. Ouyang, F. Yan, and Y. Zhou, “Structure and electrical conductivity of BaCe_{0.85}Ln_{0.15}O_{3-d} (Ln- Gd, Y, Yb) ceramics,” *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 547–553, 2013.
- [41] M. Amsif, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, and P. Núñez, “Effect of sintering aids on the conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ},” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9154–9163, 2011.
- [42] J. Tong, D. Clark, M. Hoban, and R. O’Hayre, “Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 11–12, pp. 496–503, 2010.
- [43] L. Bi and E. Traversa, “Synthesis strategies for improving the performance

- of doped-BaZrO₃ materials in solid oxide fuel cell applications," *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 01, pp. 1–15, 2013.
- [44] O. Smirnova, N. Kumada, Y. Yonesaki, and N. Kinomura, "A new solid electrolyte to fill the gap between low temperatures and high temperatures SOFC materials?," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 3, pp. 485–487, 2008.
- [45] K. Kreuer, E. Schonherr, and J. Maier, "Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study," *Solid State Ionics*, vol. 70–71, pp. 278–284, 1994.
- [46] K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1, pp. 285–302, 1999.
- [47] M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, M. Gabás, and P. Nunez, "Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ} proton conductors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 7, pp. 3461–3469, 2011.
- [48] S. M. Haile, G. Staneff, and K. H. Ryu, "Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 1149–1160, 2001.
- [49] J. S. Lee, K. H. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin, and I. S. Kim, "Effects of gallia additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 13, pp. 2025–2033, 2004.
- [50] S. Kim, J. Fleig, and J. Maier, "Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria Presented at the 78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides: Defect Chemistry, Transport and Chemical Reaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 2268–2273, 2003.
- [51] T. Norby and Y. Larring, "Concentration and transport of protons in oxides," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 593–599, 1997.
- [52] T. Norby, "Proton Conduction in Solids: Bulk and Interfaces," *MRS Bull.*, vol. 34, no. 12, pp. 923–928, 2009.
- [53] H. J. Park, C. Kwak, K. H. Lee, S. M. Lee, and E. S. Lee, "Interfacial protonic conduction in ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 12, pp. 2429–2437, 2009.
- [54] J. Fleig, "The grain boundary impedance of random microstructures: Numerical simulations and implications for the analysis of experimental data," *Solid State Ionics*, vol. 150, no. 1–2, pp. 181–193, 2002.
- [55] C. Kjølseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugrud, and T. Norby, "Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 5–7, pp. 268–275, 2010.
- [56] S. M. Haile, D. L. West, and J. Campbell, "The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped

- barium cerate," *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 06, pp. 1576–1595, 1998.
- [57] K. Rajeswari, M. B. Suresh, D. Chakravarty, D. Das, and R. Johnson, "Effect of nano-grain size on the ionic conductivity of spark plasma sintered 8YSZ electrolyte," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 511–517, 2012.
- [58] R. H. R. C. and K. Van Benthem, *Sintering*, vol. 35. 2013.
- [59] M. W. Barsoum, "Fundamentals Of Ceramics," *Vasa*, p. 622, 2003.
- [60] R. M. German, *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*. 2014.
- [61] D. E. García, D. Hotza, and R. Janssen, "Building a sintering front through fast firing," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 1486–1493, 2011.
- [62] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [63] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlman, *Introduction to Ceramics*. Wiley, 1976.
- [64] A. Subramaniyan, J. Tong, R. P. O'Hayre, and N. M. Sammes, "Sintering studies on 20 mol% yttrium-doped barium cerate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 6, pp. 1800–1804, 2011.
- [65] F. Chen, O. T. Sorensen, G. Meng, and D. Peng, "Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes," *Solid State Commun.*, vol. 100, pp. 63–72, 1997.
- [66] W. Wong-Ng, Z. Yang, L. . Cook, J. Frank, M. Loung, and Q. Huang, "Phase Equilibria of BaO-R₂O₃-CuO z Systems (R = Y and Lanthanides) under CO₂-free Conditions," *J. Electron. Mater.*, vol. 36, no. 10, pp. 1279–1287, 2007.
- [67] J. P. Guha and D. Kolar, "Phase Equilibria in the System BaO-CeO₂," *Jorunal Mater. Sci. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 504–510, 1971.
- [68] E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Chemically stable Pr and y Co-doped barium zirconate electrolytes with high proton conductivity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 158–166, 2011.
- [69] D. Lin, Q. Wang, K. Peng, and L. L. Shaw, "Phase formation and properties of composite electrolyte BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 205, pp. 100–107, 2012.
- [70] M. Amsif, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, and P. Núñez, "The effect of Zn addition on the structure and transport properties of BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ}," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 6, pp. 1553–1562, 2014.
- [71] I. Park, J. Kim, J. Choi, H. Lee, J. Park, and D. Shin, "Enhanced sintering behavior mechanism of nanocrystalline BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} by Cu doping," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7423–7429, 2013.

- [72] F. Chen, O. T. Sørensen, G. Meng, and D. Peng, "Thermal Decomposition of $\text{BaCeO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Studied by Stepwise Isothermal Analysis and Non-Isothermal Thermogravimetry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 53, no. 2, pp. 397–410, 1998.
- [73] J. H. Lee, S. M. Choi, J. H. Lee, J. Hong, H. Kim, K. J. Yoon, and B. K. Kim, "Effect of sintering atmosphere on phase stability, and electrical conductivity of proton-conducting $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 7100–7108, 2014.
- [74] Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, "Effect of Ba nonstoichiometry on the phase structure, sintering, electrical conductivity and phase stability of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) proton conductors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8450–8460, 2011.
- [75] C. M. Hosken, "INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO CERÂMICO NO DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO CONDUTOR PROTÔNICO BaCeO_3 DOPADO COM ÍTRIO," UFSCar, 2011.
- [76] K. Takeuchi, C.-K. Loong, J. W. Richardson, J. J. Guan, S. E. Dorris, and U. Balachandran, "The crystal structure and phase transition in Y-doped $\{\text{BaCeO}_3\}$: Their dependence on Y concentration and hydrogen doping," *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 63–77, 2000.
- [77] H. E. Araujo and D. P. F. Souza, "Correlation between Powder Characteristic and Microstructure Development of Y-Doped BaCeO_3 ," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 90, pp. 78–83, 2014.
- [78] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 2nd ed. .
- [79] W. Wong-Ng, Z. Yang, L. P. Cook, Q. Huang, J. a. Kaduk, and J. Frank, "Chemical interaction between $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$ and CeO_2 at," *Solid State Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 1333–1343, 2005.
- [80] J. Wu, L. P. Li, W. T. P. Espinosa, and S. M. Haile, "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, no. 08, pp. 2366–2376, 2004.
- [81] D. E. García, J. Seidel, R. Janssen, and N. Claussen, "Fast firing of alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 10, pp. 935–938, 1995.