

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MICROESTRUTURAL E
ELÉTRICA DO CONDUTOR PROTÔNICO $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ COM E SEM
ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO

Elcio Liberato Pires

São Carlos
2016

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

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MICROESTRUTURAL E
ELÉTRICA DO CONDUTOR PROTÔNICO $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ COM E SEM
ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO**

Elcio Liberato Pires

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: Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CAPES e CNPq

São Carlos

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus sogros Adnaldo e Marilda, aos meus irmãos Elder e Ellen, aos meus pais Elcio e Marinuci e especialmente a minha esposa Rayane.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciências (Área de Concentração: Microeletrônica) pela USP (2010),
Tecnólogo em Mecânica de Precisão pela FATEC-SP (2007).



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 Elcio Liberato Pires, realizada em 19/12/2016:

Prof. Dr. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
USP

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Professora. Dra. Dulcina M. P. F. de Souza por toda a ajuda, pelos valiosos conselhos, discussões; mas acima de tudo, por ter sido um exemplo verdadeiro de competência e ética em pesquisa científica;

Ao Professor Dr. Ivar Reimanis pela supervisão e valiosas contribuições e conselhos durante o estágio de doutorado sanduíche na *Colorado School of Mines* em Golden, Colorado – EUA;

Ao professor Dr. Michael J. Kaufman por todo o apoio e ajuda, inclusive viabilizando o estágio na *Colorado School of Mines*;

Aos professores Drs. Marcelo R. B. Andreetta, Márcio R. Morelli e Valmor R. Mastelaro e a Prof^a Dra. Eliria Maria de J. A. Pallone, por terem aceitado o convite para fazer parte da banca de avaliação desta tese de doutorado;

Ao professor Dr. Anselmo Boschi pelo contato inicial no qual me apresentou o DEMa/UFSCar, por ter viabilizado o meu ingresso no PPGCEM tendo aceitado ser o meu orientador provisório e finalmente, por ter me indicado à professora Dulcina, que veio a ser a minha orientadora em definitivo;

Aos professores Anchieta, Anselmo, Botta, Dulcina, Edson Leite, Michael Kaufman, Morelli, Pedro Iris, Pedro Nascente, Rute e Tomaz pelas disciplinas ministradas;

Aos membros da secretária do PPGCEM/DEMa, especialmente ao Geraldo B. Gomes e Marcelo Cesar Cavallaro, por todo o suporte e prestatividade;

Aos técnicos do DEMa e aos técnicos do LCE, especialmente ao Diego, Vitor, Ana, Helena e ao Alemão da oficina mecânica por toda ajuda;

Aos professores Rayan O'Hayre e Dave Diercks, técnicos Robert Field e Gary, do departamento de metalurgia e engenharia de materiais da *Colorado School of Mines*, pela ajuda;

A minha incrível esposa Rayane, por todo o apoio, ajuda, mas principalmente, por ter suportado firmemente os meus momentos de chatice na reta final deste trabalho;

Ao Francisco Coury pelas dicas práticas e ajuda valiosa em microscopia eletrônica de transmissão;

À Débora Barcellos por ter me mostrado o “*caminho das pedras*” nos primeiros meses do estágio na *Colorado School of Mines*;

Aos companheiros e ex-companheiros do LaPCEC: Daisy, Edson, Fábio, Huyrá, Juliane, Kathleen, Lúcia, Macambira, Marina, Raphael Bonacin, Raphael Fortes e Rafael Silva por toda a companhia, discussões e ajuda; e em especial, ao Celso e ao Leonardo por toda a ajuda na fase final do trabalho;

Aos companheiros do grupo de pesquisa do Prof. Ivar Reimanis e do escritório 384 no edifício Hill Hall na Colorado School of Mines Amy: Aaron, George, Tamo e Yachao; e em especial a Jaya, por toda amizade e ajuda;

Ao grupo de Brasileiros em Golden, Colorado – EUA: Francisco e Aline, Allan e Débora, Carlos e Aline, Miguel e Camila, Solange e Sato, Igor, Larissa e Ana. A companhia e amizade de vocês tornou o estágio na *Colorado School of Mines* muito mais legal;

Aos meus pais, irmãos e sogros pela constante preocupação e apoio;

Ao Eduardo Lima Lima por toda a amizade e constante preocupação;

A Lorna Crawford, a americana mais brasileira que já conheci;

Ao programa Ciências Sem Fronteiras do Governo Federal pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche na *Colorado School of Mines*;

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado na modalidade PROEX, vigente entre 01/08/2012 e 30/09/2012;

E ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado (processo n.º 160534/2012-7), vigente entre 01/10/2012 e 30/04/2015 e entre 01/05/2016 e 31/07/2016; e pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior (processo n.º 207073/2014-7), vigente entre 01/05/2015 e 30/04/2016.

RESUMO

O estudo de eletrólitos sólidos (ES) é importante para o desenvolvimento científico e tecnológico de materiais para aplicações relacionadas à geração de energia limpa, como por exemplo, células a combustível de óxido sólido (CaCOS). O cerato de bário dopado com ítrio é um ES com estrutura perovskita com grande potencial de aplicação por apresentar valores altos de condutividade protônica em temperatura entre 350 e 600 °C, o que possibilitaria substituir os atuais ES à base de Zircônia que operam acima de 800 °C, reduzindo o custo de fabricação das CaCOS. Neste trabalho, dezoito composições do sistema $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ com x variando entre 0 e 0,2 foram sintetizadas *via* processo citrato modificado e para metade das composições, uma adição de 1% em massa de ZnO como aditivo de sinterização foi feita. Visando estabelecer uma correlação entre estrutura, microestrutura e condutividade elétrica com a concentração de ítrio e a presença ou não de aditivo de sinterização, todas as composições foram caracterizadas por meio de difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MET), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia de impedância. Fases secundárias foram caracterizadas por MET, EDS e difração de elétrons. Todas as composições apresentaram valores de densidade relativa acima de 95%. A condutividade elétrica do grão é proporcional a concentração de ítrio na matriz e, no geral, a adição de ZnO favoreceu o crescimento de grão, aumentando o seu tamanho médio em até cinco vezes. O ZnO atua principalmente na região de contorno de grão e é eficiente como aditivo apenas na presença ítrio. Dentre as composições sintetizadas, a $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ sem ZnO apresentou o maior valor de condutividade a 600°C ($\approx 31,5$ mS/cm). No grupo das amostras com ZnO, os valores mais altos, próximos a 18,4 mS/cm, foram obtidos para composições com teor de Y acima de 14% at.

Palavras-chave: cerato de bário; condutor protônico; eletrólito sólido; aditivo de sinterização.

**PROTONIC CONDUCTOR $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ WITH AND WITHOUT
SINTERING AID: SYNTHESIS AND STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL
AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION.**

ABSTRACT

The study of solid electrolytes (SE) is important to the scientific and technological development of materials used in application related to clean energy generation, such as Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). Yttrium-doped Barium Cerate is a SE with perovskite structure and great potential for this application because of its high values of protonic conductivity in temperatures between 350 and 600°C, which would allow the replacement of the currently used Zirconia based SE that operate above 800 °C, reducing the manufacturing cost of SOFCs. In the present work, eighteen compositions of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ system with x ranging from 0 to 0.2 were synthesized *via* modified citrate process and for half of the compositions an addition of 1 wt% ZnO as sintering aid was made. With the goal of establishing a correlation between structure, microstructure and electrical conductivity with the yttrium concentration and in the presence or absence of the sintering aid, all compositions were characterized with X-ray Powder Diffraction, Raman Spectroscopy, Scanning and Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and Impedance Spectroscopy. Secondary phases were characterized using TEM, EDS and Electron Diffraction. All samples presented relative bulk density values above 95%. The bulk electrical conductivity is proportional to the yttrium concentration in the grain and, in general, the ZnO addition promoted grain growth, increasing its average size up to five times in some compositions. The ZnO acts mainly at the grain boundary region and it is effective as sintering aid only when the composition has some yttrium content. Among all synthesized compositions, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ without ZnO addition showed the highest electrical conductivity value at 600°C (≈ 31.5 mS/cm). In the group of samples with ZnO, the highest values (close to 18.4 mS/cm), were obtained for compositions with Yttrium content above 14 at.%.

Key-words: barium cerate; protonic conductor; solid electrolyte; sintering aid.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Condução elétrica nos materiais cerâmicos.....	7
2.2 Condução iônica em óxidos cerâmicos.....	9
2.2.1 Condução protônica em óxidos sólidos com estrutura perovskita.....	12
2.3 Revisão da literatura disponível sobre o cerato de bário.....	22
2.3.1 Histórico das pesquisas relacionadas ao cerato de bário.....	22
2.3.2 Estabilidade química dos compostos BC.....	23
2.3.3 Relação entre condutividade do grão e estrutura cristalina.....	24
2.3.4 Influência do dopante aliovalente na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas do BC.....	25
2.3.5 Sistema $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (BCY).....	27
2.3.6 ZnO como aditivo de sinterização.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Síntese das amostras.....	39
3.1.1 Obtenção da resina (detalhamento do processo).....	40
3.1.2 Calcinação, mistura do aditivo, prensagem e sinterização.....	44
3.2 Caracterizações.....	46
3.2.1 Densidade.....	46
3.2.2 Difração de raios X.....	48
3.2.3 Espectroscopia Raman.....	53
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
3.2.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia acoplado a	

microscopia eletrônica de varredura.....	57
3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão com análise química por espectroscopia de raios X por dispersão em energia e difração de elétrons	61
3.2.7 Espectroscopia de impedância	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 Primeira parte	73
4.1.1 Densidade das amostras	73
4.1.2 Difração de raios X.....	76
4.1.3 Espectroscopia Raman	100
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia	109
4.1.5 Espectroscopia de impedância	138
4.1.6 Resumo parcial conclusivo da primeira parte	147
4.2 Segunda parte	150
4.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (análise quantitativa)	150
4.2.2 Tamanho médio de grãos	158
4.2.3 Porcentagem de segunda fase rica em Y ou Ce.	160
4.2.4 Parâmetros de rede e volume da célula unitária.....	162
4.2.5 Propriedades elétricas.....	167
4.2.6 Resumo parcial conclusivo da segunda parte.....	175
4.3 Terceira Parte	176
4.3.1 Defeitos cristalinos	176
4.3.2 Mapeamento químico por espectroscopia de raios X por dispersão em energia no modo transmissão/varredura.....	179
4.3.3 Determinação da composição química das fases ricas em Zn e em Y	185
4.3.4 Estudo cristalográfico da fase rica em Y por difração de elétrons.	197
4.3.5 Estudo cristalográfico da fase rica em Zn por difração de elétrons	203
4.4 Resumo parcial conclusivo da terceira parte	206
5 CONCLUSÕES.....	209
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	213
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	215

APÊNDICE A	223
APÊNDICE B	225
APÊNDICE C	227
ANEXO A	229
ANEXO B	233

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Valores de condutividade iônica e energia de ativação para o BCY10 encontrados na literatura.	37
Tabela 3.1 Lista das composições sintetizadas e respectiva nomenclatura utilizada no trabalho.	39
Tabela 3.2 Especificação dos reagentes utilizados para síntese das amostras pelo processo citrato.	41
Tabela 3.3 Massa de reagentes calculada e utilizada para síntese das composições contendo entre 0 e 20 % atômico de Y.	42
Tabela 3.4 Valores de R , d , δd , ângulo entre linhas e razão entre os valores de d obtidos a partir do padrão de difração de elétrons da Figura 3.13.	65
Tabela 4.1 Informações referentes a posição teórica e intensidade relativa das reflexões mais intensas na estrutura ortorrômbica Pmna do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas da ficha <i>ICSD 165828</i>	83
Tabela 4.2 Informações referentes a posição teórica e intensidade relativa das reflexões mais intensas na estrutura monoclinica I2/m do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas da ficha <i>ICSD 92271</i>	84
Tabela 4.3 Valores de intensidade das três bandas mais intensas para todas as composições sintetizadas.	105
Tabela 4.4 Posição aproximada das bandas localizadas entre 400 e 1100 cm^{-1} , e comparação com bandas da estrutura do CeO_2 , Y_2O_3 e ZnO , encontradas na literatura.	108
Tabela 4.5 Composição química geral das amostras obtida experimentalmente <i>via</i> EDS no modo varredura em um área de aproximadamente 11449 μm^2 para as amostras sem adição de ZnO	151
Tabela 4.6 Composição química geral das amostras obtida experimentalmente <i>via</i> EDS no modo varredura em um área de aproximadamente 11449 μm^2 para as amostras com adição de 1% em massa de ZnO	152
Tabela 4.7 Soma dos valores de quantificação dos elementos Ce e Y de	

todas as composições sintetizadas (EDS no modo varredura em uma área de aproximadamente 11449 μm^2).	152
Tabela 4.8 Composição química da matriz obtida experimentalmente <i>via</i> EDS no modo ponto para as amostras sem adição de ZnO.....	156
Tabela 4.9 Composição química da matriz obtida experimentalmente <i>via</i> EDS para as amostras no modo ponto com adição de 1% em massa de ZnO.	156
Tabela 4.10 Soma dos valores de quantificação dos elementos Ce e Y de todas as composições sintetizadas (EDS no modo ponto).....	156
Tabela 4.11 Resultados da quantificação de cada área mostrada na Figura 4.93 em % atômica.....	191
Tabela 4.12 Resultados da quantificação de cada área mostrada na Figura 4.98 em % atômica.....	195
Tabela 4.13 Diversas relações entre átomos utilizando os valores obtidos nas linhas 1 e 2 da Tabela 4.12.....	196
Tabela 4.14 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1,2 e 3 da Figura 4.99 e valores calculados de d , δd , e razão entre d	199
Tabela 4.15 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1,2 e 3 da Figura 4.100e valores calculados de d , δd , e razão entre d	200
Tabela 4.16 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1,2 e 3 da Figura 4.101 e valores calculados de d , δd , e razão entre d	201
Tabela 4.17 Valores medidos e calculados para os três eixos de zona da Figura 4.104.	205
Tabela A.1 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 79001</i>	229
Tabela A.2 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 165826</i>	229
Tabela A.3 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 72768</i>	229
Tabela A.4 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 92259</i>	230
Tabela A.5 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 165828</i>	230
Tabela A.6 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 92261</i>	230
Tabela A.7 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 92271</i>	231
Tabela A.8 Informações estruturais da ficha <i>ICSD 159724</i>	231

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Estrutura cristalina da fluorita (AO_2) adotada pela ZrO_2 e pela CeO_2	10
Figura 2.2 Estrutura Cristalina da Perovskita cúbica (ABX_3).....	16
Figura 2.3 Esquema para o mecanismo de <i>Grothuss</i> na estrutura perovskita	21
Figura 2.4 Número de publicações por ano, entre 1984 e 2016, referentes a estudos relacionados à condução protônica no cerato de bário.	23
Figura 2.5 Efeito da distorção ortorrômbica do BaCeO_3 e SrCeO_3 na basicidade dos sítios O1 e O2	25
Figura 2.6 Relação entre as diferentes estruturas apresentadas pelo BaCeO_3 : a) representação da célula unitária ortorrômbica mostrando a posição dos átomos em célula unitária cúbica equivalente e b) parâmetros de rede para grupo especial <i>Pnma</i> ortorrômbico (a_o, b_o, c_o), para romboédrico (a_r, b_r, c_r), e para cúbico (a_c, b_c, c_o). Os parâmetros (a_F, b_F, c_F) representam a célula cúbica apresentado por Knight em [40]. <i>Imagem copiada e adaptada das referências [56,59].</i>	29
Figura 2.7 Diagramas de equilíbrio de fases binário disponíveis na literatura e que compõem o sistema ternário $\text{BaO-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	33
Figura 2.8 Diagrama subsolidus do sistema $\text{BaO-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ determinado a $810\text{ }^\circ\text{C}$ e $p\text{O}_2 = 100\text{ Pa}$	34
Figura 2.9 a) Difusividade dos defeitos protônicos no BCY em função da temperatura. b) Dependência da Energia de ativação para condução protônica e da concentração de hidroxilas com a concentração de Y no BCY.	36
Figura 3.1 Estudo da perda de água adsorvida realizado para o nitrato de ítrio hexahidratado.	41
Figura 3.2 Resumo ilustrativo das etapas da síntese <i>via</i> processo citrato	43
Figura 3.3 Continuação do resumo ilustrativo das etapas da síntese <i>via</i>	

processo citrato	44
Figura 3.4 Curva de queima utilizada para sinterização das pastilhas sintetizadas, onde T_f é a temperatura de sinterização.....	46
Figura 3.5 a) Difratoograma obtido para o padrão de Si com ajuste pelo método de <i>Le Bail</i> sobreposto e respectivo gráfico da diferença	50
Figura 3.6 Curva de correção para subtração dos erros sistemáticos obtido utilizando o padrão de Si.	50
Figura 3.7 a) Difratoograma obtido para o LaB_6 com ajuste pelo método de <i>Le Bail</i> sobreposto e respectivo gráfico da diferença	51
Figura 3.8 Curva de Resolução do Difratometro (CRD) obtido por meio de ajuste dos picos da amostra de LaB_6 pelo método de <i>Le Bail</i>	51
Figura 3.9 Exemplo do procedimento utilizado para determinação do tamanho médio de grão.....	55
Figura 3.10 Exemplo das etapas de tratamento digital das micrografias de MEV no programa <i>Fiji/ImageJ</i> , para determinação da área ocupada pela segunda fase em relação a área total.....	57
Figura 3.11 Exemplo de coleta de espectros de EDS no modo ponto	59
Figura 3.12 Exemplo de resultado obtido no processo de quantificação dos espectros de EDS.....	60
Figura 3.13 Exemplo de padrão de difração de área selecionada coletado no microscópio <i>Phillips CM200</i>	64
Figura 3.14 Arranjo experimental para determinação da área dos eletrodos.	67
Figura 3.15 Arranjo experimental utilizado para o tratamento térmico das amostras sob atmosfera de vapor de água e para posterior coleta dos espectros de impedância.....	68
Figura 3.16 Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de impedância	69
Figura 4.1 Curva da densidade do corpo em função do teor de ítrio para as amostras com e sem adição de ZnO	74
Figura 4.2 Curva da densidade relativa em função do teor de ítrio para as amostras com e sem adição de ZnO	75

Figura 4.3	Padrões de difração de raios X normalizados pela intensidade máxima de todas as composições sem adição de ZnO.....	78
Figura 4.4	Padrões de difração de raios X normalizados pela intensidade máxima de todas as composições com adição de ZnO.....	79
Figura 4.5	Difratograma das fichas ICSD.....	80
Figura 4.6	Detalhamento dos picos entre 29,4 e 28,0° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.	85
Figura 4.7	Detalhamento dos picos entre 29,4 e 28,0° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.	85
Figura 4.8	Ampliação na região de 2θ entre 29,4 e 28,0° dos difratogramas das fichas ICSD.....	86
Figura 4.9	Detalhamento dos picos entre 28,0 e 29,4° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.	86
Figura 4.10	Detalhamento dos picos entre 40,0 e 42,0° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.	87
Figura 4.11	Detalhamento dos picos entre 40,0 e 42,0° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.	87
Figura 4.12	Ampliação na região de 2θ entre 40,0 e 42,0° dos difratogramas das fichas ICSD.....	88
Figura 4.13	Detalhamento dos picos entre 40,0 e 42,0° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.	88
Figura 4.14	Estrutura ortorrômbica $Pnma$ do $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ obtida da ficha ICSD 165828 mostrando os planos cristalográficos (202) e (040).	89
Figura 4.15	Detalhamento dos picos entre 51,8 e 49,8° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.	90
Figura 4.16	Detalhamento dos picos entre 51,8 e 49,8° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.	90
Figura 4.17	Ampliação na região de 2θ entre 51,8 e 49,8° dos difratograma das fichas ICSD	91

Figura 4.18 Detalhamento dos picos entre 49,8 e 51,8° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão <i>ICSD</i> 165828 e b) amostra BCY20 e ficha <i>ICSD</i> 92271.	91
Figura 4.19 Detalhamento dos picos entre 60,4 e 58,4° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.....	92
Figura 4.20 Detalhamento dos picos entre 60,4 e 58,4° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.....	92
Figura 4.21 Ampliação na região de 2θ entre 60,4 e 58,4° dos difratograma das fichas <i>ICSD</i>	93
Figura 4.22 Detalhamento dos picos entre 58,4 e 60,4° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão <i>ICSD</i> 165828 e b) amostra BCY20 e ficha <i>ICSD</i> 92271.	93
Figura 4.23 Detalhamento dos picos entre 66,0 e 68,5° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.....	94
Figura 4.24 Detalhamento dos picos entre 66,0 e 68,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.....	94
Figura 4.25 Ampliação na região de 2θ entre 66,0 e 68,5° dos difratograma das fichas <i>ICSD</i>	95
Figura 4.26 Detalhamento dos picos entre 66,0 e 68,5° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão <i>ICSD</i> 165828 e b) amostra BCY20 e fichas <i>ICSD</i> 92271.	95
Figura 4.27 Detalhamento dos picos entre 74,0 e 75,5° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.....	96
Figura 4.28 Detalhamento dos picos entre 74,0 e 75,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.....	96
Figura 4.29 Ampliação na região de 2θ entre 74,0 e 75,5° dos difratograma das fichas <i>ICSD</i>	97
Figura 4.30 Detalhamento dos picos entre 74,0 e 75,5° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e ficha <i>ICSD</i> 165828 e b) amostra BCY20 e padrão <i>ICSD</i> 92271.	97
Figura 4.31 Detalhamento dos picos entre 83,5 e 80,5° em 2θ para as	

amostras sem adição de ZnO.	98
Figura 4.32 Detalhamento dos picos entre 83,5 e 80,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.	98
Figura 4.33 Ampliação na região de 2θ entre 83,5 e 80,5° dos difratograma das fichas ICSD	99
Figura 4.34 Detalhamento dos picos entre 80,5 e 83,5° em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.	99
Figura 4.35 Espectros Raman de todas as amostras sem adição de ZnO ...	102
Figura 4.36 Espectros Raman de todas as amostras com adição de ZnO ...	102
Figura 4.37 Espectros Raman de todas as amostras sem adição de ZnO normalizados para um mesmo valor de intensidade máxima.....	103
Figura 4.38 Espectros Raman de todas as amostras com adição de ZnO normalizados para um mesmo valor de intensidade máxima.....	103
Figura 4.39 Ampliação dos espectros de espalhamento Raman normalizados pela intensidade máxima na região entre 400 e 1100 cm ⁻¹	106
Figura 4.40 Micrografias de MEV da amostra BC.....	110
Figura 4.41 Micrografias de MEV da amostra BCZn.....	111
Figura 4.42 Micrografias de MEV e espectros de EDS da amostra BCZn	112
Figura 4.43 Micrografias de MEV da amostra BCY10.....	113
Figura 4.44 Micrografias de MEV da amostra BCY10Zn	114
Figura 4.45 Micrografias de MEV e escaneamento e linha por EDS das amostras BCY10 e BCY10Zn.....	115
Figura 4.46 Micrografias de MEV da amostra BCY11.....	116
Figura 4.47 Micrografias de MEV da amostra BCY11Zn	117
Figura 4.48 Micrografias de MEV da amostra BCY12.....	118
Figura 4.49 Micrografias de MEV da amostra BCY12Zn	119
Figura 4.50 Micrografias de MEV da amostra BCY13.....	120
Figura 4.51 Micrografias de MEV da amostra BCY13Zn	121
Figura 4.52 Micrografia de MEV e espectro de EDS da amostra BCY13Zn	122
Figura 4.53 Micrografias de MEV da amostra BCY14.....	123

Figura 4.54	Micrografias de MEV da amostra BCY14Zn.....	124
Figura 4.55	Micrografias de MEV da amostra BCY15.....	125
Figura 4.56	Micrografias de MEV da amostra BCY15.....	126
Figura 4.57	Micrografias de MEV da amostra BCY15Zn.....	127
Figura 4.58	Micrografias de MEV da amostra BCY15Zn.....	128
Figura 4.59	Micrografias de MEV da amostra BCY17.....	129
Figura 4.60	Micrografias de MEV da amostra BCY17Zn.....	130
Figura 4.61	Micrografias de MEV da amostra BCY20.....	131
Figura 4.62	Micrografias de MEV da amostra BCY20Zn.....	132
Figura 4.63	Micrografias de MEV da amostra BCY20Zn.....	133
Figura 4.64	Diagrama ternário incompleto montado no programa <i>AutoCAD 2016</i> a partir dos diagramas binários BaO-CeO ₂ , BaO-Y ₂ O ₃ e CeO ₂ -Y ₂ O ₃ disponível nas referências [65-67].....	137
Figura 4.65	Espectros de impedância normalizados pela área do eletrodo e espessura da pastilha, obtidos a 150 °C para as amostras BCY10, BCY10Zn, BCY15 e BCY15Zn sem tratamento prévio em atmosfera de vapor de água.....	140
Figura 4.66	Espectros de impedância normalizados pela área do eletrodo e espessura da pastilha, obtidos a 150 °C para as amostras BCY10, BCY10Zn, BCY15 e BCY15Zn após tratamento em atmosfera de vapor de água a 600 °C por 15 h.....	142
Figura 4.67	Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BC, b) BCZn, c) BCY10, d) BCY10Zn, e) BCY11 e f) BCY11Zn.....	144
Figura 4.68	Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BCY12, b) BCY12Zn, c) BCY13, d) BCY13Zn, e) BCY14 e f) BCY14Zn.....	145
Figura 4.69	Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BCY15, b) BCY15Zn, c) BCY17, d) BCY17Zn, e) BCY20 e f)	

BCY20Zn.	146
Figura 4.70 Exemplo de coleta dos espectros de EDS para amostra BCY14Zn	154
Figura 4.71 Gráfico mostrando a quantidade de ítrio medida experimentalmente por meio de EDS em função do valor nominal em uma área de 11449 μm^2 e o valor médio medido em diversos pontos da matriz para cada composição sintetizada com suas respectivas incertezas.	158
Figura 4.72 Tamanho médio de grão para as amostras com e sem adição de ZnO	159
Figura 4.73 Porcentagem em área de fases secundárias presente nas composições com e sem adição de ZnO	161
Figura 4.74 Resultado do refinamento pelo método de <i>Rietveld</i> para amostra BCY10, mostrando o padrão de difração experimental sobreposto pelo calculado e a plotagem da diferença	163
Figura 4.75 Parâmetros estruturais obtidos por meio do refinamento <i>Rietveld</i>	164
Figura 4.76 Estrutura <i>ICSD</i> 165828 da composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	167
Figura 4.77 Energia de ativação do grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO	169
Figura 4.78 Energia de ativação específica do grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO	170
Figura 4.79 Energia de ativação total em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO	171
Figura 4.80 Fração volumétrica do contorno de grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras hidratadas com e sem adição de ZnO.	172
Figura 4.81 Espessura do contorno de grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras hidratadas com e sem adição de ZnO.	173
Figura 4.82 Condutividade total a 600°C em função do teor experimental	

de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO para as amostras hidratadas.	174
Figura 4.83 Micrografia de transmissão de campo claro da amostra BCY17Zn com padrão de difração de área selecionada indexado como eixo de zona [012]	178
Figura 4.84 Micrografias de campo claro da amostra BCY17Zn nos eixos de zona [013] e [001] mostrando detalhes da microestrutura.....	178
Figura 4.85 Micrografias de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura mostrando a região de contorno triplo.....	180
Figura 4.86 Mapeamento químico por EDS da região de contorno de grão da amostra BCY14Zn.....	181
Figura 4.87 Mapeamento em linha por EDS obtido a partir dos dados gravados no mapeamento em área (Figura 4.86).	183
Figura 4.88 Replotagem dos escaneamentos em linha mostrados na Figura 4.87, utilizando escala logarítmica no eixo das concentrações atômica.	184
Figura 4.89 Mapeamento químico por EDS da região de contorno de grão da amostra BCY17Zn incluindo a fase rica em Y	184
Figura 4.90 Micrografia de MET da amostra BCY10Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF)	186
Figura 4.91 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo (HAADF)	187
Figura 4.92 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo claro (BF)	188
Figura 4.93 Micrografias de MET das amostras BCY14Zn (quadro <i>a</i> e <i>b</i>) e da amostra BCY10Zn (quadro <i>c</i>), no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro anular de alto ângulo (quadros <i>a</i> e <i>c</i>) e de campo claro (<i>quadro b</i>), mostrando as áreas utilizadas para determinação da composição química da partícula rica em Y e da matriz.....	190
Figura 4.94 Composições sintetizadas por Wong-Ng e colaboradores [68]	

para determinação da isoterma a 810 °C e $pO_2 = 100$ Pa do sistema BaO-CeO ₂ -Y ₂ O ₃	192
Figura 4.95 Micrografia de campo claro mostrando as fases ricas em Zn e Y na amostra BCY14Zn.	193
Figura 4.96 Mapeamento químico por EDS da amostra BCY14Zn mostrando a região da fase secundária rica em Zn.	193
Figura 4.97 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo (HAADF)	194
Figura 4.98 Micrografia de MET da amostras BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo mostrando áreas utilizadas para determinação da composição química da partícula rica em Zn e da matriz.	195
Figura 4.99 Primeiro padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.	199
Figura 4.100 Segundo padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.	200
Figura 4.101 Terceiro padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.	201
Figura 4.102 Padrões de difração de elétrons de área selecionada simulados no programa <i>Jems</i> para estrutura cúbica <i>Ia3</i> da Y ₂ O ₃ com parâmetro de rede $a = 10,61$ para os eixos de zona a) [112], b) [011] e c) [132].	202
Figura 4.103 Imagens de campo claro da partícula rica em Zn orientada em três diferentes eixos de zona.	203
Figura 4.104 Padrões de difração de elétrons por área selecionada sobre a partícula rica em zinco e matriz da Figura 4.95,	204
Figura A.1 Curva para obtenção do parâmetro <i>ponto zero</i> obtida, utilizando o difratograma obtido para o padrão de Si	224
Figura A.2 Planilha eletrônica para indexação dos padrões de difração de elétrons a partir de uma estrutura cristalina.	228
Figura A.3 Espectro Raman da amostra de cerato de bário usada por	

Loridant e colaboradores	233
Figura A.4 Espectro Raman polarizado de um monocristal de CeO_2 obtido com um laser de íon de Argônio de 488 nm	234
Figura A.5 Espectro Raman de amostras de CeO_2 dopadas com diferentes teores de La obtidas com um laser de 457,9 nm	234
Figura A.6 Espectro Raman de uma amostra policristalina de Y_2O_3 cúbica coletado a 300 K e a pressão atmosférica.	235
Figura A.7 Espectro de espalhamento Raman de corpo de ZnO. Imagem retirada do estudo feito por Ashkenov e colaboradores [117].....	235
Figura A.8 Evolução térmica do espectro Raman coletado em pastilhas densas de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ entre 160 e 800 cm^{-1} sob ar seco e húmido.....	236
Figura A.9 Espectros de espalhamento Raman da composição $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$	237

1 INTRODUÇÃO

Algumas cerâmicas com a estrutura perovskita, como por exemplo, ceratos e zirconatos, de fórmula química geral ABO_3 , incorporam íons H^+ (defeitos protônicos) facilmente quando em condições adequadas de umidade e temperatura. Não obstante, se após a incorporação, estes materiais forem submetidos a uma diferença de potencial químico ou elétrico, eles permitem a migração orientada destes defeitos pela estrutura, gerando corrente elétrica. Materiais com esta propriedade são conhecidos como *Condutores Protônicos de Alta Temperatura* (CPAT)¹ e têm recebido crescente interesse da comunidade científica ao longo das últimas três décadas, principalmente devido a real possibilidade de sua utilização como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (CaCOS), substituindo os atuais condutores de íons oxigênio [1-3].

Por sua vez, CaCOS é uma dentre as diferentes tecnologias de células a combustível existentes atualmente, sendo as que necessitam das mais elevadas temperaturas de operação para que haja a conversão de energia (atualmente entre 800 e 1000 °C). Isto é devido ao tipo de eletrólito usado nas CaCOS e que, atualmente, são óxidos cerâmicos condutores de íons oxigênios, sendo a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), o material de referência [4-7].

Embora a ZEI seja a referência em termos de valores absolutos de condutividade elétrica e estabilidade química nas condições de operação de uma CaCOS, possui elevada entalpia de ativação para condução iônica. Como a condução iônica é um processo termicamente ativado, alta entalpia de ativação implica em altas temperaturas para que os íons se movam pela rede cristalina [7,8]. Todavia, as vantagens únicas apresentadas pelas CaCOS, em comparação a outras tecnologias de célula a combustível, faz com que ,para muitas aplicações, como por exemplo, centrais estacionárias descentralizadas de pequeno e médio porte, esta seja a tecnologia ideal, motivando o interesse

¹ Este termo é uma forma de diferenciar dos *condutores protônicos* de baixa temperatura, que são em geral polímeros e são utilizados com eletrólito sólido nas células a combustível de membrana polimérica, que operam na faixa de aproximadamente 80 a 200 °C.

pelo aperfeiçoamentos desta tecnologia.

Uma das maneiras de aumentar a viabilidade econômica das CaCOS é por meio da diminuição de sua temperatura de operação, para aproximadamente 600 °C, o que possibilitaria a utilização de materiais mais baratos em componentes de vedação ou interconexão, que representam um fração considerável do total de material empregado em sua construção, além de aumentar a sua vida útil devido as condições menos severas de funcionamento. Porém, esta diminuição apenas é possível se o eletrólito sólido, que é componente principal de CaCOS, operar de maneira eficiente nesta temperatura.

A utilização de CPATs é uma possível solução para este problema. Devido ao tamanho reduzido do íon H^+ , em comparação com o O^{2-} , normalmente sua mobilidade por uma rede cristalina favorável é maior, requerendo também, menores energias de ativação para iniciar o processo de condução. Não obstante, a condução predominante de prótons em um eletrólito sólido permite usar CaCOS no modo reverso, isto é, com a produção de H_2O no cátodo ao invés do ânodo, o que reduz as perdas de combustível por dissolução de H^+ , evitando a utilização de centrais de recuperação de combustível, que normalmente limitam a construção de células de pequeno porte a um tamanho mínimo de modo a viabilizar a existência da unidade de reciclagem.

Várias estruturas de materiais cerâmicos permitem a incorporação de prótons e sua difusão pela rede cristalina, porém, apenas algumas destas estruturas favorecem sua migração pela estrutura em temperaturas intermediárias (de 350 a 600 °C), sendo a estrutura da perovskita a mais conhecida e estudada. Dentre os diversos materiais com esta estrutura e que foram estudados desde que o fenômeno da condução protônica foi descoberto nesta estrutura no final da década de 1970, em estudos com o $SrCeO_3$ dopado com íons terras-raras, foram os ceratos e zirconatos que demonstraram maior potencial para se tornarem eletrólito de CaCOS, mais especificamente o $BaCeO_3$ (BC) e o $BaZrO_3$ (BZ).

Quando são consideradas cerâmicas densas policristalinas, os

compostos de cerato de bário (BC) apresentam o maior valor de condutividade protônica dentre as perovskitas simples²; por isso, são os materiais referência em condutividade protônica, apesar da baixa estabilidade química quando submetido a atmosferas redutoras ou oxidantes que favorecem sua decomposição em carbonatos ou hidróxidos dependendo do combustível usado.

Dentre os compostos de BC, os dopados com ítrio (BCY) são os mais estudados e também, um dos que apresentam maiores valores de condução protônica [9]. A dopagem com ítrio ou outro íon trivalente induz o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio que, por sua vez, liberam na rede cristalina sítios capazes de absorver hidroxilas e íons H^+ oriundos da dissociação de moléculas de H_2O provenientes de atmosfera úmida. É bem estabelecido atualmente que, quando submetidos a uma diferença de potencial elétrico ou químico, estes prótons migram pela rede cristalina por meio de saltos entre oxigênios de sítios cristalinos equivalentes e adjacentes (mecanismo de *Grotthuss*) [10,11].

Embora o BCY apresente sinterabilidade maior do que outros compostos semelhantes como, por exemplo, os zirconatos, ainda assim, são necessárias queimas em torno de 1600 °C para que cerâmicas densas sejam obtidas quando sintetizados via reação convencional de estado sólido, dificultando a obtenção de materiais estáveis devido à perda de bário por volatilização.

A síntese do BCY por rotas químicas como, por exemplo, combustão, sol-gel, ou pechini, por si só, já permite o abaixamento da temperatura de densificação do BCY para cerca de 1450 °C, além da obtenção de uma microestrutura mais homogênea.

Outro método efetivo de diminuir a temperatura de densificação é o uso de aditivos de sinterização, que é uma tentativa de aumentar a sinterabilidade por meio da sinterização via fase líquida. Diversos aditivos foram estudados em compostos de BC e em outros compostos com estrutura perovskita, principalmente zirconatos, e alguns se mostraram adequados promovendo a

² Aquelas que seguem a fórmula química geral ABO_3 .

diminuição da temperatura de queima necessária para obtenção de valores elevados de densificação (> 95%) para aproximadamente 1300 °C. Os aditivos que mais promoveram a densificação e abaixamento da temperatura foram o ZnO, NiO e o CuO, em quantidades variando 0,5 e 2 % em massa [12-18].

Todavia, os estudos realizados até o presente momento, apenas estudaram algumas composições específicas do sistema BZY, BCY ou BCZY (solução sólida entre zirconato e cerato), e um estudo detalhado da influência do ZnO na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas do sistema BCY ainda não foi realizado.

Embora se saiba que o uso do ZnO como aditivo de sinterização promova o aumento da sinterabilidade do BCY, ainda não se sabe ao certo, o mecanismo pelo qual a densificação deste material ocorre e também as alterações estruturais que este causa. Isto é, se o aditivo de sinterização entra na estrutura do BC, ocupando posições na rede cristalina, ou se fica preferencialmente no contorno de grão. Uma vez entendido o mecanismo de atuação, microestruturas podem ser projetadas de modo a aperfeiçoar a condutividade elétrica.

Apesar do número elevado de pesquisas relacionadas a CPAT, especialmente ceratos e zirconatos, a maioria dos trabalhos visa principalmente a melhoria das propriedades elétricas, sem um aprofundamento maior na correlação destas propriedades com sua estrutura e microestrutura. Não obstante, a literatura carece de trabalhos relacionados ao processamento cerâmico, incluindo o efeito de aditivos de sinterização, que atualmente, ainda não são bem compreendidos.

Com base no que foi exposto, neste trabalho foi realizada uma investigação detalhada de como a condutividade elétrica do sistema $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ é alterada com a variação do teor de ítrio na composição e de como ela se correlaciona com a estrutura e microestrutura. Também foi investigado o quanto esta correlação é alterada ao se adicionar ZnO como aditivo de sinterização, para uma mesma composição.

Além deste capítulo introdutório, este trabalho está dividido em mais seis capítulos.

No capítulo de número dois, será apresentada uma síntese dos principais conceitos que fundamentaram a pesquisa além de uma revisão sobre o estado da arte das pesquisas relacionadas ao estudo do cerato de bário, cerato de bário dopado com ítrio; e também, sobre o uso de aditivos de sinterização neste sistema.

Já no terceiro capítulo será apresentada uma descrição detalhada dos materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados para síntese, preparação, caracterização das amostras, análise e interpretação dos resultados obtidos.

O quarto capítulo é dedicado a uma descrição detalhada dos principais resultados obtidos bem como sua discussão, visando estabelecer correlações entre eles. A fim de facilitar o entendimento do trabalho, dividiu-se este capítulo em três partes, sendo que, na primeira serão apresentados e discutidos resultados de natureza qualitativa e na segunda, resultados de natureza quantitativa. A terceira parte é dedicada a um estudo detalhado visando caracterizar as fases secundárias identificadas nas amostras sintetizadas.

Por fim, as principais conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas no quinto capítulo, seguidas das sugestões para trabalhos futuros no sexto capítulo e da apresentação dos trabalhos consultados, disponíveis na literatura e que foram citados ao longo do estudo no sétimo e último capítulo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Condução elétrica nos materiais cerâmicos

Do ponto de vista de propriedades elétricas, os materiais cerâmicos sempre foram mais conhecidos por suas propriedades isolantes, contudo, sabe-se que muitas cerâmicas, em condições específicas, podem apresentar valores de condução elétrica tão elevada quanto alguns metais; outras ainda, podem se tornar supercondutoras. Segundo Chiang e colaboradores. [19], se considerarmos todos os valores de condutividade elétrica conhecidos para os materiais cerâmicos, desde o mais isolante até o mais condutor, seria possível cobrir 25 ordens de grandeza no total. Toda esta abrangência de valores é devido aos mecanismos pelos qual a condução elétrica ocorre nos materiais cerâmicos, que por sua vez está relacionada ao tipo de ligação química e estrutura cristalina.

De maneira geral, a determinação da condutividade elétrica (σ) de um determinado material pode ser feita por meio da equação (2.1):

$$\sigma = nq\mu \quad (2.1)$$

onde n é a concentração de portadores de carga (cm^{-3}), q é a carga (C), e μ é a mobilidade dos portadores de carga ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$).

Nos metais, os portadores de cargas são elétrons livres, que têm mobilidade alta e estão sempre presentes em concentrações finitas devido à natureza da ligação metálica que leva a sobreposição entre banda de valência (BV) e banda de condução (BC) ou a estados vazios logo acima da Energia de Fermi (E_f) [20,21].

Nos materiais classificados como semicondutores, onde há um pequeno *gap* de energia entre a BV e BC, os portadores também são elétrons e (ou) ainda buracos eletrônicos, contudo, a concentração destes portadores depende da temperatura e composição. Isto ocorre porque, com o aumento da temperatura, aumentam as vibrações na rede cristalina, aumentando também a energia dos elétrons na BV que, quando absorvem energia maior do que a do

gap, são promovidos para BC, deixando seu respectivo buraco eletrônico. No que se refere à composição química, de maneira simples, a introdução de átomos com valência diferente das do(s) átomo(s) da matriz leva ao excesso (condução por elétrons) ou deficiência de elétrons (condução por buracos) na rede cristalina [20].

Por sua vez, nos materiais cerâmicos, especialmente nos óxidos, predominam ligações iônicas com certo caráter covalente. Nestes materiais não há elétrons disponíveis para condução, uma vez que estes estão fortemente ligados aos seus respectivos átomos. Não obstante, a energia de ligação química é tão alta que o *gap* de energia entre a BV e a BC é relativamente alta se comparado ao dos semicondutores. Desta forma, a quantidade de elétrons com energia suficiente para saltarem da BV para BC é desprezível, o que faz a condução eletrônica, na maioria das cerâmicas, ser praticamente inexistente, tornando estes materiais, a princípio, isolantes elétricos.

Todavia, há outros portadores de carga em potencial que são os defeitos pontuais na rede cristalina como vacâncias, átomos intersticiais, átomos substitucionais e ainda defeitos eletrônicos (elétrons quase livres e buracos) [21]. Comparado aos elétrons livres, a mobilidade destas espécies é baixa e a concentração, em condições normais, pequena. É possível, porém, aumentar a condutividade de um óxido cerâmico, aumentando-se a concentração e mobilidade destes defeitos, como por exemplo, por meio da dopagem substitucional de algum elemento químico por outro de valência diferente, induzindo-se a formação de vacâncias de ânions ou cátions (defeitos extrínsecos), para que a estrutura mantenha o equilíbrio local de cargas.

Assim, a condutividade elétrica de um determinado material, depende da natureza de seus portadores e pode ser devida principalmente à contribuição dos elétrons (condutividade eletrônica), dos íons (condutividade iônica), ou ainda de ambos (condutividade mista).

2.2 Condução iônica em óxidos cerâmicos

A maioria dos óxidos cerâmicos tem baixa condutividade iônica e isto ocorre porque, em princípio, os íons não podem sair de sua posição na rede cristalina, ou também, porque a estrutura do material não favorece seu deslocamento. Todavia, há alguns poucos materiais cuja estrutura possibilita este deslocamento, seja por meio de interstícios ou por saltos entre posições vacantes.

Nestes materiais, para que haja condução elétrica, estes íons precisam se movimentar pela rede cristalina quando submetidos a um campo elétrico. Isto ocorre de maneira semelhante à difusão de espécies atômicas dentro da estrutura quando estes experimentam uma diferença de potencial químico. Por isso, materiais cerâmicos com coeficiente de difusão elevado, também apresentam condução iônica elevada. Estas duas propriedades se relacionam por meio da equação (2.2), conhecida como relação de Nernst-Einstein [19].

$$\mu_i = \frac{qD_i}{kT} \quad (2.2)$$

Onde μ_i é mobilidade do íon, q é carga, D_i o coeficiente de difusão, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A condução iônica pode ser por cátions ou ânions. Quando os portadores de carga são cátions, sua migração geralmente se dá pelos interstícios devido ao seu raio iônico reduzido. Por outro lado, devido ao raio iônico elevado dos ânions, na maioria dos casos o íon O^{2-} , há poucas estruturas cristalinas que favorecem sua migração por interstícios, sendo a oxiapatita, como a estudada por LÉON-REINA [22], um dos poucos exemplos. Na grande maioria dos condutores aniônicos a migração se dá por meio de saltos entre posições vacantes adjacentes e equivalentes. As cerâmicas com estrutura da fluorita, como por exemplo, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) ou a céria, são uma das que mais favorece este mecanismo condução [8,23].

Para que este tipo de condução ocorra é necessário que o material tenha uma concentração significativa de vacâncias de oxigênio que é o

portador de carga. Estas vacâncias podem ser criadas a partir de defeitos intrínsecos da rede cristalina ou introduzidas artificialmente, normalmente pela substituição parcial de um determinado íon da estrutura por outro de valência diferente.

Nos materiais considerados como condutores intrínsecos, há naturalmente uma quantidade de vacâncias disponíveis e que são devidos aos defeitos intrínsecos da estrutura e cuja concentração aumenta exponencialmente com a temperatura. Entretanto, temperaturas elevadas, próximas a de fusão, são necessárias para que concentrações significativas de vacâncias de oxigênio estejam presentes, o que na prática, torna este tipo de condutor inviável.

Os condutores iônicos mais utilizados são os extrínsecos, isto é, aqueles no qual a concentração de vacâncias de oxigênio é majoritariamente devido à introdução substitucional de íons aliovalentes na estrutura.

Os exemplos mais estudados deste tipo de condutor são óxidos com estrutura da fluorita (Figura 2.1), dentre os quais a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) e a céria-gadolínea (CGD) são os mais conhecidos.

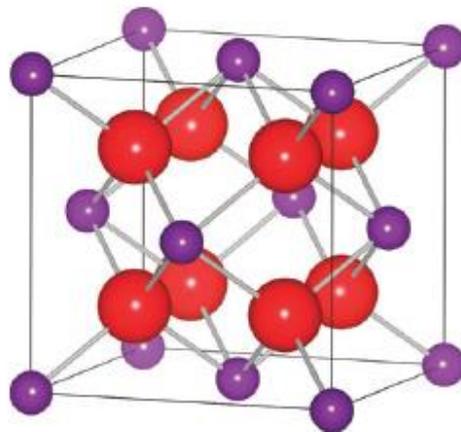


Figura 2.1 Estrutura cristalina da fluorita (AO_2) adotada pela ZrO_2 e pela CeO_2 , onde as esferas menores são cátions de valência 4^+ e as esferas maiores são os íons oxigênio. Imagem retirada da referência [23].

Nestas duas cerâmicas a substituição parcial dos íons Zr^{4+} por íons Y^{3+} , ou então, dos íons Ce^{4+} por Gd^{3+} , leva a um aumento na concentração de

vacâncias, de modo a promover o equilíbrio de cargas. Como uma vacância de oxigênio gera localmente duas cargas positivas, é necessária a substituição de dois cátions tetravalentes por dois trivalentes de modo que uma vacância de oxigênio seja gerada. Em notação de Kröger-Vink [24], a dopagem substitucional dos cátions tetravalentes (A) por cátions trivalentes (R) e a relação entre a concentração de vacâncias de oxigênio e dopante são expressas respectivamente segundo as equações (2.3) e (2.4):



$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [R'_A] \quad (2.4)$$

A condução iônica é um processo termicamente ativado. Isto implica que, em temperatura ambiente, a condução iônica é desprezível nos óxidos. Na verdade, no caso da ZEI, valores altos³ de condutividade iônica (σ_i) são obtidos apenas acima de aproximadamente 800 °C. Temperaturas altas fornecem energia suficiente para que os íons oxigênio saiam de sua posição na rede cristalina, saltando para posições vacantes equivalentes e adjacentes. A dependência da σ_i em relação à temperatura pode ser expressa por meio da equação (2.5) que é do tipo Arrhenius:

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

Onde T é temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, A ou σ_0 é o fator pré-exponencial, e E_a é a energia de ativação que geralmente inclui as energias de formação e de migração das vacâncias de oxigênio. Quando no regime extrínseco, a E_a é dominada pela energia de migração de vacâncias [25].

A mobilidade de cada íon portador depende das condições instantâneas dos sítios cristalinos equivalentes ao seu redor, ou seja, um íon O^{2-} apenas

³ Para eletrólitos sólidos em CaCOS considera-se valores altos, $\sigma_i > 0,1$ S/cm.

pode se movimentar para outro sítio O^{2-} adjacente, e isto se dá por meio de saltos, termo que geralmente é usado no inglês (*hopping*). Como consequência, se um sítio similar adjacente estiver ocupado, o íon não consegue saltar para ele. Em concentrações baixas de dopante (normalmente até 20% atômico), as vacâncias são distribuídas de maneira aleatória pela rede cristalina e não há interação entre elas. Neste regime o aumento da concentração de vacâncias aumenta a condutividade iônica devido a maior frequência de saltos bem sucedidos.

2.2.1 Condução protônica em óxidos sólidos com estrutura perovskita

A condução íons H^+ (prótons), é uma variante da condução iônica, mas com características particulares devido ao tamanho reduzido destes em relação a outros íons, e que é a de um núcleo atômico.

Se um material apresenta valores altos de condução por prótons e (ou) exclusivamente este tipo de condução, ele pode ser considerado candidato para aplicações como eletrólito em sensores, baterias, células a combustível etc. Historicamente os condutores protônicos mais estudados são a base de compostos inorgânicos hidratados ou ácidos, porém, após a metade do século XX, outros tipos foram descobertos ou desenvolvidos, entre eles, polímeros e óxidos sólidos, que ganharam significativa importância devido principalmente a possibilidade de aplicação em células a combustível [26].

2.2.1.1 Histórico

Embora a condução de íons seja conhecida há bastante tempo e o seu mecanismo bem estabelecido e tratado em livros básicos sobre cerâmicas [19,21,27], o fenômeno da condução protônica em sólidos é relativamente novo e os mecanismos pelos quais a condução se dá, não foram estabelecidos totalmente.

A primeira vez que a condução de prótons foi observada em um óxido

cerâmico foi em 1954 no trabalho Mollwo intitulado *Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristalle*⁴ [28]. Ele observou que, ao aquecer um monocristal de ZnO em atmosfera rica em hidrogênio, as propriedades luminescentes eram alteradas e a condutividade elétrica aumentava quando acima de 800 °C, voltando aos valores originais quando a atmosfera era retirada ou a temperatura diminuía. Ele registrou curvas com valores da corrente elétrica em função do tempo de exposição à atmosfera rica em hidrogênio, de onde calculou os primeiros valores de condutividade, que segundo ele, aumentava com raiz quadrada da pressão de hidrogênio ($p_{H_2}^{\frac{1}{2}}$), contudo, ele apenas coletou valores para duas pressões distintas, a saber, 1 e 20 atm.

Em 1956, Thomas e Lander publicaram um trabalho semelhante ao de Mollwo, mas, mais completo, porque suas medidas elétricas foram feitas em uma faixa mais ampla de p_{H_2} . Eles também concluíram que o Hidrogênio entrava na rede cristalina e apenas quando em excesso, sua solubilidade variava com $p_{H_2}^{\frac{1}{2}}$. A suposição de que o hidrogênio se dissociava em ions H^+ ao entrar na rede cristalina, veio de uma comparação que eles fizeram com resultados de um estudo semelhante sobre a solubilidade do hidrogênio em um monocristal de germânio realizado por Reiss em 1955. Devido à existência de interstícios de grande diâmetro na estrutura do germânio (aprox. 2,5 Å) e alta constante dielétrica (16), o gás hidrogênio não era ionizado, pois, a energia necessária para fazê-lo seria quase igual à para ionizar o H_2 isolado. Como consequência, o H^+ não era detectado eletricamente. Para o ZnO, considerando que estes tem uma estrutura parecida com interstícios um pouco menores (1,9 Å), as mesmas suposições deveriam valer, contudo, energias de ionização muito menores do que o esperado teoricamente, foram observadas. Isto os levou a conclusão de que o hidrogênio, ao invés de simplesmente ocupar um interstício na rede cristalina, poderia se dissociar ligando-se a um oxigênio, formando uma hidroxila [29]. De acordo com Norby e Larring [30], apenas em 1967, Sotz e Wagner desenvolveram o formalismo para formação

⁴**Tradução:** O efeito do hidrogênio na condutividade e na luminescência de cristais de ZnO

de defeitos de hidrogênio em óxidos, levando a seguinte definição: “O hidrogênio no óxido é ionizado formando prótons, que são defeitos intersticiais, que te carga efetiva positiva e contribuem para condutividade”. Segundo Iwahara e colaboradores [31], esses mesmos pesquisadores também encontraram prótons em temperaturas elevadas e na presença de vapor de água no Cu_2O , CuO , NiO e algumas zircônias estabilizadas e ainda, Shores e Rapp, em 1972, encontraram prótons em eletrólitos a base de Tório.

Contudo, a investigação a respeito de condutores protônicos só ganhou interesse na década de 1980 após os trabalhos de Takahashi, Iwahara, Maeda e Uchida [31-34], que descobriram condução protônica em elevadas temperaturas e na presença de vapor de água ou hidrogênio em vários materiais com estrutura perovskita. Nesta série de trabalhos eles descrevem a química dos defeitos nestes materiais e sugerem aplicações em potencial, dentre as quais se destacam células a combustível, eletrólise de vapor, bombas de hidrogênio, humidificadores, desidrogenação, hidrogenação etc. Ainda segundo Norby e Larring [30], a condução de prótons foi identificada na maioria dos óxidos binários ou com mais de dois componentes, porém, foi nos materiais com estrutura perovskita onde se notou a maiores possibilidades de aplicação devido ao alto valor de condutividade protônica apresentada em relação a outras estruturas comuns a materiais cerâmicos.

2.2.1.2 Estrutura cristalina da perovskita

A palavra Perovskita foi utilizada pela primeira vez em 1839 pelo mineralogista alemão Gustav Rose (1728-1873) para batizar o mineral CaTiO_3 que ele havia descoberto em Achmotovsk, no distrito de Zlatoust, montes Urais, Rússia. O nome foi uma homenagem a Count Lev Alekseevich Perovski (1792-1856), um importante mineralogista russo que também foi ministro de assuntos internos durante o reinado de Nicolau I e naquela época ocupava o cargo de ministro da região de São Petersburgo [35,36].

Atualmente o termo perovskita não é usado apenas para o CaTiO_3 , e sim para todos os minerais e compostos sintéticos cuja estrutura é similar a ele,

isto é, com fórmula química geral ABX_3 , onde A e B são cátions e X o ânion (normalmente oxigênio). O cátion A é um metal da família 2 da tabela periódica, geralmente Ca, Sr ou Ba; enquanto o cátion B é um metal de valência 4^+ (Ti, Zr, Ce, etc.) [37,38]. Para estes compostos, diz-se que apresentam estrutura cristalina ou simplesmente estrutura do tipo perovskita.

Dentre os materiais que apresentam este tipo de estrutura o mais conhecido e estudado devido à importância tecnológica que adquiriu, é o $BaTiO_3$. Este material apresenta propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade, piezoeletricidade e constante dielétrica alta. A constante dielétrica alta permitiu seu uso na fabricação de capacitores, ao passo que, a piezoeletricidade permite seu uso na fabricação de microfones e transdutores em geral.

A estrutura de um perovskita ideal é cúbica simples com grupo espacial $Pm\bar{3}m$, que é mostrado na Figura 2.2 a). Esta é maneira usual de representar esta estrutura. Pode ser visto que os ânions X se localizam nos vértices de octaedro contido dentro da célula unitária enquanto os cátions B estão no centro dele, ocupando uma posição centrossimétrica. Outra maneira de representar esta estrutura, e que é a melhor quando distorções neste octaedro BX_6 desejam ser vista, é mostrada na Figura 2.2 b) [38].

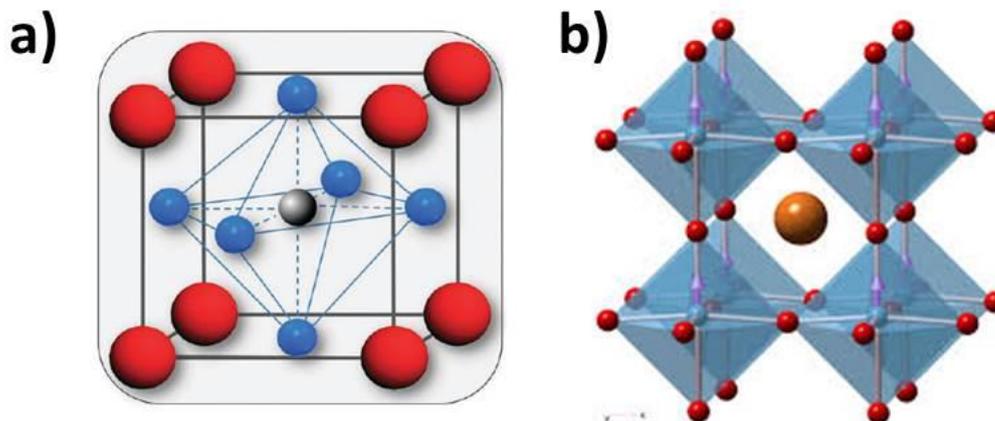


Figura 2.2 Estrutura Cristalina da Perovskita cúbica (ABX_3). a) mostrando o cátion A em vermelho na posição cristalográfica 1a de coordenada $(0, 0, 0)$, o cátion em cinza na posição 1b de coordenada $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, e o ânion X em azul na posição 3c de coordenadas $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. b) Mostrando o cátion A em laranja na posição 1b de coordenada $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, B em azul na posição 1a de coordenada $(0, 0, 0)$, e X na posição 3d de coordenadas $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$. Imagem obtida das referências [11,39].

Na prática, existem poucos exemplos de materiais com estrutura perovskita cúbica, pelo menos, em baixas temperaturas. Para que ela ocorra, é necessário que os raios iônicos dos cátions A e B tenham uma relação de tamanhos específica. A equação (2.6) é o fator de tolerância de Goldshimidt (t) e é usado para determinar a estrutura apresentada por uma perovskita.

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (2.6)$$

onde R_A e R_B e R_X são, respectivamente, os raios iônicos dos cátions A e B e do ânion X, com respectivo número coordenação 12, 6 e 6. A faixa de t para que uma estrutura cúbica seja obtida varia entre 0,95 e 1,04, enquanto valores entre 0,75 e 0,90 geram simetria ortorrômbica. Valores de t abaixo de 0,75 geram estruturas instáveis [11,40].

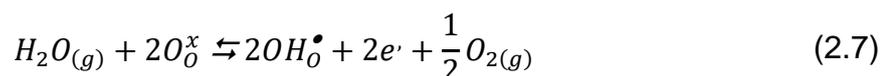
Muitos óxidos com a estrutura perovskita apresentam transição de fase. Elas podem ser induzidas pelo aumento ou redução da temperatura, ou ainda pela introdução de dopantes na rede cristalina. Normalmente, o aumento da

temperatura leva a simetrias mais altas (cúbica, por exemplo), ao passo que, a introdução de dopantes, geralmente, leva a simetrias mais baixas (tetragonal, ortorrômbica, etc...).

Estas transições de fases são oriundas de deslocamentos e (ou) distorções na rede que, por sua vez, são responsáveis por muitas das propriedades apresentadas por uma fase específica. Por exemplo, quando há deslocamentos de cátions e estes são paralelos uns aos outros, o cristal é polar e apresenta propriedades como piroeletricidade e piezoeletricidade, porém, isto apenas acontece em estruturas não simétricas [41]. Por outro lado, inclinações no octaedro BO_6 também podem ocorrer, criando duas posições distintas para o oxigênio em algumas simetrias, o que influencia as propriedades de condução iônica. Como regra, estas mudanças na estrutura de uma *perovskita* ideal cúbica, podem ocorrer juntas ou individualmente, geralmente levando o material para arranjos de mais baixa simetria [38,40].

2.2.1.3 Incorporação de prótons nas perovskitas

Nos óxidos sólidos os prótons não pertencem intrinsecamente a estrutura. Devido ao seu pequeno tamanho eles entram na estrutura como espécies estranhas intersticiais que se “prendem” a nuvem eletrônica de um íon de oxigênio formando uma hidroxila (OH^-), o que pode acontecer durante a síntese ou como uma forma de alcançar o equilíbrio com o hidrogênio ou o vapor de água no ambiente [30]. A formação deste tipo de defeito pode, a princípio, ser descrita pela equação (2.7), considerando uma atmosfera rica em vapor de água.

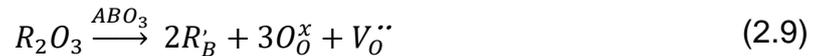


Todavia, para as perovskitas ABO_3 com banda proibida larga, a formação de defeitos protônicos em temperaturas intermediárias ocorre pela absorção dissociativa das moléculas H_2O , o que exige a existência de

vacâncias de oxigênio na estrutura e pode ser representada por meio da equação (2.8):



Uma fração destas vacâncias pode ser intrínseca, porém, na prática, as perovskitas são óxidos estequiométricos e por isso, a maior parte são vacâncias extrínsecas, introduzidas por meio da dopagem substitucional do cátion B de valência 4^+ , por outro de valência 3^+ , semelhante ao que ao que ocorre na ZEI, e que é representado de maneira genérica pela equação (2.9).



Onde R_2O_3 é um óxido de metal trivalente e ABO_3 é um material com estrutura perovskita.

Como a concentração de vacâncias é finita, a concentração de defeitos protônicos $[OH_O^\bullet]$ incorporados na estrutura também é e tem valor teórico máximo igual à concentração do dopante aliovalente $[R] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$, quando considerado uma dopagem substitucional parcial do tipo R'_B , ou seja, $[OH_O^\bullet]/[R] \leq 1$ [2,42]. Na prática, apenas perovskitas com estrutura cúbica apresentam razões $[OH_O^\bullet]/[R]$ próximas a 1. Nestas estruturas a incorporação é facilitada pelo fato de só haver uma posição cristalina para os íons oxigênio [42].

Se ao invés de vapor de água, a atmosfera for rica em H_2 e redutora devido ao balanceamento com N_2 , por exemplo, a incorporação dos prótons é descrita por meio da equação (2.10):



Na presença de oxigênio a condução deve depender da pressão parcial de oxigênio, sendo que, em pressões parciais elevadas a dissolução de oxigênio na estrutura cristalina poderia ser descrita por meio da equação

(2.11), resultando na criação de um íon oxigênio em um sítio da rede cristalina e dois buracos eletrônicos. Por outro lado, em baixas pressões parciais, os íons oxigênios podem sair de sua posição na rede cristalina, deixando vacâncias e elétrons, o que é descrito pela equação (2.12) [1,43,44].



Não obstante, a migração de íons oxigênio para posições vacantes próximas pode acontecer em alta temperatura. Na prática, isto implica que a condução de prótons nos óxidos é fortemente dependente da atmosfera em que este se encontra (pressão e composição) e também que, a condução de íons oxigênio, prótons e buracos eletrônicos podem coexistir com a condução protônica [45].

Modificando-se a equação (2.1) para condutividade protônica (σ_{H^+}), tem-se a equação (2.13):

$$\sigma_{H^+} = n_{H^+} e \mu_{H^+} = D_{H^+} \left(\frac{e^2 n_{H^+}}{kT} \right) = \left(\frac{e^2 n_{H^+}}{kT} \right) D_{H^+}^0 \left(- \frac{\Delta H_{m,(H^+)}}{kT} \right) \quad (2.13)$$

Onde n_{H^+} é concentração de defeitos protônicos, e é a carga do próton ($+1.602176565(35) \times 10^{-19}$ C), e μ_{H^+} é a mobilidade dos prótons pela rede cristalina e que também poder ser relacionada com a difusividade dos prótons (D_{H^+}) por meio da relação de Nernst-Einstein (equação (2.2)). O termo referente à entalpia contém contribuições referentes à concentração de defeitos protônicos $\Delta H_{(H^+)}$ e a mobilidade/difusividade destes defeitos ΔH_m .

2.2.1.4 Transporte de prótons nas perovskitas

Diferentemente da condução de íons oxigênio onde a mobilidade é

dependente da concentração de vacâncias, na condução de prótons, idealmente, mobilidade e concentração são independentes. Isto é devido ao modo como o transporte de prótons ocorre.

Embora não se saiba ao certo o mecanismo pelo qual os prótons são transportados pela estrutura, há fortes evidências de que os íons H^+ saltam de um oxigênio para outro em posição equivalente e próxima, sofrendo em seguida uma reorientação (Figura 2.3 a). Ou seja, há primeiramente a quebra de ligação química na hidroxila entre os íons H^+ e O^{2-} e posterior formação de uma nova hidroxila entre o mesmo íon H^+ e outro O^{2-} adjacente após o salto [2]. Este mecanismo é conhecido como *Grotthuss*.

Segundo Nowick e Vaysleyb [46], experimentalmente, suporte a este mecanismo foi obtido por meio de experimentos comparando o transporte de íons H^+ e do seu isótopo D^+ (Deutério) e o seu efeito sobre a condutividade protônica. Como foi verificada uma diferença significativa nestas propriedades devido à substituição do íon pelo seu isótopo, concluiu-se que, os prótons não se mantinham presos as suas hidroxilas, movimentando-se por migração de vacâncias como ocorre na ZEI.

Por meio de simulação de dinâmica molecular quântica, Kreuer e seus colaboradores mostraram que, os dois principais componentes do mecanismo de transporte é a rotação difusional e a transferência do íon H^+ . A Figura 2.3 b) mostra a simulação do traço deixado por um próton em uma estrutura cúbica de cerato de bário feita por Münch e colaboradores. [47] e reeditada por Kreuer [42]. É interessante notar que, o próton não entra no octaedro BO_6 , o que é justificado pela forte repulsão entre o próton e o cátion B^{4+} .

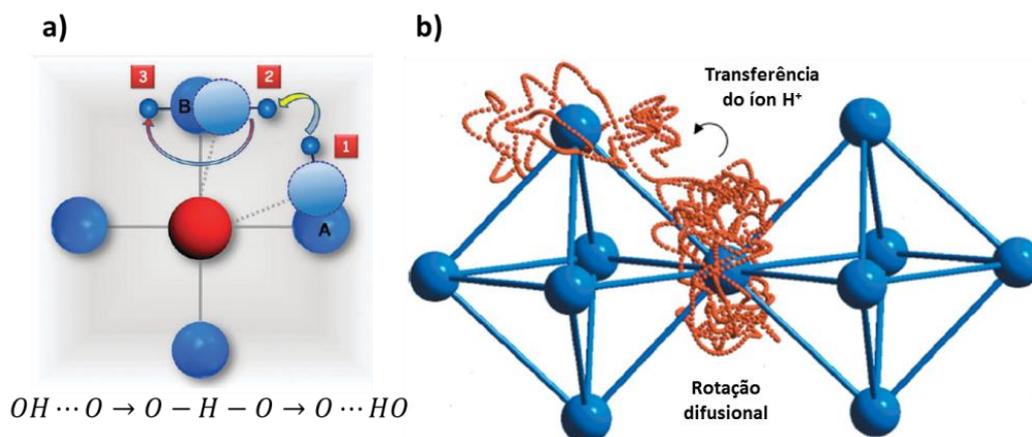


Figura 2.3 Esquema para o mecanismo de *Grotthuss* na estrutura perovskita, mostrando: a) o salto de um íon H^+ , inicialmente ligado a um íon O^{2-} (A) para outro adjacente íon O^{2-} (B) no momento em que a distância entre os dois oxigênios é encurtada (1 para 2) e posterior rotação da hidroxila (2 para 3) [2,11]. b) Traço do próton em uma *perovskita* $BaCeO_3$ cúbica, obtido por meio de simulação de dinâmica molecular quântica, mostrando os dois principais componentes do transporte de prótons: rotação difusional e transferência de prótons. Retirado e adaptado das referências [42,47].

Em baixas temperaturas, isto é, onde a concentração de prótons permanece constante, a condutividade tende a apresentar um comportamento descrito por Arrhenius (Equação (2.5)), de onde a energia de ativação para condução protônica pode ser calculada. Comparada à condução de íons oxigênios, a condução de prótons tende a apresentar menor energia de ativação. Por sua vez, o fator pré-exponencial (A) sofre influência de fatores como concentração de dopante, simetria e parâmetro de rede. O modelo mais simples é o de primeira ordem e considera que os prótons não interagem entre si, contribuindo todos para condutividade.

$$A = \frac{z\lambda^2 e^2 \omega_0 c_{eff}}{6\nu_0 k} \quad (2.14)$$

Onde z é o número de direções no qual o pulo pode ocorrer, λ é distância do pulo, e é a carga do próton, ν_0 é o volume molar, c_{eff} é a concentração molar efetiva de portadores (idealmente igual à concentração de

prótons), k a constante de Boltzmann e ω_0 é dado pela (2.15).

$$\omega_0 = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (2.15)$$

Onde ν_0 é a frequência de tentativas⁵, ΔS é entropia vibracional⁶, e k é a constante de Boltzmann.

2.3 Revisão da literatura disponível sobre o cerato de bário

2.3.1 Histórico das pesquisas relacionadas ao cerato de bário

O cerato de bário (BC) foi um dos primeiros óxidos com a estrutura perovskita, no qual a condução majoritária de prótons foi observada no início da década de 1980 por Iwahara e colaboradores [1]. A princípio, foi a perovskita que apresentou os melhores valores de condutividade protônica, superando o cerato de estrôncio, vários titanatos e zirconatos, tornando-se então, o material de referência, sendo intensamente investigados durante a década de 1990 do ponto de vista estrutural e de propriedades elétricas, tendo como objetivo principal, a sua utilização como eletrólito sólido em CaCO₃. Recentemente, Medvedev e colaboradores [48] publicaram a revisão mais completa até então dos avanços relacionados aos compostos de BC ao longo dos últimos trinta anos no que se refere a estudos estruturais, métodos de síntese, propriedades de incorporação e transporte de prótons, dopagem e principais aplicações.

Na Figura 2.4 foi feito um levantamento do número de publicações por ano, entre 1980 e 2014, no motor de busca *Web of Science*, referentes a estudos com os compostos BC visando a sua utilização como eletrólitos sólidos de condução protônica. Embora a grande maioria dos estudos seja voltada a utilização destes materiais como eletrólito sólidos em CaCO₃, outras aplicações também são investigadas, como por exemplo, sensores de hidrogênio, reatores para síntese de amônia, bombas de hidrogênio e vapor de água etc

⁵ Pode-se considerar a frequência de oscilação da hidroxila $\approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

⁶ Normalmente próximo a zero.

[48].

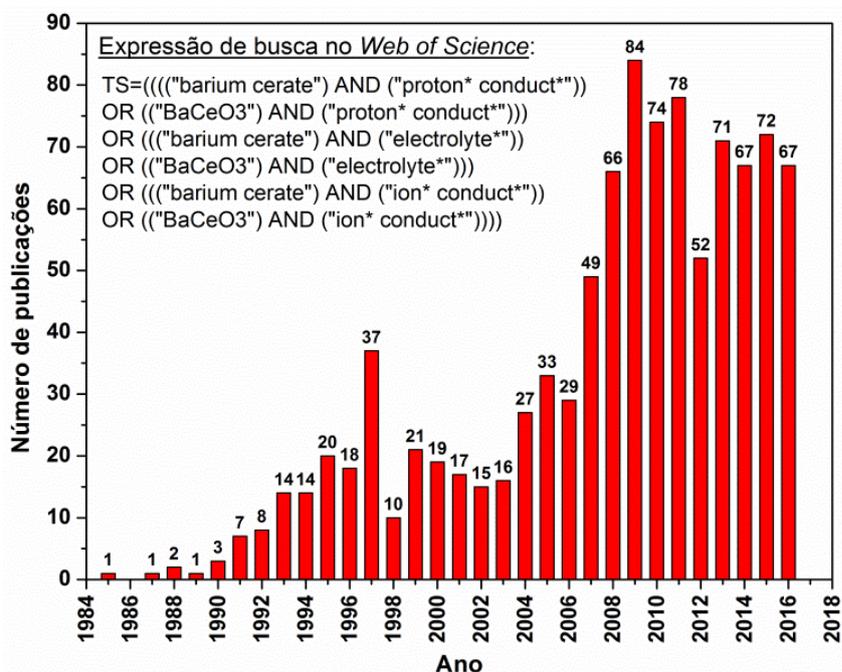


Figura 2.4 Número de publicações por ano, entre 1984 e 2016, referentes a estudos relacionados à condução protônica no cerato de bário. O algoritmo de busca dentro da imagem foi utilizado no motor de buscas *Web of Science*. OBS: A expressão *TS=()* implica que as buscas pelas palavras ou expressões foram feitas no campo *Tópico* que inclui: título, resumo e palavras-chave.

Fabrizi e colaboradores [11] definem como objetivos atuais das pesquisas relacionadas aos compostos de BC para utilização em CaCOS de condução protônica, o aumento da estabilidade química em atmosferas ricas e hidrocarbonetos ou água.

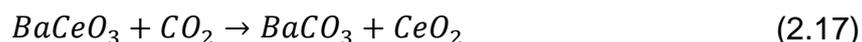
2.3.2 Estabilidade química dos compostos BC

Sabe-se que, em atmosferas ricas em água e abaixo de 400 °C, o cerato de bário tende a se decompor segundo a equação (2.16), sendo que, acima desta temperatura, a formação do óxido é favorecida. Embora CaCOS operem acima de 400 °C, espera-se que elas suportem ciclos de aquecimento e resfriamento, permitindo o seu uso interrupto. Por isto, a baixa estabilidade de

um eletrólito sólido a base de BC levaria a uma redução da vida útil da célula devido à degradação química do eletrólito, e que também seria fortemente depende do número de ciclos de aquecimento e resfriamento.



Com relação à resistência química em atmosferas ricas em CO_2 , foi observado estabilidade do óxido apenas acima de $750\text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, acima da temperatura almejada de funcionamento de uma CaCOS de condução protônica. Abaixo desta temperatura e dependendo do teor de CO_2 , o BC reage formando carbonato de bário segundo a equação (2.17) [11].



Zakowsky e colaboradores [49] fizeram um estudo visando estabelecer os limites de tolerância $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ao CO_2 . Para uma atmosfera contendo 100% de CO_2 , chegaram à conclusão de que apenas acima de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ o material é estável quimicamente. Por outro lado, para um teor de 9% de CO_2 dissolvido em argônio, a estabilidade se dá acima de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Também concluíram que, embora a formação de carbonatos seja termodinamicamente favorável em temperaturas entre 500 e $850\text{ }^\circ\text{C}$, a degradação é parcial devido à limitação da cinética, mantendo o cerato de bário como fase dominante.

2.3.3 Relação entre condutividade do grão e estrutura cristalina

A justificativa para os altos valores de condução protônica do grão apresentada pelos compostos de BC está na sua estrutura cristalina. Do ponto de vista estrutural o zirconato de bário é a perovskita ideal, com estrutura cúbica e fator de Goldshimidt (t) igual a 1,004. Isto implica que, praticamente não há distorção nos octaedros BO_6 e também que há apenas um único sítio cristalográfico para os íons oxigênios, favorecendo tanto a formação de

vacâncias como incorporação e migração de defeitos protônicos⁷ [42].

Por sua vez, o BC apresenta t de aproximadamente 0,938 e possui simetria ortorrômbica a temperatura ambiente. Se comparado a outras perovskitas, também com estrutura ortorrômbica, como o cerato de estrôncio (CS), por exemplo, cujo valor do t é 0,885, o grau de distorção nos octaedros BO_6 é pequeno (Figura 2.5). Contudo, o simples fato de haver distorção, implica a criação de duas posições distintas para o oxigênio na rede cristalina, com basicidade ou densidade eletrônica diferente, dificultando a movimentação dos prótons pela rede cristalina.

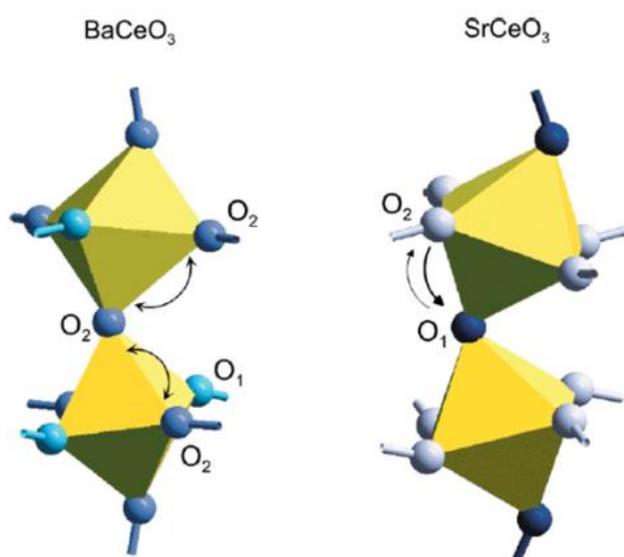


Figura 2.5 Efeito da distorção ortorrômbica do BaCeO_3 e SrCeO_3 na basicidade dos sítios O1 e O2 (quanto mais escuro mais básico o oxigênio). As setas indicam o caminho de transferência de prótons. Imagem retirada da referência [42].

2.3.4 Influência do dopante aliovalente na estrutura, microestrutura e propriedades elétricas do BC

Como comentado anteriormente, os óxidos com estrutura perovskita são altamente estequiométricos e, por isto, apenas incorporam defeitos protônicos

⁷ As limitações à utilização dos compostos a base de zirconato de bário são devidas principalmente a alta resistividade imposta pelo contorno de grão deste material e não a resistividade do grão que é, inclusive inferior a do cerato de bário.

quando dopados parcialmente com íons aliovalentes visando à formação de vacâncias extrínsecas.

Os principais dopantes utilizados para dopagem dos ceratos são íons trivalentes da série dos lantanídeos ou ainda o Y^{3+} , Gd^{3+} , Sc^{3+} , Yb^{3+} etc. Normalmente estes íons são escolhidos por terem o raio iônico próximo ao do cátion B da perovskita e por isso, levarem a menores distorções na rede cristalina, facilitando o transporte dos prótons pela estrutura. Todavia, este não é o único critério que define um dopante ideal.

No caso da dopagem do BC, há na literatura, trabalhos onde praticamente todos os íons citados acima foram investigados no que diz respeito à influência na estrutura e propriedades elétricas. Em um dos artigos mais completos, Iwahara e colaboradores [9] estudaram a influência de vários lantanídeos na concentração de 10% atômico no BC e mostrou que o Y^{3+} era o que permitia os melhores valores de transporte de prótons. Uma justificativa para isto foi o fato de ele provocar menores distorções no parâmetro de rede do BC do que íons com maior raio iônico, como por exemplo, o Nd^{3+} . Neste caso a proximidade dos raios iônicos do Ce^{4+} e do Y^{3+} , respectivamente, 0,87 e 0,9 Å, pareceu ser importante. Em outro trabalho, Slade e Singh [50], utilizando os mesmos dopantes, mostraram que, valores mais baixos de energia de ativação para condução protônica eram obtidos com a dopagem com Nd^{3+} ou Gd^{3+} . Em um trabalho recente Amsif e colaboradores [51], mostraram que os melhores valores de condutividade no BC são obtidos com a dopagem com Gd^{3+} , seguido pelo Y^{3+} .

Historicamente, a maior parte dos trabalhos relacionados ao BC, utilizam o Y^{3+} ou o Gd^{3+} como dopante, em quantidades variando de 5 a 20 % atômico, sendo que, no que se refere à investigação sobre o uso de aditivos de sinterização, há mais estudos com composições utilizando Gd^{3+} , como os publicados por Gorbova e colaboradores [52].

O principal trabalho relacionado à influência de diferentes dopantes trivalentes na estrutura, incorporação e transporte de prótons no BZ foi feito por Kreuer e colaboradores [53]. Foram investigados os íons Gd^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} e Y^{3+} em proporções variando entre 2 e 20% atômico. Curiosamente, o Y^{3+} é

considerado o dopante ideal mesmo havendo outros íons cujos raios iônicos são mais próximos ao Zr^{4+} , como por exemplo, o Sc^{3+} ou In^{3+} . Neste caso, de acordo com os trabalhos de Kreuer, Münch e demais colaboradores [42,54,55], o principal motivo para tamanha afinidade é porque a substituição do Zr^{4+} por Y^{3+} não altera as propriedades de ácido/base dos oxigênios coordenados no octaedro BO_6 , ou seja, a afinidade química torna o dopante invisível para o próton, embora localmente, tal substituição de íons leve a distorções tetragonais devido à diferença de raio iônico.

2.3.5 Sistema $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (BCY)

A literatura mais antiga (década de 1960 a 1990) com estudos visando determinar a estrutura cristalina do BC é bastante conflitante, especialmente nas transições de fases presentes em temperaturas elevadas. No início, achava-se que o BC tinha simetria cúbica ou tetragonal em temperatura ambiente. Entretanto, mais tarde, descobriu-se por estudos de difração de nêutrons e espectroscopia Raman que, na verdade, ela era ortorrômbica com pequenos desvios nos parâmetros de rede de uma estrutura cúbica ideal, apresentando também, estrutura romboédrica e cúbica em temperaturas mais altas [40,56]. De acordo com Knight [57], as dificuldades em se determinar com precisão a estrutura cristalina do BC era resultado da baixa resolução dos difratômetros antigos, e também, da baixa sensibilidade de raios X as reflexões da super-rede, o que dificultava a determinação com precisão das posições atômicas do oxigênio e conseqüentemente, do grupo espacial correto.

Atualmente, há na literatura uma concordância de que o BC apresenta estrutura do tipo ortorrômbica de grupo espacial n.º 62⁸ com quatro unidades de fórmula por célula unitária. Além disto, apresenta três transições de fase em temperaturas mais altas, sendo elas: de ortorrômbica $Pm\bar{c}n$ para ortorrômbica de corpo centrado $In\bar{c}n$ ⁹ em aproximadamente 300 °C, para romboédrica $F\bar{3}2/\bar{1}$

⁸ Dependendo do artigo, o grupo espacial n.º 62 aparece como sendo $Pnma$, $Pm\bar{c}n$ ou $Pbnm$, dependo do eixo de referência escolhido pelo autor.

⁹ O grupo espacial n.º 74 $In\bar{c}n$ equivale à notação padrão $Imma$.

n^{10} em aproximadamente 400 °C e para cúbica $Pm\bar{3}m$ em aproximadamente 900 °C. Estes valores de transição aproximados foram obtidos por meio de difração de nêutrons ou espectroscopia Raman em alta temperatura [40,56,57].

Temperaturas mais precisas para estas transições de fase, além das respectivas energias de transição foram obtidas posteriormente por Ohzeki e colaboradores [58] por meio de análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC)¹¹, dilatomia e difração de raios X em alta temperatura. Além de confirmar a natureza das transições de fase, isto é, se de primeira ou segunda ordem, propostas anteriormente por Genet e colaboradores [56] e também por Knight [57], este estudo chegou aos seguintes valores: primeira transição de fase, de $Pmnb$ para $Imma$, de segunda ordem, ocorrendo em 260 °C com um ΔC_p de 10 J/mol; segunda transição de fase, de $Imma$ para $R\bar{3}c$, de primeira ordem, em 385 °C com um ΔH de 45 J/mol; última transição de fase, de $R\bar{3}c$ para $Pm\bar{3}m$, em 895 °C, novamente de segunda ordem com um ΔC_p 7 J/mol.

A Figura 2.6, extraída de Genet e colaboradores. [56], ilustra a relação entre as três fases.

¹⁰ O grupo espacial n°. 167 $F\bar{3}2/n$ equivale à notação padrão $R\bar{3}c$

¹¹ Acrônimo em inglês para *Differential Scanning Calorimetry*.

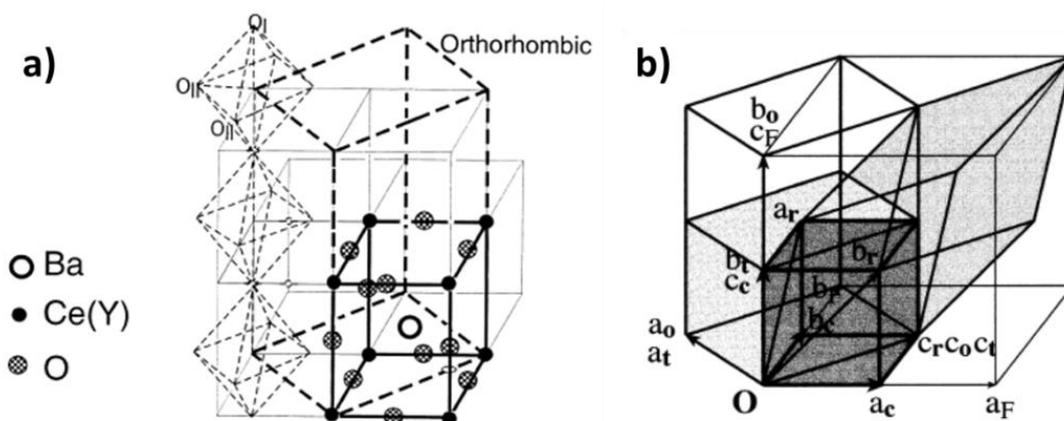


Figura 2.6 Relação entre as diferentes estruturas apresentadas pelo BaCeO₃: a) representação da célula unitária ortorrômbica mostrando a posição dos átomos em célula unitária cúbica equivalente e b) parâmetros de rede para grupo especial *Pnma* ortorrômbico (a_o , b_o , c_o), para romboédrico (a_r , b_r , c_r), e para cúbico (a_c , b_c , c_c). Os parâmetros (a_F , b_F , c_F) representam a célula cúbica apresentado por Knight em [40]. *Imagem adaptada das referências [56,59].*

Os valores dos parâmetros de rede para o BC, obtidos por Genet e colaboradores [56] a 200 °C, utilizando difração de nêutrons, espectroscopia Raman e considerando grupo espacial *Pnma* são: $a = 6,2517 \text{ \AA}$, $b = 8,7906 \text{ \AA}$ e $c = 6,2271 \text{ \AA}$. Já segundo Knight [40], que utilizou difração de nêutrons de alta resolução a temperatura ambiente e considerou grupo espacial *Pm \bar{c} n*, os parâmetros de rede do BC são: $a = 8,79056(4) \text{ \AA}$, $b = 6,25167(3) \text{ \AA}$ e $c = 6,22714(3) \text{ \AA}$. É importante ressaltar que, enquanto Knight utilizou amostras na forma de pó obtidas da moagem de pastilhas sintetizadas via mistura de óxido convencional com temperaturas e tempo de queima de 1450 °C e 15 h respectivamente, Genet e colaboradores utilizaram amostras na forma de pó, obtidas da moagem de agulhas de amostras sintetizadas por *fusão zonal*. Em um trabalho mais recente, Malvasi e colaboradores [60], utilizando amostras na forma de pó obtidas por mistura de óxido e analisadas por difração de nêutrons, encontrou os seguintes parâmetros de rede para o BC: $a = 6,21742(6) \text{ \AA}$, $b = 8,77951(8) \text{ \AA}$ e $c = 6,23633(6) \text{ \AA}$, com grupo espacial *Pnma*. De acordo com Takeuchi e colaboradores [59], estas variações nos parâmetros de rede são oriundas do fato de que tanto a estequiometria quanto a estrutura

cristalina associada são sensíveis às condições de preparação e processamento.

É importante ressaltar que, os parâmetros de rede a e c , quando o grupo espacial é $Pnma$, ou então, b e c quando o grupo espacial é $Pmcn$, são próximos. Por isto, uma análise estrutural experimental por técnicas como difração de raios X em difratômetros de baixa energia, comuns em laboratórios de pesquisa em materiais, exige configurações especiais no equipamento, como tempo elevado de contagem, varredura lenta, passos pequenos e uso de fendas mais estreitas visando à obtenção de picos mais finos, permitindo a separação de picos em ângulos próximos.

De acordo com a literatura, a dopagem substitucional parcial dos íons Ce^{4+} por Y^{3+} no BCY, em quantidades de até 10 % atômico no sítio B da perovskita, não altera significativamente os parâmetros de rede em comparação com o BC. Mantêm-se a estrutura ortorrômbica e grupo espacial, porém, com pequena redução dos parâmetros e conseqüente volume da célula unitária, o que é conseqüência direta do aumento da concentração de vacâncias de oxigênio.

A dopagem substitucional parcial dos íons Ce^{4+} por Y^{3+} no BCY, em quantidades até 10 % atômico não altera significativamente os parâmetros de rede em comparação com o BC como mostrado por Knight [57,61,62] e por Malavasi e colaboradores [60]. Mantêm-se a estrutura ortorrômbica e grupo espacial, porém, com pequena redução dos parâmetros e conseqüente volume da célula unitária, o que é conseqüência direta do aumento da concentração de vacâncias de oxigênio.

Takeuchi e colaboradores [59], estudaram a estrutura cristalina e transição de fases no BCY com a concentração de Y no sítio B variando entre 0 e 30% atômico sob diferentes atmosferas para incorporação de prótons por difração de neutrons. Concluíram que, até 10%, a estrutura cristalizava em ortorrômbico $Pmnc$, enquanto que teores acima de 15% levavam a formação de uma estrutura romboédrica $R\bar{3}c$. Há de se ressaltar, que, neste estudo, o intervalo entre as composições foi de 5 % atômico, ou seja, a composição limite entre a estrutura ortorrômbica e romboédrica estaria dentro deste intervalo.

Em um estudo mais recente, estudando especificamente a composição $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Malavasi e colaboradores [63] chegaram a conclusão de que, na realidade, esta composição apresenta estrutura monoclinica $I2/m$ em temperatura ambiente e não romboédrica $R\bar{3}c$. Takeuchi e colaboradores também obtiveram a mesma estrutura monoclinica, todavia apenas após deixarem a amostra em exposição a uma atmosfera saturada em O_2 contendo vapor de água.

Por outro lado, Cordeiro e colaboradores [64] mostraram por meio de experimentos com espectroscopia anelástica que, as temperaturas das transições de fase do BC são alteradas com o aumento da concentração de Y^{3+} , mas que isto também depende do estado de hidratação das amostras. Por exemplo, para transição de ortorrômbica $Imma$ para romboédrica $R\bar{3}c$ ($\cong 673$ K), no estado hidratado, foi observado um aumento quase linear na temperatura de transição com o aumento da concentração de Y^{3+} (750 K para 10% atômico de Y^{3+}); por outro lado, para amostra desidratada, a temperatura de transição diminuiu de maneira linear com o aumento da concentração de Y^{3+} (500 K para 10% atômico de Y^{3+}).

Embora concentrações de até 10% atômicos de Y^{3+} não altere de maneira significativa a estrutura de longo alcance do BCY em comparação com o BC, Malavasi e colaboradores [60] mostraram por meio de função de distribuição de pares (PDF)¹² que, a introdução de Y^{3+} e consequente aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, altera a ordem de curto alcance, levando a uma estrutura mais aberta e de mais baixa simetria em volta do cátion B (Y^{3+} ou Ce^{4+}). Todavia, após a hidratação da amostra, com consequente preenchimento das vacâncias por hidroxilas, este efeito é eliminado e a simetria local se torna parecida com a simetria geral da amostra.

A discussão sobre a transição de fases e suas respectivas temperaturas no BCY é importante porque, tradicionalmente, a incorporação de defeitos protônicos é feita por tratamento térmico em temperaturas da ordem de 400 a 600 °C e em atmosfera controlada; ainda, células a combustível operam nesta faixa de temperatura. Por isto, a fase apresentada por este material em

¹² Análise derivada de médias de espalhamento total de nêutrons.

operação ou durante tratamento é diferente da fase apresentada em temperatura ambiente ou na qual as medidas de impedância são feitas, que é entre aproximadamente entre 100 e 400 °C. Este material exibe a maior condutividade iônica em temperaturas entre 600 e 800 °C, isto é, no campo da fase romboédrica. A explicação para isto, de acordo com Knight, vem do número de sítios cristalinos para o íon O^{2-} . Enquanto na fase romboédrica há apenas um site O^{2-} , na fase ortorrômbica há dois, sendo que, vacâncias O^{2-} se formam e se movem apenas pelo sítio O_2 (Figura 2.5a), o que diminui sua mobilidade na estrutura ortorrômbica [42,47,59].

Com relação à condução de prótons, parece que, a sua incorporação na estrutura romboédrica durante o tratamento térmico em atmosferas ricas vapor de água, leva à transição para fase monoclinica I2/m que, de acordo com Takeuchi et. al [59] pode ser importante na dissolução de prótons da rede, aumentando a condutividade em elevadas temperaturas. Eles encontraram que, após tratamento térmico, as maiores quantidades de fase monoclinica formada em relação à fase romboédrica foram encontradas para amostra BCY20 que também foi a que apresentou os maiores valores de condutividade.

A maior parte dos trabalhos com BCY aqui citados estudaram composições com 10% de Y^{3+} (BCY10) e reportam uma estrutura e (ou) microestrutura monofásica. A faixa de solubilidade da ítria no BC é controversa e, possivelmente, apresenta dependência com a temperatura e atmosfera. Não há na literatura nenhum diagrama completo para o sistema $BaO-CeO_2-Y_2O_3$, apenas para os 3 binários.

Na Figura 2.7 a) é mostrado o diagrama obtido por Guha e Kolar [65] para o sistema $BaO-CeO_2$. Já nos quadros b) e c) são mostrados os diagramas para sistemas $CeO_2-Y_2O_3$ e $BaO-Y_2O_3$ obtidos respectivamente por Longo e Podda [66] e por Marushkin e colaboradores [67].

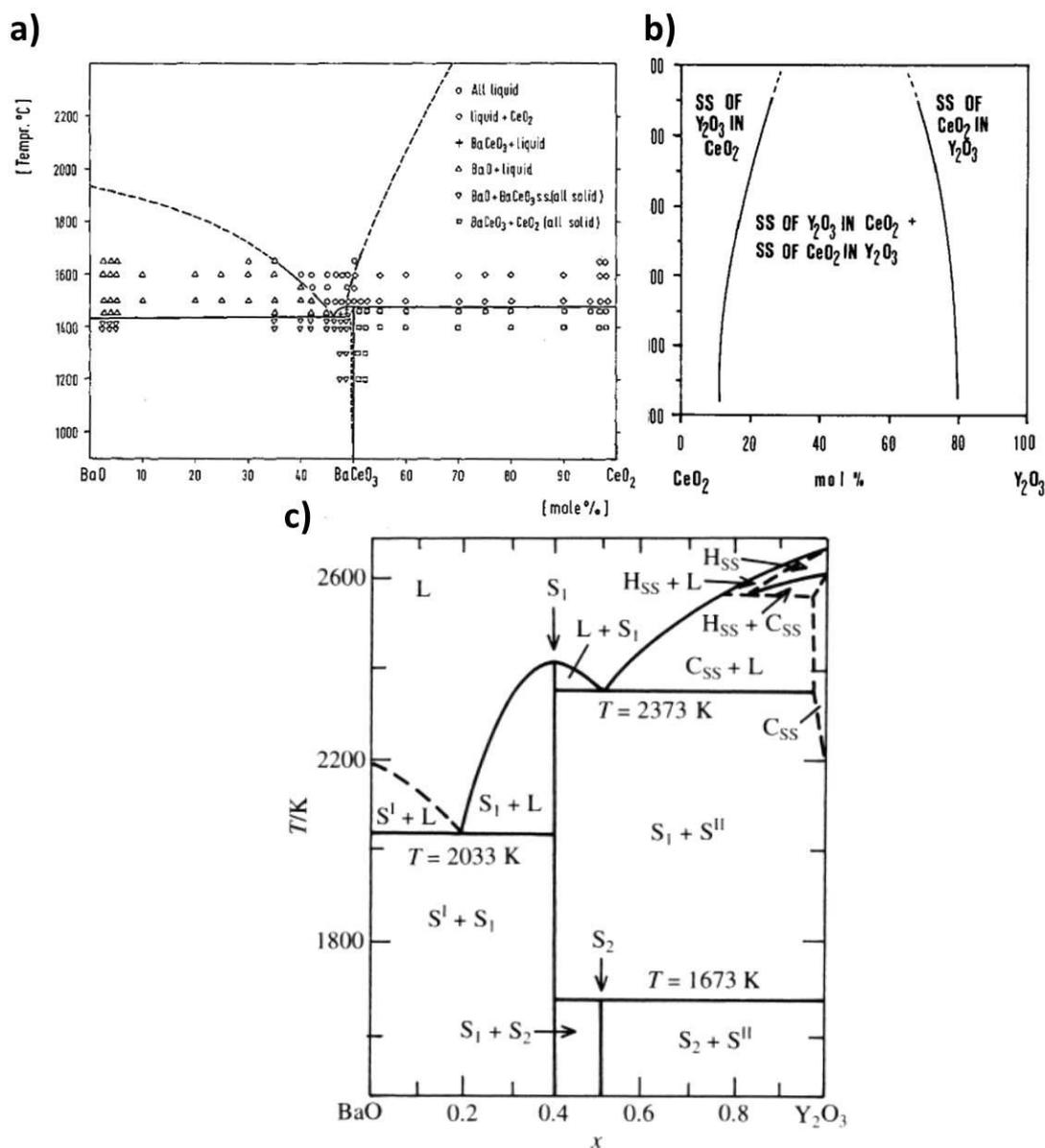


Figura 2.7 Diagramas de equilíbrio de fases binário disponíveis na literatura e que compõem o sistema ternário BaO-CeO₂-Y₂O₃. a) BaO-CeO₂ [65]; b) CeO₂-Y₂O₃ [66] e c) BaO-Y₂O₃ [67].

Como parte de um estudo sobre a interação química entre o supercondutor Ba₂YCu₃O_{6+x} e o CeO₂ em pO₂ = 100 Pa, Wong-Ng e colaboradores [68] estudaram o equilíbrio do sistema BaO-CeO₂-Y₂O₃ a 810 °C e pO₂ = 100 Pa por meio de difração de raios X em temperatura elevada e difração de nêutrons, obtendo as isoterms mostradas na Figura 2.8, onde a solubilidade de no máximo $x = 0,13$ para o sistema BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} foi observada. Neste estudo foram sintetizadas 34 composições diferentes e nota-

se que, quando o precursor inicial é o BaCO_3 (quadro b), ao invés do BaO (quadro a), foi observada a formação das fases adicionais $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ e $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$, além das demais $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ e BaY_2O_4 que também aparecem na primeira isoterma.

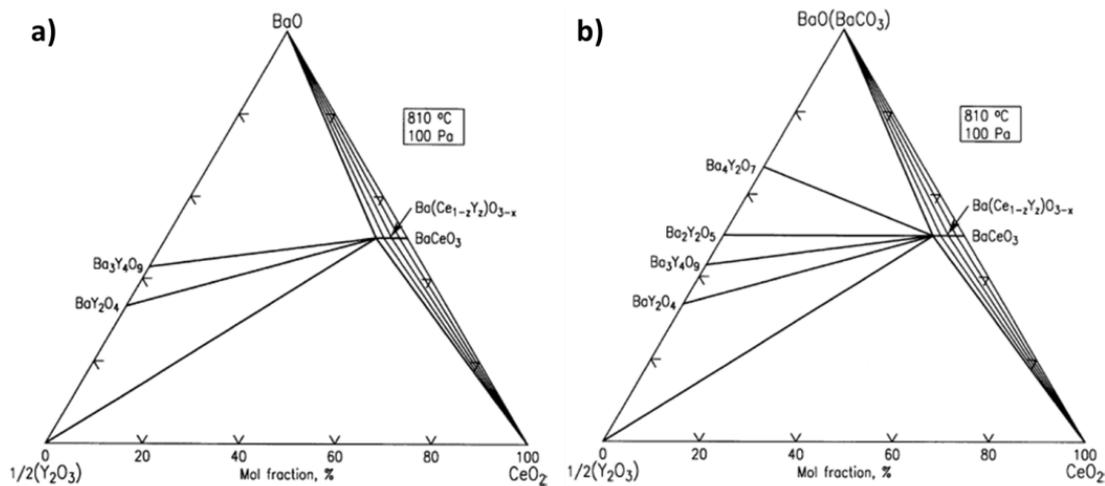


Figura 2.8 Diagrama subsolidus do sistema $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ determinado a $810\text{ }^\circ\text{C}$ e $p_{\text{O}_2} = 100\text{ Pa}$. a) usando BaO como precursor e b) usando BaCO_3 como precursor. Imagem obtida e adaptada de [68].

É possível que, a temperatura ambiente e pressão atmosférica, o campo de solubilidade da ítria no BC aumente bastante. Evidências para isto estão no fato de que Takeuchi e colaboradores [59] não observaram a presença de fases secundárias em nenhuma das amostras com mais de 13% de Y^{3+} . Da mesma forma, Park e colaboradores [69] não observaram fase secundária para composições contendo 15 % e 20% atômico de ítrio. Diferentemente, Bonanos e colaboradores [45], observaram a formação de fase secundária BaGd_2O_4 para composições com mais de 15% atômico de Gd^{3+} no $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, mostrando que a solubilidade do Gd^{3+} no é menor do que a do Y^{3+} .

Em um trabalho mais recente, Shimizu e colaboradores [70] correlacionaram a presença de segunda fase rica em Y com a rota de síntese. Partindo dos mesmos precursores, a saber, BaCO_3 , Y_2O_3 e CeO_2 , eles obtiveram dois grupos de amostra com teores de Y^{3+} variando de 0 a 25 % atômico sinterizados com os mesmos parâmetros. O primeiro grupo de

amostras foi feito por mistura de óxidos convencional e o segundo pelo método da mistura em fase líquida, que na prática, implicou a prévia dissolução dos mesmos reagentes em solventes apropriados. Por meio de mapeamento químico por EDS em imagens de MEV, eles concluíram que, a mistura de óxido convencional favoreceu a segregação de Y em uma segunda fase, ao passo que, na rota úmida uma estrutura monofásica foi obtida, mas com alteração da simetria de ortorrômbica para monoclinica para teores de ítrio acima de 15%, se aproximando dos resultados obtidos por Takeuchi e colaboradores [59].

Com relação à influência do ítrio no tamanho de grão, Amsif e colaboradores [71] mostraram que há um retardo no crescimento para amostras de BC dopadas com 10% atômico de ítrio em comparação a amostras sem dopante, ambas sintetizadas pelo método de precursor liofilizado com temperaturas de queima de 1300, 1400 e 1500 °C. Eles atribuem isto a maior concentração de íons trivalentes na região de contorno de grão, gerando um gradiente de composição entre este e o interior do grão, diminuindo a mobilidade dos cátions na região de contorno.

Já com relação à influência do teor de ítrio, Park e colaboradores [69] também mostraram que, o tamanho médio de grão aumenta linearmente com o teor de ítrio, para composições entre 5 e 20 % atômico, tendo eles obtido os seguintes valores: $\text{BaCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\delta} = 1,8 \pm 0,1$; $\text{BaCe}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\delta} = 2,8 \pm 0,2$; $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta} = 3,6 \pm 0,4$; $\text{BaCe}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{O}_{3-\delta} = 4,5 \pm 0,5$.

Em outro trabalho do mesmo grupo Goretta e colaboradores [72] determinaram a energia de ativação para fluência no $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ por meio de ensaios de fluência a compressão entre 1200 e 1450 °C e chegaram ao valor de 343 ± 30 kJ/mol, sendo este independente da temperatura. Comparando com os valores disponíveis na literatura para outras perovskitas, chegaram à conclusão de que, a movimentação do contorno de grão é controlada pela difusão na rede tanto dos átomos de Ba quanto Ce.

No que diz respeito à influência do teor de ítrio na incorporação e mobilidade dos prótons no BC, Kreuer e colaboradores [54] mostraram que, a concentração de hidroxilas incorporadas na estrutura do BCY cresce linearmente com o aumento do teor de Y^{3+} , sendo a razão $[\text{OH}_\text{o}^\bullet]/[\text{Y}] \cong 0,85$,

para faixa de temperatura entre 100 e 500 °C [42]. Entre 500 e 800 °C há uma acentuada queda na razão $[OH_{\dot{O}}^*]/[Y]$, passando de aproximadamente 0,85 para 0,2.

Com relação à dependência da energia de ativação com a concentração de Y^{3+} , para difusão dos prótons pela estrutura, foi observado um aumento linear para faixa de composição entre 2 e 10%, sendo que, para concentrações entre 10 e 15% há uma quebra desta linearidade (Figura 2.9).

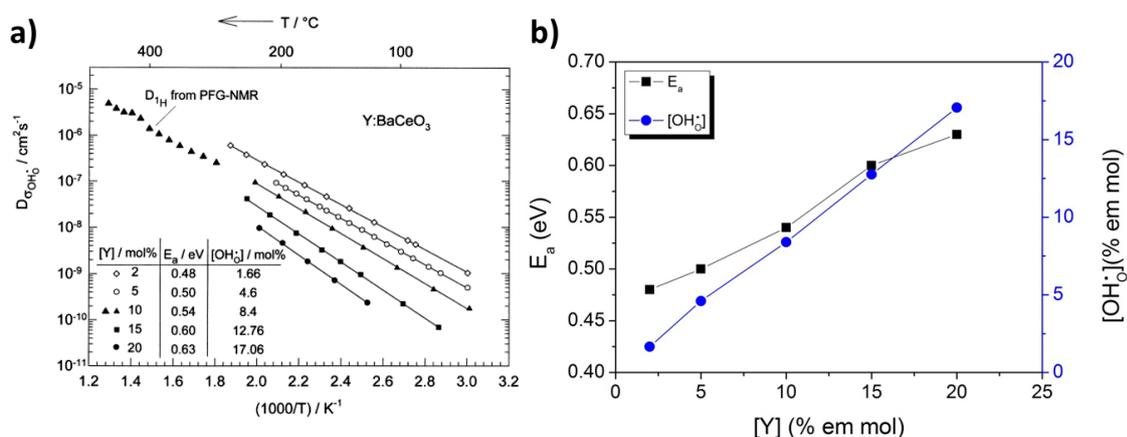


Figura 2.9 a) Difusividade dos defeitos protônicos no BCY em função da temperatura. b) Dependência da Energia de ativação para condução protônica e da concentração de hidroxilas com a concentração de Y no BCY. Curvas obtidas a partir dos dados mostrados na Tabela contida na Figura 2.9 a), obtidos por Kreuer [54].

Os valores de condutividade elétrica e energia de ativação encontrados na literatura divergem um pouco e dependem das condições de processamento e medida (atmosfera). O maior valor encontrado foi obtido recentemente por Liu e colaboradores [73], porém, em condições favoráveis, isto é, espessura do eletrólito reduzida e utilização de ânodo e cátodo também a base de BCY. A Tabela 2.1 sumariza alguns valores de condutividade encontrados na literatura para a composição $BaCe_{0,90}Y_{0,10}O_{3-\delta}$, que é a mais estudada.

Tabela 2.1 Valores de condutividade iônica e energia de ativação para o BCY10 encontrados na literatura.

Método de síntese	T _f (°C)	t (h)	E _a (eV) ¹³	σ a 600°C (mS.cm ⁻¹)	Referência
Mistura de óxidos	1500	10	0,472 ± 0,007	3	Slade e Singh [50]
Mistura de óxidos	1475	10	0,52	7	Bonanos e colaboradores [45]
			0,54		Kreuer [54]
Precursor liofilizado (Freeze-dried)	1400	4	0,4 (grão) ≈ 0,6 (contorno)	10	Amsif e colaboradores [71] e [51]
Reação de estado sólido em alta temperatura	1650	10	≈ 0,47 (ar seco) ≈ 0,56 (ar úmido) ≈ 0,59 (H ₂ úmido)	4	Ma e colaboradores [74]
Sol-gel modificado (em célula ¹⁴)	1500	5	0,57 (total – ar úmido) 0,54 (total – ar úmido + 10% H ₂)	70	Liu e colaboradores [73]
Simulação por teoria da densidade funcional			0,40 – 0,45 (grão)		Jeong e colaboradores [75]

2.3.6 ZnO como aditivo de sinterização

Estudo detalhados sobre o uso do ZnO como aditivo de sinterização foram feitos em perovskitas similares ao cerato de bário, como por exemplo, compostos de zirconato de bário e também em soluções sólidas (zirconato-cerato de bário).

Babilo e Haile [12] mostraram que é possível aumentar a sinterabilidade e reduzir a temperatura de densificação para cerca de 1300 °C pela adição de pequenas quantidades de ZnO no BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-δ}, que apresenta sinterabilidade inferior a dos compostos BCY.

Zhang e colaboradores [14], estudando variações do teor de ZnO em um composto Ba_{1,03}Ce_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} obtido por rota química citrato-nitrato,

¹³ Quando não especificado, refere-se à E_a média, isto é, contorno de grão + grão.

¹⁴ Implica que foram utilizados ânodo e cátodo compatível, também a base de BCY.

mostraram que, um valor de 1% em massa é a quantidade ideal deste aditivo, promovendo densificações próximas a 97% e aumentando a estabilidade química em atmosfera úmida, mas pode promover a segregação de ítria da matriz.

Por outro lado, uma investigação mais detalhada da influência do Zn em diferentes composições do sistema $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$), também obtido por rota química, foi feita por Amsif e colaboradores [17]. Usando Zn na forma de nitrato eles mostraram que o Zn foi parcialmente incorporado na rede da perovskita durante o processo de sinterização devido a distorções na rede cristalina em comparação com amostras sem adição de Zn. Concluíram também que, o Zn, além de aumentar a resistência química do material à formação de carbonatos, também aumentou a densificação e promoveu crescimento de grão, sendo possível também a obtenção de cerâmicas densas a 1300 °C. Resultados semelhantes da utilização do ZnO como aditivo de sinterização também foram obtidos por Wang e colaboradores [76], estudando outra perovskita semelhante ($\text{BaSn}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$) obtida por mistura de óxidos convencional.

Todos os trabalhos também concluíram que, embora a utilização do ZnO ou Zn como aditivo promova estas melhorias na microestrutura, uma diminuição da condutividade do grão foi observada. Alguns deles, porém, relataram que, a condutividade do contorno aumentou.

Macambira [15] e Hosken [77] estudaram a influência do ZnO como aditivo de sinterização no BC e em algumas composições do BCY. De acordo com seus resultados, ele concluíram que o ZnO atua, promovendo a densificação deste composto em temperaturas mais baixas também, mas unicamente na presença de ítria. Foi observado também que, em composições com 20% atômico de Y, a formação de segunda fase rica em Y e Zn e localiza em contorno de grão. Comparações entre amostras BCY com e sem ZnO, mostraram que a temperatura de queima necessária para conseguir densificações acima de 95% caem de 1600 para cerca de 1300 °C quando adicionado 1% em massa de ZnO. Todavia, uma caracterização estrutural mais detalhada destas composições ainda falta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa consistiu inicialmente na síntese de dezoito composições diferentes de cerato de bário e cerato de bário dopado com ítrio, sendo que, a nove destas composições, foi feita uma adição de 1% em massa (aproximadamente 4% em mol) de ZnO como aditivo de sinterização. Este valor foi escolhido com base na literatura [12,14,76,78,79] e em trabalhos anteriores realizados no LaPCEC¹⁵ [15,77].

Na Tabela 3.1 são a todas as composições sintetizadas bem como a nomenclatura utilizada neste trabalho. As letras B, C e Y representam os cátions Ba, Ce e Y, enquanto o número em seguida indica o percentual atômico de Y ocupando o sítio B da estrutura perovskita da composição. A presença da letra Zn após percentual atômico de Y indica a utilização de ZnO como aditivo de sinterização.

Tabela 3.1 Lista das composições sintetizadas e respectiva nomenclatura utilizada no trabalho.

Composições sintetizadas	Nomenclatura (amostras sem ZnO)	Nomenclatura (amostras contendo uma adição de 1 % em massa de ZnO)
BaCeO ₃	BC	BCZn
BaCe _{0,90} Y _{0,10} O _{2,950}	BCY10	BCY10Zn
BaCe _{0,89} Y _{0,11} O _{2,945}	BCY11	BCY11Zn
BaCe _{0,88} Y _{0,12} O _{2,940}	BCY12	BCY12Zn
BaCe _{0,87} Y _{0,13} O _{2,935}	BCY13	BCY13Zn
BaCe _{0,86} Y _{0,14} O _{2,930}	BCY14	BCY14Zn
BaCe _{0,85} Y _{0,15} O _{2,925}	BCY15	BCY15Zn
BaCe _{0,83} Y _{0,17} O _{2,915}	BCY17	BCY17Zn
BaCe _{0,80} Y _{0,20} O _{2,900}	BCY20	BCY20Zn

3.1 Síntese das amostras

As amostras de cerato de bário e cerato de bário dopado com ítrio, com e sem aditivo de sinterização, foram sintetizadas utilizando uma modificação do processo nitrato-citrato desenvolvida por *Hosken* [77] que resumidamente

¹⁵ Acrônimo para Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas.

consiste nas seguintes etapas:

- Dissolução dos nitratos dos íons metálicos que compõe a composição final em água deionizada;
- Adição de ácido cítrico a solução cuja função é servir de quelante para os íons metálicos dispersos na solução;
- Adição de Hydroxyethylcellulose, utilizado como polimerizador;
- Secagem da solução, visando à formação de uma resina polimérica amorfa contendo os íons metálicos, estando estes o mais disperso possível pelas moléculas do polímero.
- Calcinação da resina visando formação da fase perovskita desejada;
- Dispersão e homogeneização do pó calcinado juntamente com o ligante e eventual aditivo de sinterização em isopropanol e posterior homogeneização em moinho vibratório;
- Secagem e peneiramento do pó obtido;
- Prensagem do pó na forma de pastilhas;
- Sinterização das pastilhas.

3.1.1 Obtenção da resina (detalhamento do processo).

A pesagem dos reagentes foi feita de forma rigorosa, permitindo-se uma variação máxima de $\pm 0,2$ mg de cada reagente em relação ao valor calculado. Utilizou-se para pesagem uma balança analítica *Mettler Toledo AX204* de capacidade máxima de 220 g e resolução máxima de 0,1 mg. Previamente a pesagem, calibrou-se esta utilizando um peso padrão de massa igual a 2,0000 g.

Todos os reagentes utilizados foram mantidos pelo menos duas semanas dentro de um dessecador contendo sílica gel. Para os reagentes altamente higroscópicos como o nitrato de ítrio hexahidratado, por exemplo, foi feito um controle da perda de água em função do tempo a fim de se estabelecer um tempo mínimo necessário de secagem (Figura 3.1). Nota-se

que, a partir do sétimo dia no dessecador, a perda de água foi praticamente nula.

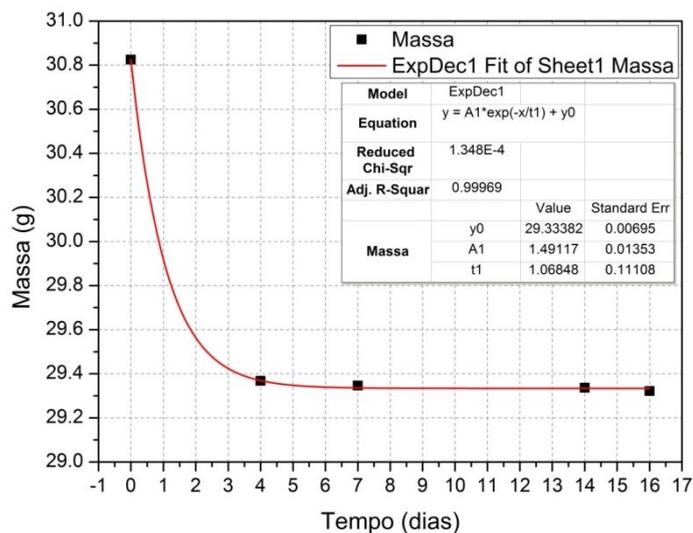


Figura 3.1 Estudo da perda de água adsorvida realizado para o nitrato de ítrio hexahidratado.

Na Tabela 3.2 são mostradas as especificações dos reagentes utilizados na síntese das amostras e na Tabela 3.3 é mostrada a quantidade calculada de cada reagente utilizado para cada composição de BC e BCY sintetizada. Para todas as composições, fez-se o cálculo para uma massa final de 10 g de material.

Tabela 3.2 Especificação dos reagentes utilizados para síntese das amostras pelo processo citrato.

Nome	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de bário	Ba(NO ₃) ₂	99+%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99%	Aldrich
Nitrato de ítrio (III) hexahidratado	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9%	Aldrich
Óxido de zinco	ZnO	99,99%	Aldrich
Ácido cítrico anidro P.A – A.C.S	C ₆ H ₈ O ₇	-	Synth
Hydroxyethyl cellulose	-	-	Natrosol / Aqualon

Tabela 3.3 Massa de reagentes calculada e utilizada para síntese das composições contendo entre 0 e 20 % atômico de Y.

Reagentes:	Ba(NO ₃) ₂	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ (ácido cítrico)	Hydroxy-ethyl-cellulose
Composição:	Massa calculada (g)				
BC	8,1118	13,4776	0,0000		
BCY10	8,2621	12,3546	1,1999		
BCY11	8,2774	12,2400	1,3223		
BCY12	8,2928	12,1250	1,4452		
BCY13	8,3083	12,0095	1,5686	15,9707	0,1480
BCY14	8,3238	11,8937	1,6924		
BCY15	8,3393	11,7774	1,8167		
BCY17	8,3707	11,5434	2,0666		
BCY20	8,4181	11,1892	2,4451		

Para cada composição, os reagentes foram dissolvidos um a um, do de menor massa para o de maior massa, em 200 ml de água deionizada em um agitador magnético. A solução foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h. Após este período, cerca de 40 ml da solução foi despejada em um recipiente de vidro refratário e o conjunto colocado em um forno de micro-ondas convencional da marca *Consul*, modelo *CMS26ABBNA*, com sistema de sucção adaptado¹⁶, de capacidade máxima igual a 20 l, 1200 W de potência e que utiliza uma frequência de onda de 2450 MHz.

A secagem foi feita por um período de tempo de 9 min e 15 s utilizando potência máxima. O tempo de secagem foi determinado empiricamente baseado em ensaios prévios feitos com amostras semelhantes, no qual se buscou a obtenção de uma resina o mais areada e seca possível, mas não queimada.

Após a secagem, a resina obtida foi retirada do recipiente de vidro e posteriormente desaglomerada por meio de peneiramento utilizando uma malha de *nylon* com 177 µm (ASTM 80) de abertura e um pistilo. Ao final, obteve-se um pó bastante fino que foi colocado dentro de um Béquer de

¹⁶ A adaptação do forno de micro-ondas consistiu na furação de uma de suas laterais e posterior instalação de um exaustor de fumaça para bancada *Yaxun 493*, visando a retirada dos gases ácidos gerados no processo de secagem.

tamanho apropriado e mantido por ao menos 12 h em uma estufa a 120 °C visando à evaporação de eventuais resíduos voláteis. Por fim, uma fina camada (aproximadamente 2 mm de espessura) do pó já seco e desaglomerado foi colocada em barcas de alumina para o processo de calcinação. O objetivo de se utilizar uma camada fina de resina foi a de aumentar a área de contato entre a resina e o ar dentro do forno.

Todos os processos descritos acima podem ser visualizados por meio de fotos tiradas durante cada uma das etapas na Figura 3.2 de a) a e) e na Figura 3.3 de a) a f).

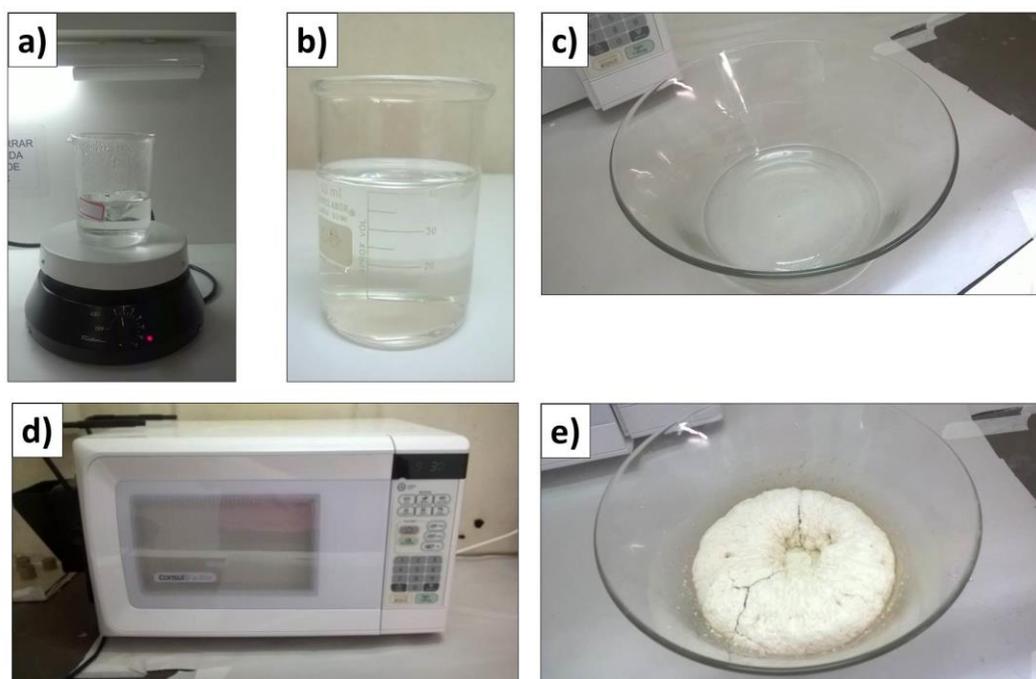


Figura 3.2 Resumo ilustrativo das etapas da síntese *via* processo citrato mostrando em a) dissolução dos reagentes em água deionizada; b) volume utilizado para cada passo de secagem; c) volume de solução no recipiente antes da secagem; d) forno de micro-ondas com sistema de exaustão auxiliar adaptado utilizado para secagem da solução; e) resina obtida após a secagem por 9min e 15s em potência máxima.

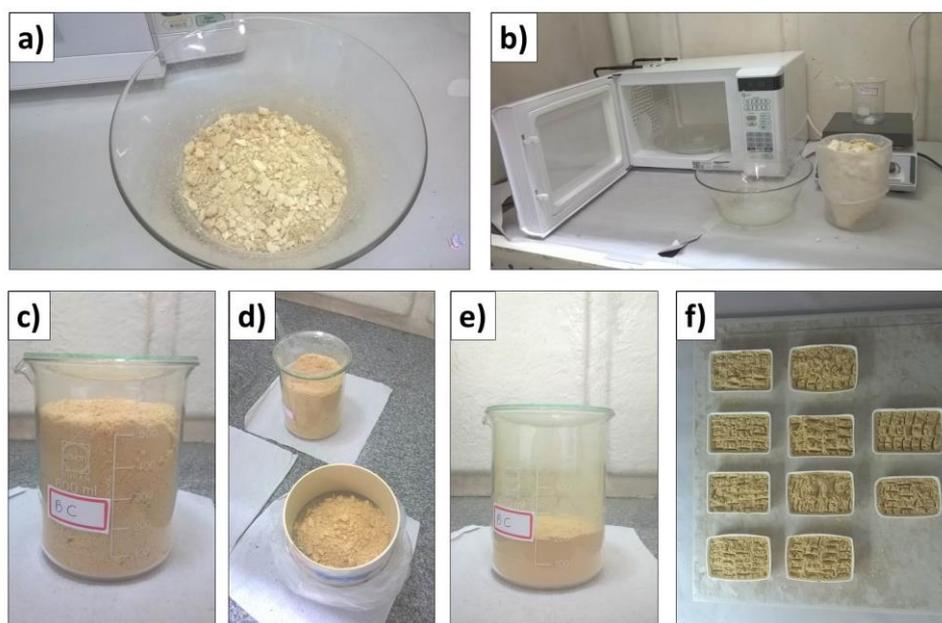


Figura 3.3 Continuação do resumo ilustrativo das etapas da síntese *via* processo citrato mostrando em a) resina após quebra utilizando espátula; b) imagem mostrando todos os componentes utilizados no processo de secagem; c) Béquer contendo toda a resina após a secagem; d) processo de desaglomeração da resina por meio de peneiramento; e) Béquer contendo a resina compactada após o peneiramento e f) resina colocadas em barcas de alumina sendo preparadas para o processo de calcinação.

3.1.2 Calcinação, mistura do aditivo, prensagem e sinterização

O processo de calcinação das resinas consistiu no aquecimento do pó em um forno da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 100 °C/h, seguido de permanência por 12 h na temperatura final, visando garantir a evaporação de todos os compostos voláteis e a formação da fase *perovskita*.

Posteriormente a calcinação, cada composição foi dividida em duas metades de aproximadamente 5g, sendo que, a uma das metades, foi adicionado 1% em massa de ZnO, de modo a se obter todas as composições listadas anteriormente na Tabela 3.1. Para todas as composições também foi adicionado 1% em massa de PVB que foi utilizado com ligante, visando facilitar o processo de prensagem.

Tanto as amostras contendo aditivo quanto as sem aditivo de

sinterização foram dispersas em isopropanol, dentro de um jarro de polietileno de alta densidade, mantendo-se uma proporção aproximada de $\text{volume}_{\text{sólidos}}:\text{volume}_{\text{total}}$ de 1:5. Elementos de moagem esféricos feitos de ZrO_2 *YTZ Tosoh*, de 3 mm de diâmetro, foram adicionados a suspensão na proporção $\text{massa}_{\text{esferas}}:\text{massa}_{\text{reagentes}}$ de 10:1. Também foi adicionada a suspensão, aproximadamente 0,5 % em massa do surfactante *TritonTM X-100* da Sigma-Aldrich, utilizado como dispersante. A suspensão foi submetida à moagem/homogeneização em moinho vibratório por um período mínimo de 12 h.

Após a moagem/homogeneização, as amostras foram secas por meio de ar forçado a aproximadamente 50 °C e, em seguida, granuladas em peneiras com malhas de *nylon* com 300 μm de abertura (ASTM 50). A transformação do pó em pastilhas com aproximadamente 9,5 mm de diâmetro por 1,5 mm de espessura, se deu por meio de prensagem uniaxial, usando um força de aproximadamente uma tonelada, seguida de prensagem isostática a 200 Mpa em uma *AIP CP360*. Cada pastilha consumiu aproximadamente 0,4 g de pó e valores de densidades a verde em torno de 63.5 % da densidade teórica foram obtidos.

O processo de sinterização foi feito de acordo com a curva de queima mostrado na Figura 3.4. Os parâmetros de queima foram determinados empiricamente baseados em experimentos prévios e em trabalhos anteriores com materiais de composição similar [15,77]. As pastilhas foram recobertas com pó-base durante a queima visando suprimir perdas de elementos por volatilização e evitando a contaminação por difusão devido ao contato com os recipientes de queima, o que poderia levar a uma composição fora da estequiometria ou formação de fases indesejadas devido à contaminação. Para as amostras sem aditivo, foi utilizada uma única temperatura de sinterização de 1500 °C; já para as amostras com aditivo, a temperatura foi de 1275 °C. Todas as amostras de uma determinada temperatura de patamar foram queimadas simultaneamente em uma mesma barca de alumina visando reduzir ao máximo a incertezas oriundas de oscilações na temperatura do forno ou posicionamento dentro deste.

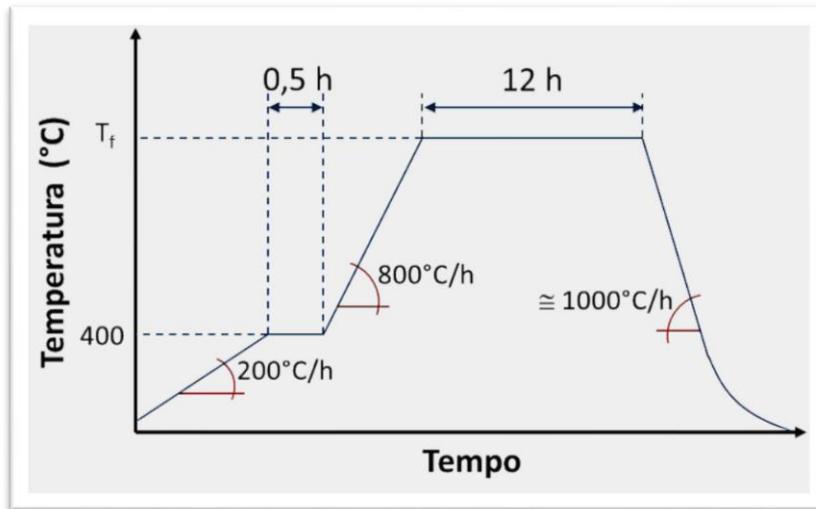


Figura 3.4 Curva de queima utilizada para sinterização das pastilhas sintetizadas, onde T_f é a temperatura de sinterização.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Densidade

A densidade a verde das pastilhas foi determinada geometricamente por meio da equação (3.1):

$$\rho_{verde} = \frac{m}{\left(\frac{\pi\varnothing^2}{4}e\right)} \quad (3.1)$$

Onde \varnothing é o diâmetro, e a espessura e m a massa da pastilha.

A incerteza na densidade a verde ($\delta\rho_{verde}$) de cada pastilha foi calculada por meio da equação (3.2), onde se utilizou como valor de incerteza para cada termo na equação a precisão do instrumento utilizado para respectiva medição.

$$\delta\rho_{verde} = \rho_{verde} \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta\varnothing}{\varnothing}\right)^2 + \left(\frac{\delta e}{e}\right)^2} \quad (3.2)$$

Por sua vez, a densidade das pastilhas sinterizadas foi medida por meio da técnica de imersão baseado no princípio de Arquimedes na qual a densidade o corpo é obtida por meio da equação (3.3):

$$\rho_{corpo} = \frac{m_{seco}}{m_{úmido} - m_{submerso}} \rho_{líquido} \quad (3.3)$$

Onde ρ_{corpo} é a densidade do corpo, $\rho_{líquido}$ é a densidade do líquido utilizado para imersão, m_{seco} é a massa do corpo medido a seco, $m_{submerso}$ é massa do corpo medido dentro do líquido e $m_{úmido}$ é a massa do corpo após ser retirado do líquido e ter o excesso de líquido na superfície também removido, restando apenas o líquido nos eventuais poros abertos.

Foi utilizado uma balança analítica *Mettler Toledo AX204* de capacidade máxima de 220 g e resolução máxima de 0,1 mg juntamente com um conjunto acoplado, próprio para medição de densidade. As medidas foram feitas em uma sala a 23 °C, utilizando isopropanol *Quemis* de pureza analítica e $\rho = 0.785 \text{ g/cm}^3$ como líquido para imersão das pastilhas. O valor da incerteza na densidade aparente de cada pastilha foi calculado por meio da equação (3.4) que é derivada equação (3.3). Os valores de incerteza utilizados para as massas a seco, úmida e submerso foi de 0,0001 g que é a resolução máxima possível na balança utilizada. Como incerteza para densidade do líquido usou-se o valor de $0,003 \text{ g/cm}^3$, obtido das especificações fornecidas pelo fabricante.

$$\delta\rho_{corpo} = \rho_{corpo} \sqrt{\left(\frac{\delta m_{seco}}{m_{seco}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\delta m_{úmido}^2 + \delta m_{submerso}^2}}{m_{úmido} - m_{submerso}}\right)^2 + \left(\frac{\delta\rho_{líquido}}{\rho_{líquido}}\right)^2} \quad (3.4)$$

Já para o cálculo das densidades relativas se utilizou como valor teórico, a densidade prevista nas fichas de difração de raios X de composições iguais às sintetizadas neste trabalho. Como na literatura apenas se encontrou valores teóricos referentes às composições contendo 0, 10, 15 e 20 % atômico de ítrio, fez-se necessário um procedimento de regressão linear de modo a se determinar a densidade teórica das amostras contendo 11, 12, 13, 14 e 17 % at. de ítrio.

3.2.2 Difração de raios X

3.2.2.1 Detalhamento do experimento

As pastilhas foram previamente transformadas em pó por meio de moagem em Almofariz de Ágata e posteriormente colocados em um porta amostras de ruído zero (*zero background sample holder*) apropriado feito de um monocristal de SiO₂.

As medidas foram realizadas em um difratômetro modelo *X'Pert PRO MPD* da *PANalytical* de geometria *Bragg-Brentano* e raio = 240 mm, no qual se utilizou um arranjo experimental de fenda fixa e raios X provenientes de uma fonte de Cu com emissão de um dubleto $K\alpha$ de comprimentos de onda $K\alpha_1 = 1,54093 \text{ \AA}$ e $K\alpha_2 = 1,54442 \text{ \AA}$, com uma razão entre intensidades $K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,5$, operando com uma tensão de 45 kV e 40 mA. No lado do feixe incidente se utilizou uma fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ$, uma máscara de 10 mm de espessura, uma fenda do tipo *soller* de 0,04 radianos e uma fenda antiespalhamento de 1° ; já no lado do feixe difratado, trabalhou-se com uma fenda antiespalhamento de 5° , uma fenda do tipo *soller* de 0,04 radianos e um detector do tipo *X'Celerator* com comprimento ativo de coleta de $2,122^\circ$. De modo a se atenuar o feixe incidente no detector utilizou-se uma lâmina de Ni de 0,2 mm de espessura cuja função também foi servir de filtro, retirando a contribuição oriunda da radiação $K\beta$ de comprimento de onda = $1,39225 \text{ \AA}$.

Foram feitas varreduras entre 20 a 120° em 2θ com um passo e tempo por passo equivalente¹⁷ de $0,0084^\circ$ e 15 s respectivamente. Varreduras em condições idênticas foram realizadas, porém, até o limite de 2θ ($158,8^\circ$) em uma amostra padrão de Si com o objetivo de se fazer a posterior subtração dos erros sistemáticos do difratômetro e uma varredura em uma amostra de LaB6 com o objetivo de, posteriormente, se determinar a curva de resolução do equipamento nas condições utilizadas, que foi posteriormente utilizada com parâmetro para simulação dos difratogramas a partir de fichas ICSD¹⁸.

¹⁷ Diz-se *passo e tempo equivalente por passo* devido ao fato do detector de raios X utilizado (*X'Celerator*) possuir uma eficiência na coleta de dados centenas de vezes superior a um detector convencional (linear).

¹⁸ Acrônimo em inglês para *Inorganic Crystal Structure Database*

3.2.2.2 Análise dos resultados

Visando corrigir possíveis deslocamentos na posição dos picos devido a eventuais desalinhamentos do difratômetro, os difratogramas foram previamente corrigidos com relação aos erros sistemáticos utilizando os procedimentos descritos por Cullity [80] e por Jenkins e Snyder [81] para correção *via* padrão externo¹⁹. Os valores de $2\theta_{\text{experimental}}$ para o padrão de Si foram obtidos por meio de um procedimento de ajuste do perfil pelo método de *Le Bail* [82] utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus versão 3.0*, sendo os valores obtidos comparados com os valores teóricos esperados para ele (Figura 3.5). A diferença entre os valores de $2\theta_{\text{teórico}}$ e $2\theta_{\text{experimental}}$ ($\Delta 2\theta$) foram plotados em função de $2\theta_{\text{experimental}}$ e os pontos ajustados por meio de polinômio de terceiro grau conforme visto na Figura 3.6. Este polinômio foi posteriormente utilizado para corrigir a posição das reflexões de todos os demais difratogramas.

Procedimentos semelhantes de ajuste pelo método de *Le Bail* foram utilizados com a amostra de LaB_6 (Figura 3.7); contudo, com a finalidade de obtenção da curva de resolução do difratômetro (CRD) nas condições usadas para coleta dos difratogramas. A CRD consiste em uma equação que descreva os pontos de um gráfico contendo os valores de largura à meia altura (FWHM^{20}) de cada pico em função de 2θ (Figura 3.8). Utilizou-se para o ajuste dos pontos, a equação de Thompson-Cox-Hasting [83], que é uma aproximação numérica de uma função do tipo *pseudo-Voigt* contendo uma componente Gaussiana (H_G) e uma Lorentziana (H_L), na qual o valor de FWHM é obtido por meio da equação (3.5):

¹⁹ É fato que o método de correção por padrão externo é menos preciso do que o que utiliza padrão interno, isto é, com um material de referência misturado a amostra. Esta mais baixa precisão é normalmente oriunda dos erros de posicionamento durante o procedimento de troca e fixação do porta amostras devido à precisão mecânica dos dispositivos de fixação. Todavia, de acordo com o manual do fabricante do difratômetro, o dispositivo utilizado para fixação do porta amostras (*PW3071/60*) garante um erro de posicionamento máximo de 10 μm no eixo vertical, o que minimiza o erro de posicionamento na troca.

²⁰ Acrônimo em inglês para *Full Width at Half Maximum*

$$\text{FWHM} = (H_G^5 + 2,69269H_G^4H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (3.5)$$

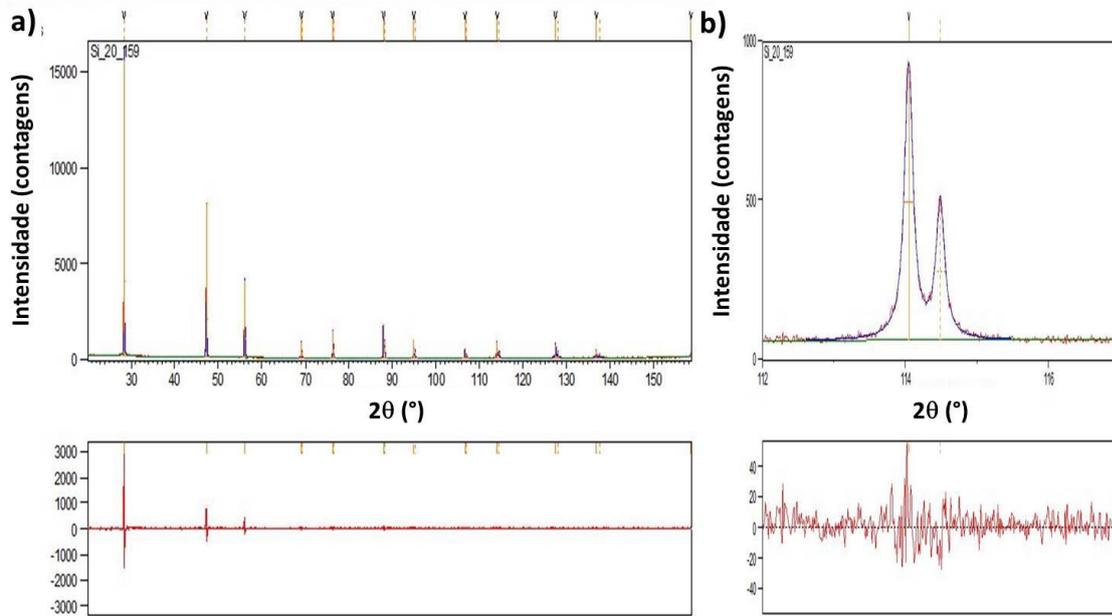


Figura 3.5 a) Difratoograma obtido para o padrão de Si com ajuste pelo método de *Le Bail* sobreposto e respectivo gráfico da diferença (gráfico inferior), e b) Detalhe do pico em $2\theta = 114,0469^\circ$ com respectivo gráfico da diferença.

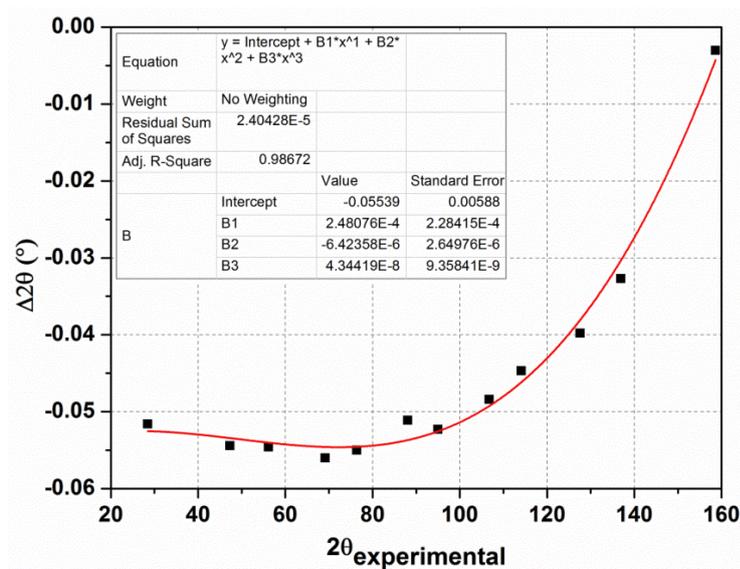


Figura 3.6 Curva de correção para subtração dos erros sistemáticos obtido utilizando o padrão de Si.

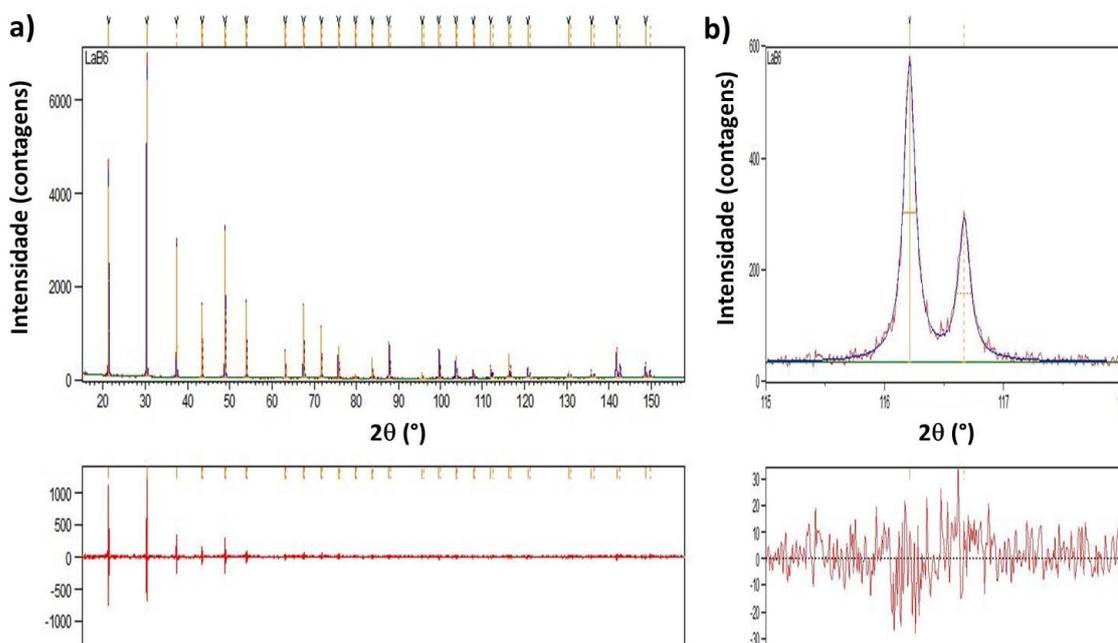


Figura 3.7 a) Difratoograma obtido para o LaB_6 com ajuste pelo método de *Le Bail* sobreposto e respectivo gráfico da diferença (gráfico inferior), e b) Detalhe do pico em $2\theta = 116,2105(7)^\circ$ com respectivo gráfico da diferença.

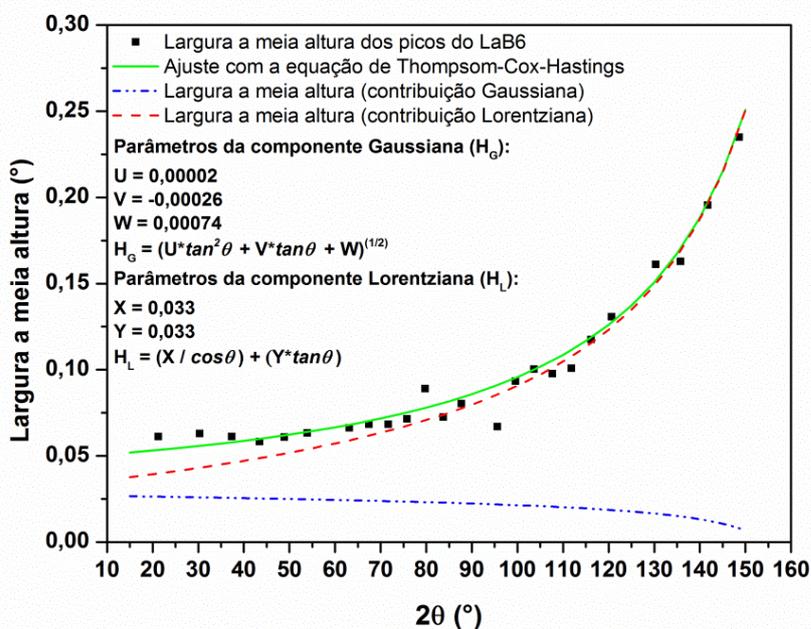


Figura 3.8 Curva de Resolução do Difratoômetro (CRD) obtido por meio de ajuste dos picos da amostra de LaB_6 pelo método de *Le Bail*, mostrando os valores obtidos para os parâmetros da equação the Thompson-Cox-Hasting.

Para fins de identificação de fase os difratogramas das amostras foram previamente tratados de acordo com os procedimentos recomendados nas referências [81,82,84,85]. Basicamente, se procedeu com a subtração *background*²¹ e da contribuição referente à radiação $K\alpha_2$ no programa X'Pert *HighScore Plus versão 3.0* e posterior normalização para uma intensidade máxima igual 1000 no programa *QualX2* [86].

Para fins de comparação, difratogramas das fases possíveis de acordo com a literatura [40,57,59] foram calculados a partir de arquivos *.cif*²² oriundos de suas fichas ICSD, utilizando os parâmetros de coleta (passo e extensão) e de resolução, obtido por meio do ajuste da CRD mostrado na Figura 3.8. Utilizou-se para o cálculo o programa *RIETAN-FP versão 2.82* associado ao programa para visualização, modificação e criação de estruturas cristalinas *VESTA versão 3.8*²³ [87,88].

Informação referente à variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária em função da composição foi obtida por meio de refinamento pelo método *Rietveld* de todas as composições sintetizadas utilizando o programa *BGMN Profex 3.10* [89]. Para isto, foram utilizadas como estruturas cristalinas de referência, as fases previamente identificadas e os difratogramas originais, isto é, sem nenhum tipo de tratamento.

Visando aumentar a precisão dos valores de parâmetro de rede obtidos no refinamento, o parâmetro *ponto zero (zero-point)*, normalmente refinado juntamente com os demais parâmetros, foi determinado previamente usando os procedimentos descritos por O'Connor *et al* em [90,91] e mantido fixo durante o refinamento. Detalhes deste procedimento estão descritos no apêndice A.

Para a análise da qualidade do refinamento se procurou seguir as diretrizes propostas por Toby [92] que se baseiam numa análise visual cuidadosa dos difratogramas experimental e calculado após o refinamento, garantido que o modelo estrutural utilizado no refinamento é quimicamente

²¹ Termo em inglês geralmente utilizado cuja tradução para o português se aproxima de *linha de base*.

²² O nome da extensão é um acrônimo em inglês para *Crystallographic Information File*.

²³ O nome do VESTA é um acrônimo em inglês de *Visualization for Electronic and Structural Analysis*.

plausível e que parâmetros de controle como, por exemplo, o χ^2 forneceram valores coerentes.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Para espectroscopia Raman o procedimento de preparação das amostras consistiu no lixamento sucessivo de uma das faces das pastilhas com lixas de granulometrias 220, 320, 400, 600, 800 e 1200, a fim de se obter uma superfície o suficientemente plana, de modo a diminuir a intensidade da reflexão difusa do feixe de *LASER incidente*.

Os espectros de espalhamento Raman foram coletado em um microscópio *WiTec alpha300 Confocal Raman Imaging* utilizando um feixe *Laser* de 532 nm de comprimento de onda. O feixe foi focado sobre uma pequena área da superfície da amostra por meio de uma lente objetiva de 20x de aumento e o feixe refletido specularmente, coletado por meio de uma fibra óptica e guiado até um espectrômetro *UHTS 300* operando com uma grade de 1800 g/mm a 500 nm e contendo uma câmera CCD *ANDOR iDUS DV401-BU2* resfriada termoeletricamente a -65 °C. Cada espectro foi coletado durante aproximadamente 15 s, sendo este tempo dividido em 30 acumulações com 0,5 s de integração cada.

O tratamento dos espectros consistiu basicamente na normalização dos valores de intensidade para um valor máximo igual a 1000 e também na conversão do eixo das abcissas (espalhamento Raman) de comprimento de onda para número de onda para fins de comparação com a literatura.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

3.2.4.1 Detalhamento do experimento

As amostras foram analisadas tanto na forma de superfície polida, quanto fraturada e, em ambos os casos, sem qualquer ataque da superfície.

Para as amostras fraturadas, o procedimento de preparação consistiu na fratura previa das pastilhas, posterior fixação destas num porta amostra de alumínio, aterramento utilizando tinta de prata coloidal e fita adesiva de cobre e por fim, recobrimento com uma camada fina de ouro²⁴.

Já para as amostras polidas, o procedimento de preparação consistiu na fratura previa das pastilhas, posterior embutimento em resina acrílica, seguido de lixamento sucessivos com as granulometrias 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e posterior polimento com pasta de diamante de granulometrias 6 μm , 3 μm e 1 μm . Por fim, fez-se um polimento final utilizando sílica coloidal de granulometria 0,05 μm .

Embora o recobrimento com uma fina camada de ouro ou carbono seja um procedimento comum na análise de materiais cerâmicos em MEV de modo a se evitar o carregamento eletrônico na superfície da amostra, neste trabalho, optou-se por não se recobrir as amostras polidas. Razão para isto foi o fato de não se ter observado carregamento durante a aquisição das imagens, salvo um pequeno carregamento nas duas composições sem ítrio (BC e BCZn). Não obstante, considerando o fato de que o Y e o Au têm emissões de raios X em energias muito próximas ($L\alpha_Y = 1,922 \text{ keV}$ e $M\alpha_{Au} = 2,120 \text{ keV}$), o uso de recobrimento causaria a obtenção de valores falsos de intensidade para o pico $L\alpha_Y$ devido à sobreposição parcial destes uma vez que, um pico em um espectro de EDS é na verdade uma distribuição de energias em torno de um valor central.

As imagens de MEV foram coletadas em um *JEOL JSM-7000F* com filamento do tipo FEG²⁵ tanto no modo de elétrons secundários (SE)²⁶ quanto no modo de elétrons retroespalhados (BSE)²⁷ em diversas ampliações e com uma tensão de trabalho de 15 kV. Procurou-se manter a distância focal da imagem e a distância real de trabalho a valores próximos ou iguais a 10 mm de modo a se aumentar a confiabilidade na posterior comparação entre imagens, principalmente no que diz respeito a tamanho de grão e comparação entre os

²⁴ Para algumas composições, também foi feita análise da superfície de fratura sem o recobrimento com ouro da superfície.

²⁵ Acrônimo em inglês para *Field Emission Gun*.

²⁶ Acrônimo em inglês para *Secondary Electrons*.

²⁷ Acrônimo em inglês para *Backscattered Electrons*.

espectros de EDS.

3.2.4.2 Determinação do tamanho de grão

A determinação do tamanho de grão foi feita com base na norma *ASTM E112-13* utilizando o procedimento de interceptação linear de *Heyn* [93].

Foram traçadas duas linhas na vertical, duas na horizontal e duas na diagonal de cada imagem e o número de grão interceptado por cada linha foi contado. Em seguida, dividiu-se o valor do comprimento de cada linha pelo respectivo número de grãos interceptados (L_i / N_i). O tamanho médio de grão foi tido como sendo a média entre as razões (L_i / N_i) e a incerteza como sendo o desvio padrão em relação ao valor médio. A Figura 3.9 ilustra o procedimento de medição utilizado, tendo como exemplo a amostra BCY11.

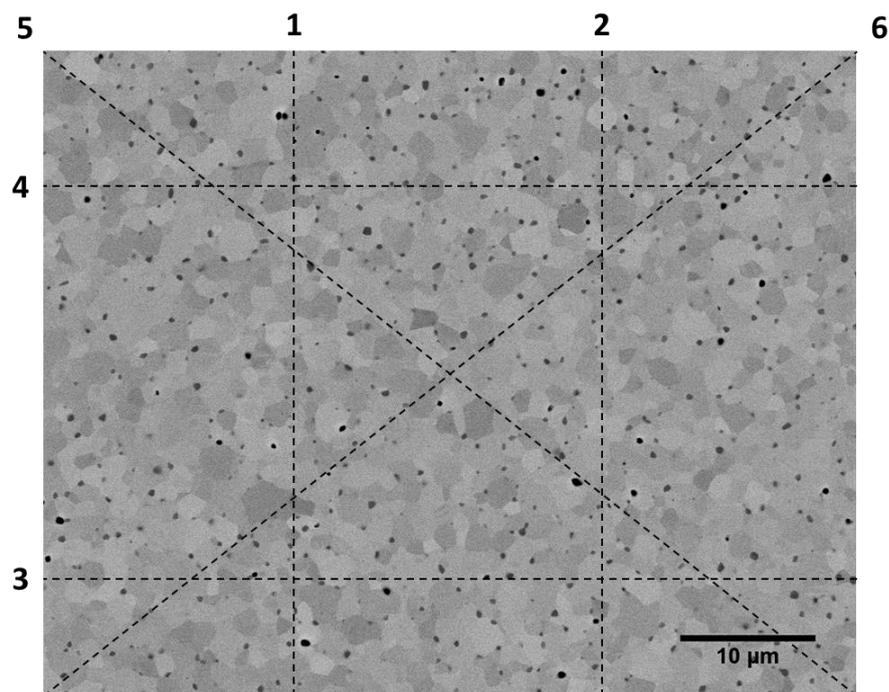


Figura 3.9 Exemplo do procedimento utilizado para determinação do tamanho médio de grãoda amostra BCY11 usando a técnica da interceptação linear de *Heyn* [93].

3.2.4.3 Quantificação da segunda fase

Para quantificação da área ocupada pela segunda fase se realizou um procedimento de tratamento digital das micrografias no programa *Fiji/ImageJ*. Este procedimento consistiu basicamente de 6 etapas, sendo elas:

- Calibração da escala das micrografias (Figura 3.10 (a));
- Desenho manual de uma linha branca na região de fronteira entre a fase secundária e a matriz (Figura 3.10 b));
- Saturação do contraste da imagem, deixando ela totalmente preta, exceto os contornos brancos desenhados previamente;
- Inversão de cores deixando a imagem branca e os contornos pretos (Figura 3.10 c));
- Transformação da imagem para o sistema binário de cores (preto e branco) e preenchimento interno das regiões contornadas (Figura 3.10 d));
- Determinação pelo programa da área ocupada pelas regiões pretas.

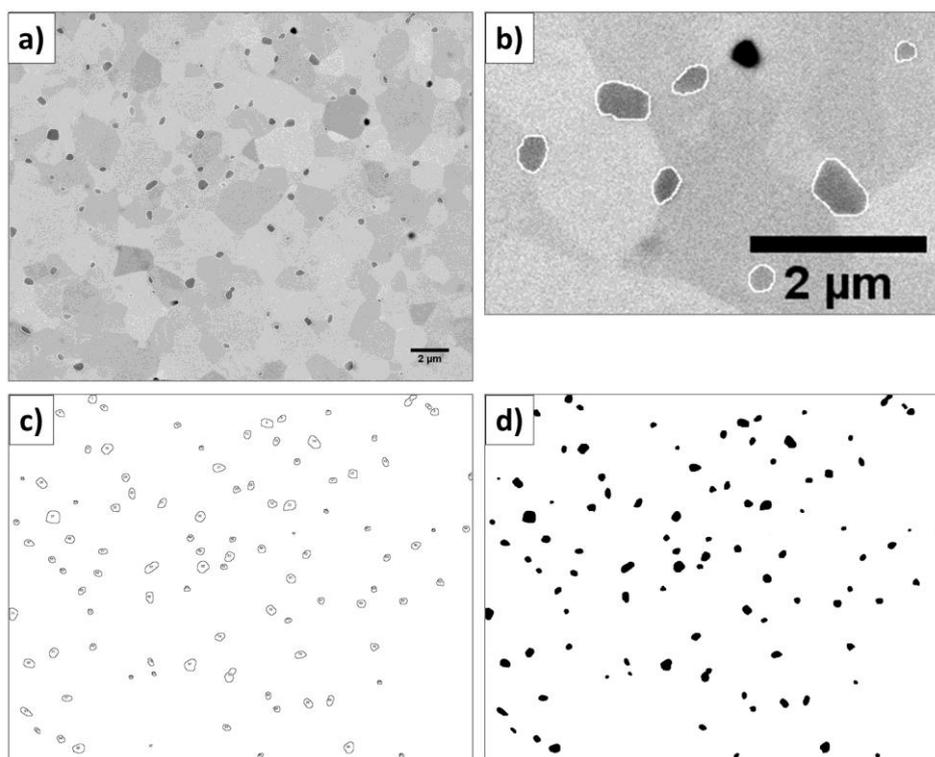


Figura 3.10 Exemplo das etapas de tratamento digital das micrografias de MEV no programa *Fiji/ImageJ*, para determinação da área ocupada pela segunda fase em relação a área total para amostra BCY11, mostrando: a) micrografia no modo BSE com ampliação de 5000x com escala; b) detalhe mostrando contornos brancos desenhados manualmente na região de fronteira entre a fase secundária e a matriz de modo a ressaltar o contraste; c) imagem mostrando apenas o contorno das fases secundárias após o procedimento de saturação do contraste e inversão de cores; e d) imagem obtida após a conversão para sistema binário de cores e preenchimento interno dos contornos.

3.2.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia acoplado a microscopia eletrônica de varredura

A preparação das amostras foi idêntica à descrita no item 3.2.4.

Os espectros de EDS foram coletados nas amostras polidas preparadas para MEV de duas maneiras diferentes. Para análise da composição geral, utilizou-se o modo de varredura de área (*area scan*) na qual foi empregada uma ampliação de 1000x, uma tensão de 15 kV, uma distância focal e de trabalho de 10 mm e um tempo de coleta de 180 s. Utilizou-se para isto, um

microscópio *JEOL JSM-7000F* com detector de EDS *EDAX Sapphire Si(Li)* e programa de controle *EDAX-GENESIS*. Manteve-se durante toda a coleta do espectro o tempo morto (*dead time*) do detector entre 20 e 40% de acordo com as recomendações do fabricante. Tais condições possibilitaram a obtenção de contagens de cerca de 10000 pulsos para o pico mais intenso.

Para análise da composição de fases secundárias ou da matriz, se utilizou o modo ponto (*spot*) no qual o feixe de elétrons é mantido em um único ponto da amostra durante todo o período de coleta. Estes espectros foram coletados em um microscópio *FEI Quanta 600i (Environmental SEM)* com detector de EDS *EDAX "Element" SDD* e programa de controle *EDAX TEAMTM*. Foi utilizado uma ampliação de 1000x, uma tensão de trabalho de 20 kV, uma distância focal e de trabalho de 10 mm e um tempo de coleta de 30s por espectro. Por se tratar de um detector de estado sólido (*Silicon Drift*) sua eficiência na coleta de sinal é varias vezes maior do que a dos detectores do tipo Si(Li) [94,95], de tal modo que, 30 s de coleta foi suficiente para se alcançar contagens para o pico mais intenso do espectro em torno de 5000 pulsos. Para análise da composição da matriz foram coletados ao menos 5 espectros por amostra em diferentes pontos da imagem como mostrado na Figura 3.11.



Figura 3.11 Exemplo de coleta de espectros de EDS no modo ponto para a amostra BCY14. No programa de controle *EDAX TEAM™* os pontos (*spots*) a serem analisados são programados previamente e em seguida, é feita a coleta do espectro de EDS em cada um destes.

Os espectros coletados foram posteriormente tratados e quantificados utilizando o programa *EDAX GENESIS*, usando procedimentos sugeridos no manual do usuário [96]. O tratamento dado a cada espectro consistiu em um ciclo de suavização (*smoothing*) visando um aperfeiçoamento do formato dos picos, seguido de um modelamento cuidadoso e manual do ruído²⁸. Em seguida, foi feita a quantificação apenas dos elementos químicos Ba, Ce e Y utilizando o método com correção Z.A.F (Detalhes do método no apêndice B). A Figura 3.12 mostra exemplo do resultado obtido no processo de quantificação utilizando os procedimentos de coleta e análise descritos acima.

²⁸ Baseado em diversos procedimentos de análise testados ao longo pesquisa, esta etapa, juntamente com a padronização das condições de coleta e utilização de amostras com superfície o mais plana possível, se mostrou crítica para obtenção de resultados reprodutivos.

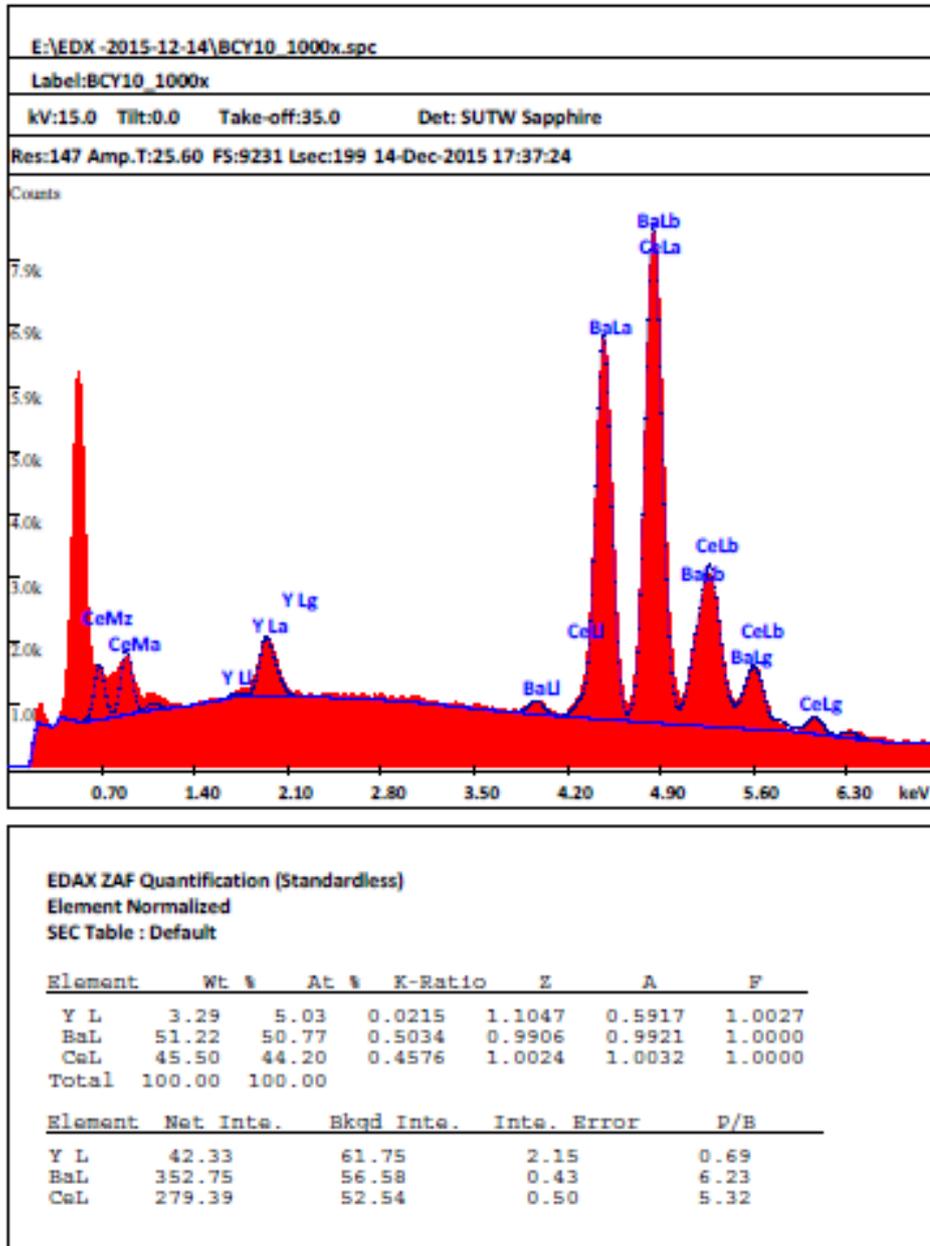


Figura 3.12 Exemplo de resultado obtido no processo de quantificação dos espectros de EDS para amostra BCY10 no modo varredura em área, usando o programa *EDAX GENESIS* e considerando apenas os picos Y_L , Ba_L e Ce_L . Nota-se o modelamento do ruído (*background*).

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão com análise química por espectroscopia de raios X por dispersão em energia e difração de elétrons

3.2.6.1 Preparação das amostras

Duas técnicas foram utilizadas, sendo elas a de polimento iônico e a de feixe iônico focalizado (*focus ion beam - FIB*).

A preparação das amostras pela técnica de polimento iônico consistiu primeiramente na obtenção de uma lâmina do material fina o suficiente ($\approx 30\text{-}60\ \mu\text{m}$ de espessura), a qual foi obtida por meio das seguintes etapas: remoção de um pedaço de material de tamanho adequado da pastilha (diâmetro de aproximadamente 3 mm), lixamento de uma das faces do material com lixa de granulometria 1200 até obter-se uma superfície plana e uniforme, colagem desta face na superfície de um cilindro de resina acrílica utilizando cola termoplástica, lixamento cuidadoso do material até se obter uma lâmina fina nas dimensões descritas acima, remoção do material por meio de aquecimento para amolecimento da cola termoplástica e limpeza da lâmina utilizando acetona. A lâmina obtida foi colada sobre a superfície de uma grade de cobre própria para análise por MET utilizando resina epóxi e após a secagem, levadas para o polimento iônico em uma *GATAN 600A Dual Ion Mill*.

A preparação da amostra utilizando FIB foi feita em um microscópio eletrônico de varredura *FEI HELIOS NANOLAB 600i FIB* e consistiu na retirada de uma lâmina micrométrica (aproximadamente $10 \times 5 \times 0,3\ \mu\text{m}$) da superfície previamente polida da amostra, utilizando um feixe iônico oriundo de uma coluna de Ga para remoção do material ao redor da área escolhida, seguida da soldagem com platina da lâmina retirada em uma lâmina de cobre apropriada para MET.

3.2.6.2 Experimento

As análises de MET com EDS e difração de elétrons (DE) foram feitas

em dois microscópios diferentes.

Para obtenção das micrografias convencional de campo claro e dos padrões de difração de elétrons (PDEs) utilizou-se um microscópio *Phillips CM200 TEM* com cátodo de LaB_6 e tensão máxima de aceleração de 200kV.

Para que fosse possível a extração de informações quantitativas²⁹ a partir dos PDEs fez-se necessário calibrar o microscópio para determinação da constante de câmera (λL)³⁰. Isto foi feito por meio da coleta de PDEs em diferentes valores de constante de câmera de uma amostra padrão para difração de elétrons feita de alumínio evaporado (*619 TN 7/02*) com parâmetro de rede $a = 4,0494 \text{ \AA}$.

Foram coletados PDEs na região das fases secundárias ricas em Y e em Zn, e também na matriz. Para cada situação, foram coletado ao menos três PDEs em diferentes eixos de zona. O ângulo experimental entre cada eixo de zona foi gravado para posterior comparação com o valor teórico.

Já os mapas de composição química por EDS foram coletados em um microscópio *FEI TALOS F200X CTEM/STEM* com filamento do tipo Schottky-FEG³¹ operando a 200 kV com sistema de detectores *Super-X EDS for Spectral Imaging*³². Os mapas químicos por EDS foram coletados com o microscópio no modo transmissão/varredura por um tempo aproximado de 10 a 30 minutos, dependendo da área analisada, usando como interface de controle o programa *Bruker Esprit 2*. Em paralelo, também foram coletadas imagens das áreas analisadas com os seguintes detectores: de campo claro (*Bright Field - BF*), campo escuro (*Dark Field - DF*), e um detector de campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark Field - HAADF*).

²⁹ Por informações quantitativas se entende a obtenção dos valores de espaçamento interplanar d para as diferentes famílias de planos cristalinos.

³⁰ λ é o comprimento de onda do feixe de elétrons incidente. Para uma tensão de aceleração de 200 kV, $\lambda \cong 2,73 \text{ pm}$ (não relativística) ou $\cong 2,53 \text{ pm}$ (relativística).

L é o comprimento de câmera e é definido como a distância entre a amostra e o plano no microscópio onde se forma o padrão de difração de elétrons.

³¹ FEG é um acrônimo em inglês para *Field Emission Gun*.

³² Trata-se de um sistema com quatro detectores de EDS do tipo SSD operando em conjunto, diminuindo o tempo necessário para o mapeamento químico de uma determinada área.

3.2.6.3 Análise dos resultados

A análise dos PDEs foi feita de acordo com os procedimentos sugeridos por Williams e Carter [97]. Considerando que o PDE é uma representação da estrutura na cristalina na rede recíproca, cada ponto no PDE equivale a uma família de planos cristalográficos, de tal modo que, a distância entre dois pontos no PDE equivale à distância interplanar entre estes planos na estrutura. Por ser uma rede recíproca, os pontos mais próximos ao centro do PDE equivalem planos de índice mais baixos como, por exemplo, os planos (110) ou (100), já os pontos mais distantes do centro equivalem aos planos cristalográficos de índice mais altos.

Para cada PDE foram traçadas linhas de comprimento conhecido (R) (medidas em $u.a$)³³, em três diferentes direções, passando sobre um número x de pontos equidistantes. Ao se dividir o valor de R pelo número de espaços entre os pontos de uma determinada direção, se obtém o espaçamento interplanar (d) daquela direção, também medido em $u.a$. Dividindo-se o valor pré-determinado da constante de câmera (em $\text{Å}.u.a$) pelo espaçamento interplanar, se obtém o valor de d em Å . A Figura 3.13 mostra um exemplo de PDE de área selecionada (PDEAS) coletada na matriz da amostra BCY14Zn. No quadro *b*) é mostrado o mesmo PDEAS com as cores invertidas e as três linhas traçadas as famílias de planos. Já na Tabela 3.4 são mostrados os valores de R e ângulo entre as linhas medidos no programa *Fiji/ImageJ*, além dos valores de d , e da razão entre os valores de d ³⁴.

Foi construída uma planilha eletrônica no programa *Excel 2010* para o cálculo de d e respectiva razão entre valores de d para diferentes planos

³³ A unidade deste valor depende de como a medida do comprimento da linha R é feita. Se a distância é medida em um PDE impresso, normalmente se utiliza uma régua para medição e a unidade de R é mm ou $polegadas$. Quando se faz a medida com o auxílio de um programa como, por exemplo, o *ImageJ*, trabalhasse com a unidade *Pixels* ou a unidade de dimensão imagem (mm , cm , $polegadas$, etc). Neste trabalho, os valores de R , foram medidos em $polegadas$, contudo, como a imagem não está sendo mostrada com as dimensões originais, optou-se por usar $u.a$.

³⁴ Devido a limitações da técnica, geralmente os valores absolutos de d obtidos não são tão confiáveis quanto os obtidos por meio de DRX e obtenção das incertezas não é trivial; contudo, considerando que o erro se espalha de maneira igual para qualquer direção no PDE, normalmente se calcula a razão entre os valores de d , que é um valor mais preciso e, portanto, mais confiável para fins de indexação do PDE.

crystalográficos para uma determinada célula unitária proposta. Além do espaçamento interplanar, a planilha foi usada para calcular o ângulo entre dois planos cristalográficos, e a partir de seus índices, usada para determinar a direção do feixe incidente, que é o produto vetorial entre eles e é denominado eixo de zona. O ângulo entre dois eixos de zona também foi calculado para fins de comparação com os valores obtidos experimentalmente. Detalhes desta planilha podem ser vistos no Apêndice C.

Por fim, após a identificação dos três eixos de zona e indexação dos planos cristalográficos em cada PDEs, foram simulados PDEs teóricos para os eixos de zona pré-determinados a partir de uma estrutura cristalina proposta utilizando o programa *JEMS*.

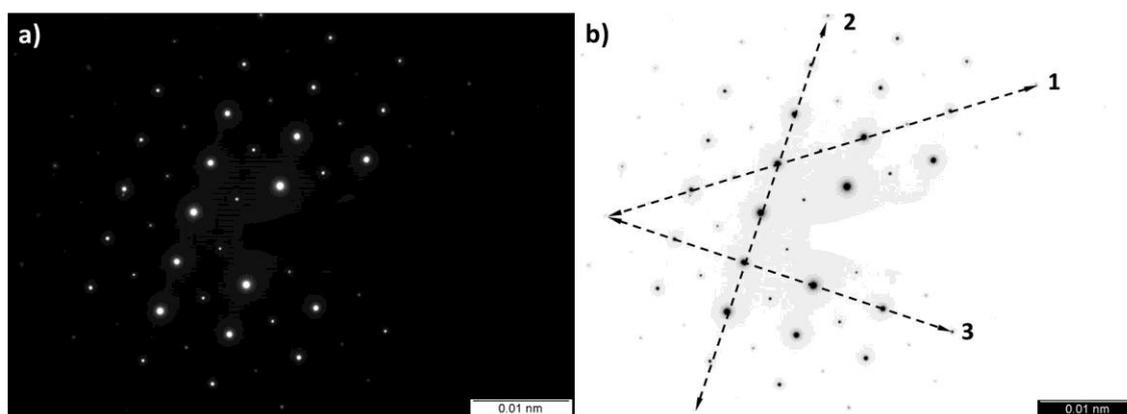


Figura 3.13 Exemplo de padrão de difração de área selecionada coletado no microscópio *Phillips CM200*, mostrando a) padrão original tirado com um comprimento de câmera de 240 mm b) padrão de difração após inversão de cores com linhas de medição 1, 2 e 3.

Tabela 3.4 Valores de R , d , δd , ângulo entre linhas e razão entre os valores de d obtidos a partir do padrão de difração de elétrons da Figura 3.13.

Linha nº	R (u.a)	n° de espaços em cada linha	d (Å)	Linhas	Ângulo (°)	Razão
1	4,439	10	4,88	1 & 2	54,2	1,17
2	4,153	8	4,17	1 & 3	35,5	1,62
3	3,605	5	3,00	2 & 3	90,0	1,39

Com relação à análise dos mapas de EDS obtidos, além da análise visual, foram feitas uma série de análises quantitativas em diversas regiões do mapa. Isto foi possível porque o programa *Bruker Esprit 2* tem a capacidade de guardar as informações químicas obtidas para cada pixel (ou conjunto de pixels) da imagem analisada. Isto possibilita a obtenção de informações quantitativas por meio de escaneamentos em linha ou a quantificação de uma região específica da área previamente mapeada, podendo ser feita em um computador remoto³⁵. Estes procedimentos ficarão mais fáceis de entender durante a discussão dos resultados.

3.2.7 Espectroscopia de impedância

3.2.7.1 Detalhamento do experimento

As medidas foram feitas com as amostras na forma de pastilha com ambas as faces pintadas com eletrodos de prata *Degussa ES29*. Após a secagem dos eletrodos em temperatura ambiente, eles foram fixados na superfície das pastilhas por meio de aquecimento a 750 °C por 12 min. A escolha de eletrodos de prata em detrimento de outros materiais usuais como,

³⁵ Nos programas mais antigos, os mapas de EDS apenas possibilitavam uma interpretação visual da área mapeada e a concentração dos elementos químicos era relacionada a toda a área mapeada. No programa utilizado, a quantificação do mapa ou de regiões do mapa pode ser feita após o término da coleta, já que a informação química obtida para cada pixel é gravada. Isto reduz o tempo de uso do equipamento e possibilita uma análise mais detalhada dos resultados.

por exemplo, os de platina, foi baseada em estudos anteriores relacionados à seleção de materiais para eletrodos para análise por impedância de amostras de cerato de bário feitos por Hosken e Souza [77,98]. Na Figura 3.14 a) são mostradas as pastilhas, já com os eletrodos aderidos a superfície.

A medição da área dos eletrodos, parâmetro importante para determinação da condutividade elétrica da amostra, foi feita digitalmente no programa *FIJI/ImageJ*, consistindo basicamente nos seguintes passos:

- Calibração da imagem utilizando a escala de um paquímetro (Figura 3.14 a));
- Ampliação da região de cada pastilha e posterior medição dos diâmetros (\emptyset) 1 e 2 (Figura 3.14 b));
- Cálculo da área por meio da equação na Figura 3.14 b).

Foi obtido um valor médio de área de $0,240 \text{ cm}^2$ com um desvio padrão de $\pm 0,005 \text{ cm}^2$. Este valor de desvio padrão foi convertido em erro percentual (aproximadamente 2,1%) e tido como sendo a incerteza de cada área nos cálculos de propagação de incertezas. A espessura de cada pastilha foi medida por meio de um micrômetro analógico de capacidade igual de 0 a 25 mm e precisão de 0,01 mm para posterior normalização dos espectros pela razão área / espessura (A/e).

Os espectros de impedância foram obtidos em um *HP 4192 A LF Impedance Analyser*, operando com frequências entre 5 Hz e 13 MHz, em atmosfera ambiente e em atmosfera rica em vapor de água. Para esta última, as amostras foram previamente mantidas em atmosfera rica em vapor de água, a 600°C , por um período de aproximadamente 15 h.

Todos os espectros de impedância foram obtidos durante o resfriamento do forno entre as temperaturas de 500 a 100°C para as medidas feitas em temperatura ambiente e entre 600 e 100°C para as medidas feitas em vapor de água. O controle de temperatura dentro da câmara de tratamento foi feito por meio de um termopar *tipo k* ligado a um controlador de temperatura *Contemp CTM45*.

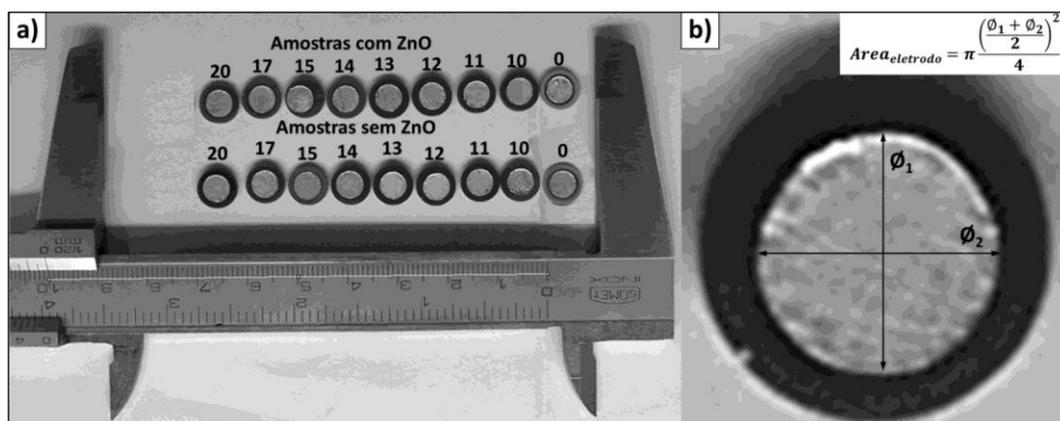


Figura 3.14 Arranjo experimental para determinação da área dos eletrodos. a) todas as composições analisadas onde: o número sobre a pastilha representa a porcentagem atômica de ítrio da composição, a tênue linha clara representa a distância utilizada para calibração da imagem tendo como referência a escala fixa do paquímetro. b) Ampliação da imagem a) na região de uma das pastilhas mostrando o procedimento de medição dos diâmetros (\emptyset) 1 e 2 e a equação utilizada para o cálculo da área do eletrodo.

3.2.7.2 Detalhamento do processo e sistema de hidratação utilizado

A Figura 3.15 ilustra a montagem experimental utilizada para o tratamento de hidratação e posterior coleta dos espectros de impedância.

A água dentro do *Kitassato* foi aquecida e mantida a 80 °C em uma placa de aquecimento e de agitação magnética. Esta temperatura é equivalente a uma pressão parcial de 355,1 mmHg [99] ou aproximadamente 47,416 kPa de acordo com a referência [100]. Um leve fluxo de Argônio foi soprado para dentro da água, facilitando a formação de bolhas na interface água/ar, forçando o vapor de água gerado para dentro do forno de aquecimento por meio de tubulações. Durante todo o tratamento, o forno se manteve estável a uma temperatura de 600 °C, sendo o excesso de vapor de água dentro dele, retirado por meio de tubulação ligada a outro *Kitassato* contendo água a temperatura ambiente.

Ainda na Figura 3.15 é possível observar uma ilustração contendo um detalhamento do porta amostras utilizado, no qual fios de platina mantêm o contato entre o eletrodo pintado na superfície das pastilhas (parte inferior) e os

conectores para os cabos de conexão do impedancímetro (parte superior), sendo guiados para fora do forno dentro de tubos de Al_2O_3 , de modo a se manter a câmara de tratamento isolada do exterior. Durante as medições os fio de platina se mantinha em contato com o eletrodo por meio de uma pressão leve exercida por um sistema de molas.

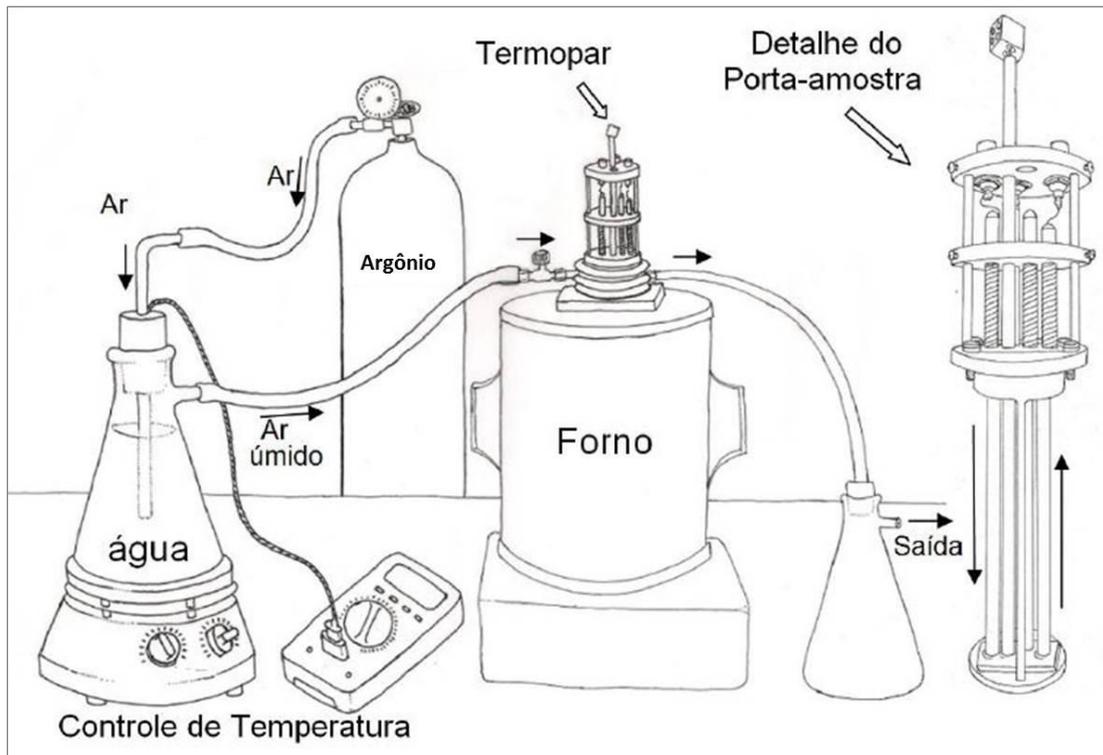


Figura 3.15 Arranjo experimental utilizado para o tratamento térmico das amostras sob atmosfera de vapor de água e para posterior coleta dos espectros de impedância. Adaptado das referências [15,77].

3.2.7.3 Análise dos resultados

Os espectros obtidos em várias temperaturas foram analisados no programa *Zview versão 2*, no qual foram feitos ajustes destes por meio de equações descrevendo circuitos equivalentes. Para maioria das situações usou-se o circuito equivalente mostrado na Figura 4.46 que descreve dois semicírculos associados em série, sendo o primeiro referente às contribuições do grão e o segundo referente às contribuições do contorno de grão para o

espectro de impedância segundo Barsoukov e Macdonald [101]. Os elementos R_1 e R_2 representam resistores que descrevem as resistências do grão e do contorno de grão respectivamente, enquanto que os elementos CPE1 e CPE2, ou elementos de fase constante³⁶, descrevem suas capacitâncias. Em geral, este tipo de circuito foi usado para os espectros obtidos entre 100 e 250 °C, dependendo da amostra. Para espectros obtidos em temperaturas mais elevadas, o semicírculo referente à contribuição do grão não pôde ser ajustado.

O processo de ajuste dos espectros utilizando o circuito equivalente citado acima levou a obtenção de valores para os parâmetros R_i e δR_i para descrição dos resistores e dos parâmetros T_i , δT_i em (S), P_i e δP_i para descrição dos CPE's. Na Figura 3.16 é mostrado além do circuito utilizado para o ajuste, um exemplo de espectro obtido para amostra BCY10 sob atmosfera de vapor de água a 120 °C.

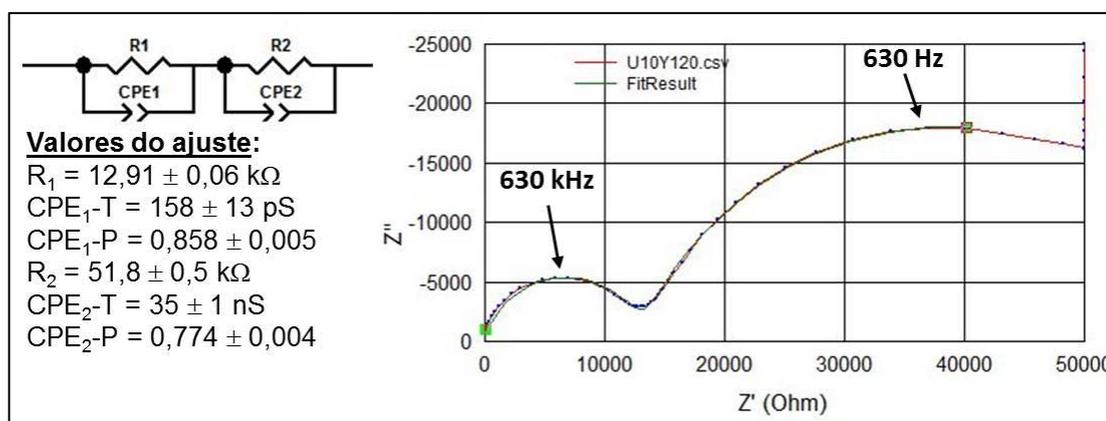


Figura 3.16 Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de impedância considerando as contribuições de grão e contorno de grão e exemplo dos valores de ajuste obtido para o espectro da amostra BCY10, sob atmosfera de vapor de água a 120 °C.

Os valores de R_i e δR_i foram utilizados para o cálculo da condutividade do grão ($\sigma_{\text{grão}}$) e do contorno (σ_{contorno}) por meio da equação (3.6) e de suas

³⁶ CPE é um acrônimo em inglês para Constant Phase Element. Um CPE é uma modificação de um capacitor ideal que visam compensar heterogeneidades no sistema, como por exemplo, uma superfície grosseira ou porosa.

respectivas incertezas por meio da equação (3.7):

$$\sigma = \frac{e}{RA} \quad (3.6)$$

$$\delta\sigma = \sigma \left(\sqrt{\left(\frac{\delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\delta R}{R}\right)^2} \right) \quad (3.7)$$

A condutividade total σ_{total} foi considerada como sendo a soma das condutividades do grão e do contorno e sua incerteza como sendo a soma das incertezas.

Utilizando-se os valores de T_i e P_i , calculou-se também as capacitâncias (C) do grão e do contorno bem como suas incerteza por meio das equações (3.8) e (3.9):

$$C = \frac{(RT)^{\frac{1}{P}}}{R} \quad (3.8)$$

$$\delta C = \sqrt{\left(\frac{(RT)^{\frac{1}{P}}}{PRT}\right)^2 \delta T^2 + \left(-\frac{(P-1)(RT)^{\frac{1}{P}}}{RP^2}\right)^2 \delta R^2 + \left(-\frac{(RT)^{\frac{1}{P}} \ln(RT)}{RP^2}\right)^2 \delta P^2} \quad (3.9)$$

Os valores de capacitância foram utilizados para o cálculo da condutividade específica ($\sigma_{\text{esp.}}$) do contorno de grão e também para estimativa da espessura do contorno de grão elétrico ($d_{\text{cont.}}$) e da fração volumétrica do contorno de grão ($\chi_{\text{cont.}}$) por meio das equações (3.10), (3.11) e (3.12) e de suas respectivas incertezas por meio das equações (3.13), (3.14) e (3.15):

$$\sigma_{\text{esp.}} = \frac{e}{A} \frac{1}{R_{\text{cont.}}} \frac{C_{\text{grão}}}{C_{\text{cont.}}} \quad (3.10)$$

$$d_{cont.} = \frac{C_{gr\tilde{a}o}}{C_{cont.}} \varnothing_{gr\tilde{a}o} \quad (3.11)$$

$$\chi_{cont.} = 3 \frac{C_{gr\tilde{a}o}}{C_{cont.}} \quad (3.12)$$

$$\delta\sigma_{esp.} = \sigma_{esp.} \left(\sqrt{\left(\frac{\delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\delta R_{cont.}}{R_{cont.}}\right)^2 + \left(\frac{\delta C_{gr\tilde{a}o}}{C_{gr\tilde{a}o}}\right)^2 + \left(\frac{\delta C_{cont.}}{C_{cont.}}\right)^2} \right) \quad (3.13)$$

$$\delta d_{cont.} = d_{cont.} \left(\sqrt{\left(\frac{\delta C_{gr\tilde{a}o}}{C_{gr\tilde{a}o}}\right)^2 + \left(\frac{\delta C_{cont.}}{C_{cont.}}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varnothing_{gr\tilde{a}o}}{\varnothing_{gr\tilde{a}o}}\right)^2} \right) \quad (3.14)$$

$$\delta\chi_{cont.} = \chi_{cont.} \left(\sqrt{\left(\frac{\delta C_{gr\tilde{a}o}}{C_{gr\tilde{a}o}}\right)^2 + \left(\frac{\delta C_{cont.}}{C_{cont.}}\right)^2} \right) \quad (3.15)$$

Com base nos valores de σ obtido para grão, contorno e total, foram construídos gráficos da condutividade em função da temperatura (T) baseados na equação (3.16), conhecida como equação de Arrhenius:

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(A) \quad (3.16)$$

Onde k foi substituído pelo produto σT , E_a é a energia de ativação para condução, R é a constante universal dos gases, T a temperatura em K, e A o ponto de interceptação no eixo das ordenadas.

Foi feito um ajuste por regressão linear em cada um dos gráficos para obtenção do coeficiente angular da reta (α), ponto de interceptação no eixo das ordenadas e suas respectivas incertezas. Com base no valor do coeficiente angular, foi calculada a energia de ativação por meio da equação (3.17):

$$E_a = -\alpha RB \quad (3.17)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), e $B = 0,010364$, uma constante de conversão da energia de ativação de KJ/mol para para eV.

4 RESULTADOS E DISSCUSSÃO

Devido a grande quantidade de resultados a serem discutidos, este item está dividido em três partes.

Na primeira delas serão apresentados os resultados de densidade das pastilhas, além de resultados qualitativos de caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman (ER), microestruturais por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de composição química por meio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e de propriedades elétricas por meio de espectroscopia de impedância (EI).

Na segunda parte serão apresentados resultados quantitativos, obtidos das análises de MEV, DRX, EDS e EI, visando estabelecer uma correlação entre a estrutura e microestrutura das diferentes composições e sua condutividade elétrica.

Por fim, na terceira e última parte serão apresentados e discutidos resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), EDS e difração de elétrons, visando uma caracterização estrutural e química de fases secundárias, além de um entendimento sobre o papel do aditivo de sinterização utilizado.

Ao final de cada parte será apresentado um resumo parcial conclusivo.

4.1 Primeira parte

4.1.1 Densidade das amostras

Na Figura 4.1 são apresentados os valores de densidade do corpo e suas respectivas incertezas em função do teor de ítrio para as amostras com e sem ZnO e em comparação com a densidade teórica para cada composição. Nota-se que, os valores obtidos experimentalmente estão próximos dos valores teóricos e em alguns casos, a barra de erro chega a sobrepor o valor teórico, como por exemplo, nas amostras contendo 12 e 14 % atômico de ítrio e sem adição de ZnO. Exceção são as duas composições sem ítrio cuja densidade obtida foi de $6,1 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ (composição BC) e $6,15 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (composição

BCZn), ante o valor teórico de $6,35 \text{ g/cm}^3$, e também a composição contendo 20 % atômico de ítrio com adição de ZnO (BCY20Zn), cujo valor obtido foi de $5,83 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$, sendo o valor teórico de $6,14 \text{ g/cm}^3$.

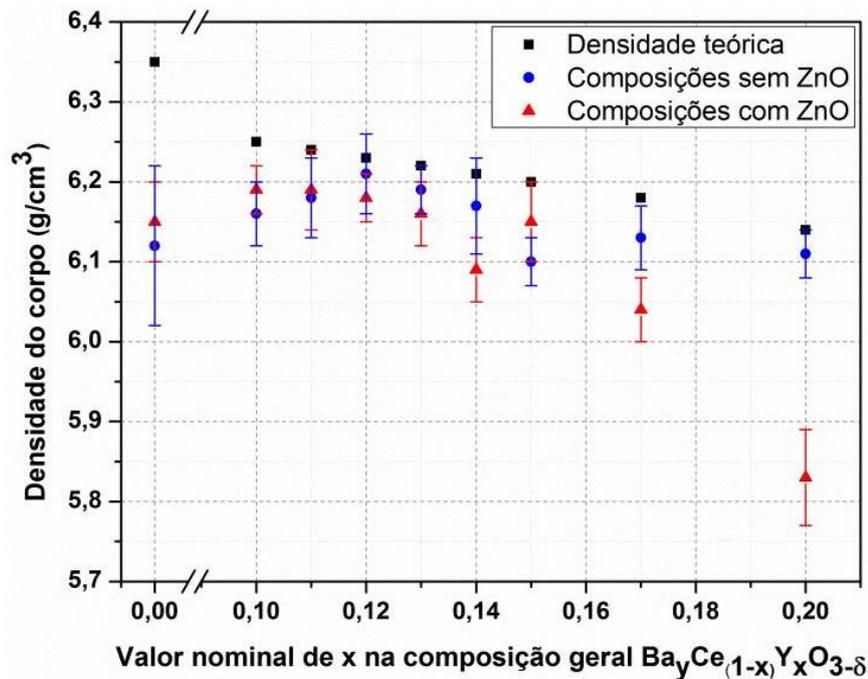


Figura 4.1 Curva da densidade do corpo em função do teor de ítrio para as amostras com e sem adição de ZnO.

Os valores de densidade do corpo apresentados na Figura 4.1 foram convertidos em densidade relativa e reapresentados na Figura 4.2, juntamente com os valores de densidade geométrica relativa das amostras a verde. Observa-se que, no caso das densidades a verde, para as amostras sem ZnO, há uma dispersão aleatória dos valores em torno de um valor médio de aproximadamente 64,1%, enquanto para as composições com ZnO este valor médio é de 63,3%.

Em relação à densidade relativa pós-queima, observa-se que, para as composições sem adição de ZnO, as densidades relativas ficaram acima de 98 % salvo para composição BC cujo valor ficou um pouco abaixo (aproximadamente 96,4 %). Por outro lado, para as composições contendo ZnO, pode-se observar que, densificações acima de 97,5% foram obtidas para todas as composições com teores de ítrio entre 10 e 17% atômico; já para

composição BCZn, um valor de 96,9% foi obtido, enquanto que, a densidade relativa da composição BCY20Zn foi de aproximadamente 95%, sendo este último, o valor mais baixo dentre todas as composições sintetizadas.

Observa-se também que, apenas para as amostras com adição de ZnO, é possível observar uma tendência de queda da densidade com o aumento da concentração de ítrio na composição, especialmente para teores acima de 15% at. Esta tendência é mostrada por meio de uma regressão com polinômio de terceiro grau na Figura 4.2.

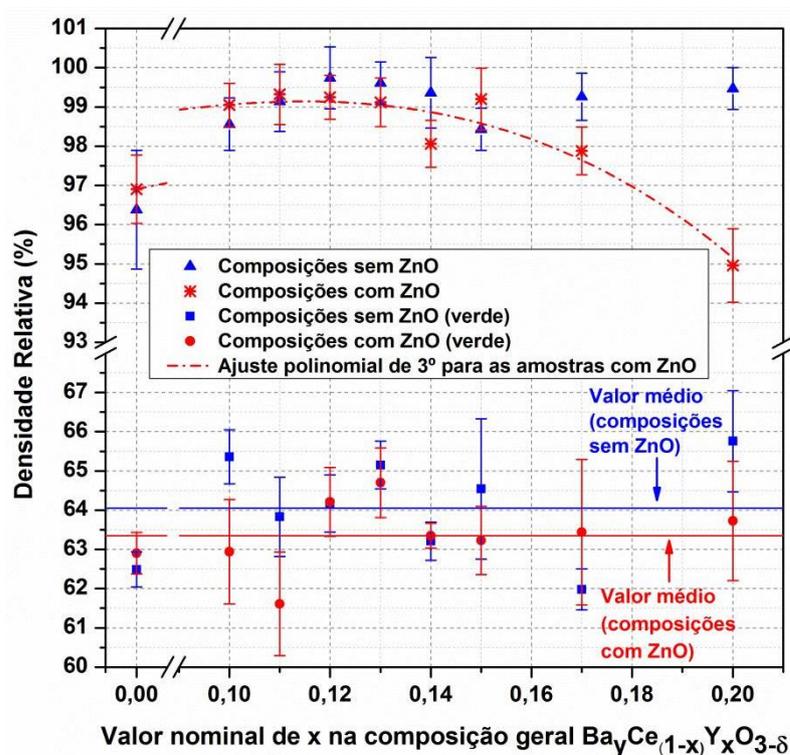


Figura 4.2 Curva da densidade relativa em função do teor de ítrio para as amostras com e sem adição de ZnO nas condições a verde e pós sinterização.

Uma possível explicação para isto é o fato de ter-se utilizado uma única temperatura de sinterização para as amostras sem adição de ZnO (1500 °C) e outra para as amostras com adição de ZnO (1275 °C). Especialmente para o último grupo, a temperatura de sinterização utilizada foi escolhida baseada em trabalhos anteriores feitos pelo grupo, especialmente os realizados por Hosken [77]. Todavia, em sua pesquisa, Hosken estudou apenas os efeitos da adição

de ZnO nas composições de cerato de bário contendo 5 e 10 % at. de ítrio. É possível que, a temperatura ideal de sinterização para obtenção da máxima densificação para composições contendo ZnO e com teores de ítrio acima de 15% at. seja diferente da usada nesta pesquisa. O mesmo raciocínio pode ser estendido para as composições BC e BCZn, cujos valores de densidade relativa ficaram ligeiramente abaixo do valor médio das demais composições.

4.1.2 Difração de raios X

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados todos os difratogramas obtidos experimentalmente, mostrando o intervalo em 2θ entre 20 e 120°. Todas as composições, exceto a BCY20, apresentaram conjunto de reflexões com intensidade acima de 2 % da intensidade máxima próximas a 28,7°, 41°, 50,8°, 59,4°, 67,3°, 74,7°, 81,8°, 88,8°, 96°, 103°, 110,5° e 118,5°. Para amostra BCY20, além das reflexões citadas, é possível ver reflexões extras logo à esquerda dos picos próximo a 81,8°, 67,2° e 41°, e a direita do pico próximo a 59,4°.

Difratogramas obtidos a partir das fichas *ICSD* das possíveis fases para o cerato de bário e cerato de bário dopado com ítrio em temperatura ambiente de acordo a literatura [3,40,57,59,60,63] são mostrados na Figura 4.5.

Ao se fazer uma comparação visual entre os difratogramas teóricos e os experimentais mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4, observa-se que, todas as composições, exceto a BCY20, apresentam um difratograma muito próximo ao das fichas *ICSD* 79001, 72768, 92259, 165826 e 165828. Estas fichas são oriundas de estruturas parecidas, sendo a 79001 e 72768 relativa respectivamente à estrutura ortorrômbica do BaCeO_3 e do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ de grupo espacial *Pm*cn oriunda dos trabalhos de Knight, Bonanos e demais colaboradores [3,40,57,61]; a ficha 92259 referente também a estrutura ortorrômbica do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ de grupo espacial *Pm*cn obtida por Takeuchi e colaboradores [59]; e as fichas 165826 e 165828 oriundas da estrutura ortorrômbica do BaCeO_3 e do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ de grupo espacial *Pn*ma obtida

por Malavasi e colaboradores [60]. De fato, diferenças entre estas fichas são: pequenas variações nos parâmetros de rede e suas incertezas, pequenas variações nas coordenadas dos átomos dentro da célula unitária, diferentes valores de ocupação para o sítio 2 de Oxigênio e diferentes definições para o eixos da célula unitária. Detalhes de cada estrutura podem ser consultados no Anexo A.

Já para composição BCY20, a ficha que mais se assemelha é a 92271, monoclinica, de grupo espacial I2/m. Embora não comum ao cerato de bário sem adição de íon trivalente, esta fase foi identificada primeiramente no ano 2000 por Takeuchi e colaboradores [59], posteriormente, em 2008, por Malavasi e colaboradores [63], e mais recentemente em 2015 por Andersson e colaboradores [102] nas estruturas contendo uma porcentagem relativamente alta ítrio (> 15% atômico). Segundo estes autores, esta fase é resultado de um processo de hidratação da amostra onde as vacâncias de Oxigênio são preenchidas por hidroxilas, levando a uma distorção da rede.

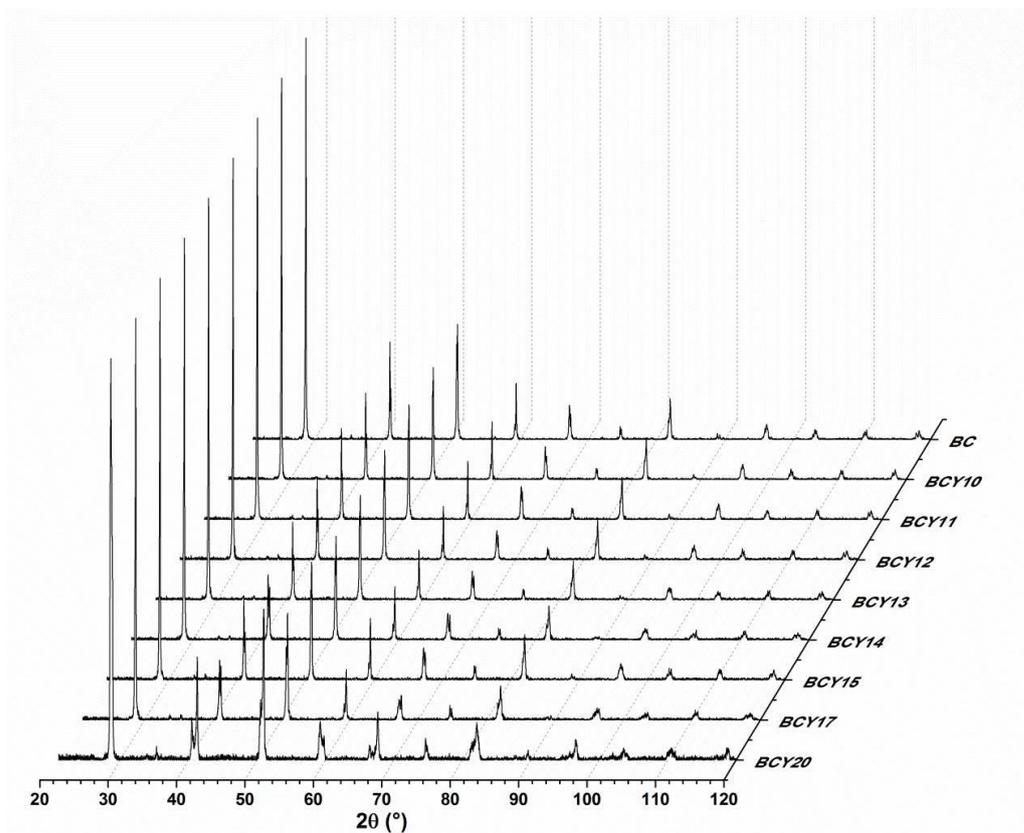


Figura 4.3 Padrões de difração de raios X normalizados pela intensidade máxima de todas as composições sem adição de ZnO.

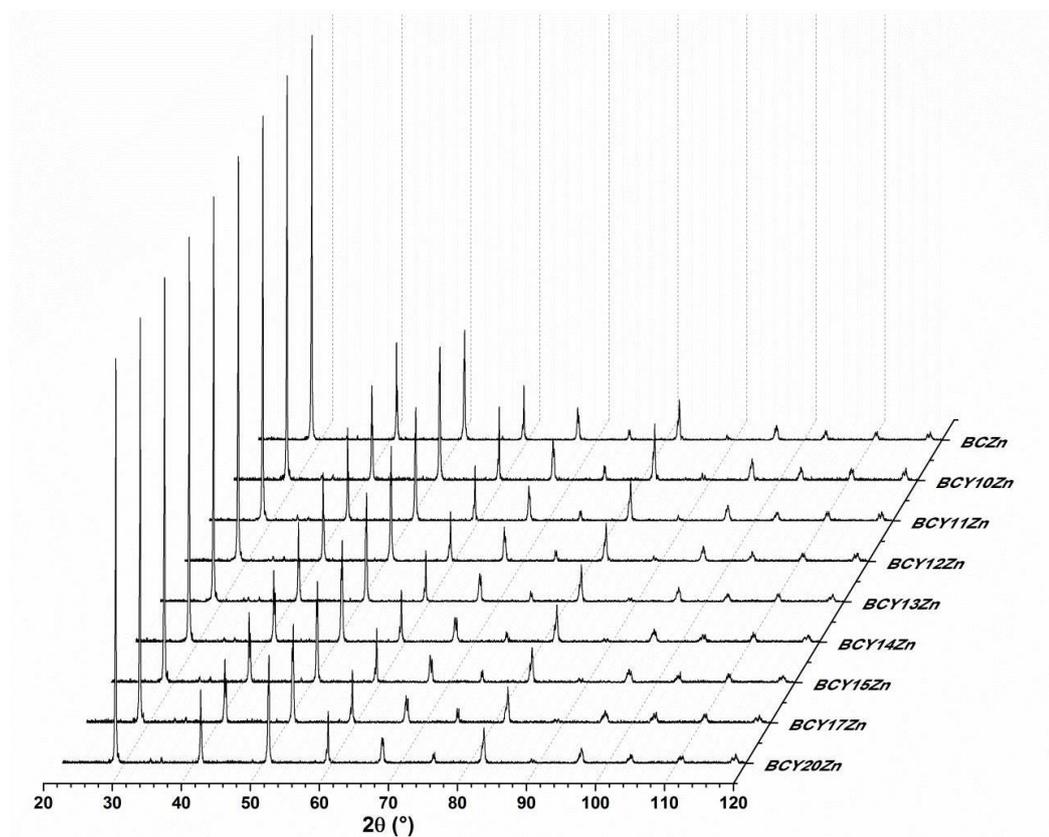


Figura 4.4 Padrões de difração de raios X normalizados pela intensidade máxima de todas as composições com adição de ZnO.

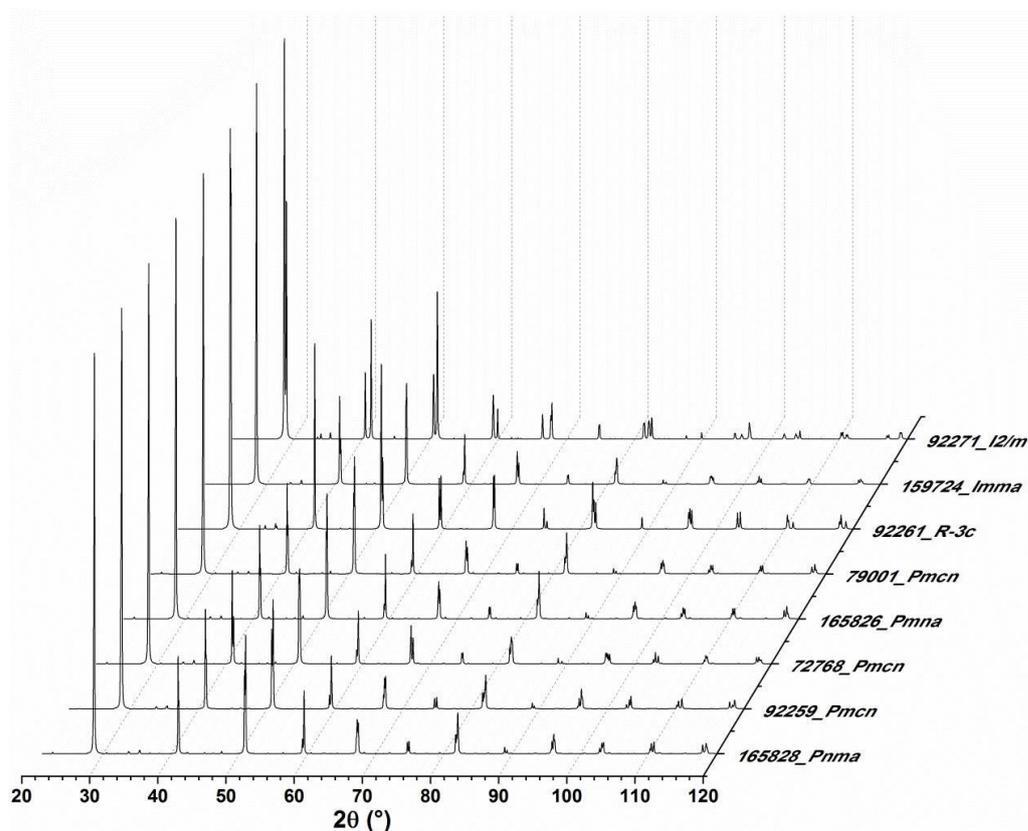


Figura 4.5 Difratoograma das fichas ICSD- 92271 ($BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-70001 ($BaCeO_3$, Ortorrômbica, $Pm\bar{c}n$), ICSD-165826 ($BaCeO_3$, Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pm\bar{c}n$), ICSD-92259 ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pm\bar{c}n$) e ICSD-165828 ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32* utilizando os parâmetros de resolução instrumental determinados para o difratômetro *PANalytical PW3040* usado.

Por se tratar de uma estrutura ortorrômbica onde os parâmetros de rede a e c possuem valores muito próximos, 6,2106 e 6,2363 Å respectivamente, de acordo com a ficha *ICSD 165828*, as reflexões ocorrem em valores de 2θ muito próximos umas das outras, sendo difícil a separação dos picos. Mesmo com a utilização de uma configuração (*setup*) mais precisa do difratômetro para aquisição dos dados, como a utilizada neste trabalho, ainda assim foi difícil a distinção entre alguns picos.

Da Figura 4.6 a Figura 4.33, faz-se uma ampliação na região dos sete

conjuntos de picos mais intensos observados nos difratogramas, comparando-os com os difratogramas obtidos a partir das fichas *ICSD*. Para alguns conjuntos de picos a escala em x , representando 2θ , foi invertida para melhor visualização dos picos. A posição teórica e intensidade esperada para cada reflexão dentro de um conjunto de reflexões pode ser visualizada na Tabela 4.1 para estrutura ortorrômbica *Pnma*³⁷ oriunda da ficha *ICSD 165828*, e na Tabela 4.2 para estrutura monoclinica *I2/m* oriunda da ficha *ICSD 92271*. Estas foram às estruturas utilizadas no refinamento pelo método de *Rietveld*, além da estrutura *Pnma* (*ICSD 165826*) para o refinamento das amostras BC e BCZn.

Para todas as composições, exceto para BCY20, o primeiro conjunto (Figuras 4.6 e 4.7) é referente às reflexões 002, 121 e 200, como mostram os dados da Tabela 4.1. Como elas ocorrem em um valor de $\Delta 2\theta$ menor do que o FWHM mínimo do difratômetro, não foi possível separá-las, aparentando ser um único pico. Este único pico aparente foi utilizado para normalização de todos os difratogramas pela intensidade máxima, motivo pelo qual a intensidade máxima de todas as composições tem o mesmo valor. Também é possível observar que, há uma calda a direita de todos os picos e que é devido à divergência axial do feixe de raios X e é comum nos difratômetros de geometria *Bragg-Brentano*, aumentando à medida que 2θ diminui [103].

Para fins de melhor visualização, são apresentados na Figura 4.9 a) os picos da amostra BCY10 e BCY10Zn em comparação com os da ficha *ICSD 165828*. Considerando que os difratogramas foram previamente corrigidos com relação aos erros sistemáticos, nota-se que, há um pequeno deslocamento na posição de 2θ , entre uma amostra e outra e em relação à posição do padrão. De fato, isto foi observado em todos os picos e para todas as composições indicando pequenas variações nos parâmetros de rede.

No caso da amostra BCY20 é possível notar que, há a princípio três picos não totalmente sobrepostos. De acordo com a Tabela 4.2, são esperadas quatro reflexões para este intervalo de 2θ , sendo que, das quatro, três (200, $12\bar{1}$ e 002) estão em um $\Delta 2\theta$ de aproximadamente $0,056^\circ$, que é a resolução

³⁷ Os índices *hkl* no grupo espacial *Pnma* equivalem a inversão *klh* ao se considerar o sistema (*setting*) *Pmcn*.

aproximada do difratômetro nesta região de 2θ , ou seja, estas três reflexões deveriam ser vistas como um único pico aparente. Ao se fazer uma comparação detalhada desta amostra com o difratograma obtido para ficha *ICSD* 92271 (Figura 4.9 b) observa-se que, há um pico aparente posicionado entre os dois picos aparentes oriundos das quatro reflexões esperadas para fase monoclinica. Este pico aparente tem posição central em aproximadamente $28,75^\circ$ em 2θ e indica a presença de uma segunda fase do tipo *perovskita*.

Pelo fato de que, tanto as fases de simetria ortorrômbica, quanto à de simetria romboédrica possuem reflexões em 2θ muito próximos, é difícil saber ao certo a estrutura desta segunda fase. Takeuchi e colaboradores [59] fizeram o refinamento pelo método de *Rietveld* de uma amostra de composição semelhante considerando a fase secundária como sendo romboédrica *R-3c*, obtendo um resultado satisfatório; já Malavasi e colaboradores [63], após fazerem o refinamento considerando duas opções para esta segunda fase sendo elas, ortorrômbica *Pnma* e romboédrica *R-3c*, chegaram à conclusão que, a primeira opção era a mais provável devido ao menor valor obtido para o parâmetro χ^2 . Para fins de refinamento, utilizou-se a estrutura ortorrômbica *Imma* proposta por Malavasi e colaboradores [63].

O segundo conjunto de reflexões, 202 e 040 para estrutura ortorrômbica *Pnma* e $20\bar{2}$, 040 e 202 para estrutura monoclinica *I2/m* é mostrado em detalhes para as composições sem ZnO na Figura 4.10, para as composições com ZnO na Figura 4.11 e para os difratogramas das fichas *ICSD* na Figura 4.12. Também é feita uma comparação direta por meio de sobreposição, dos picos das amostras BCY10 e BCY10Zn com os picos das ficha *ICSD* 165828 (Figura 4.13 a) e dos picos da amostra BCY20 com os da ficha *ICSD* 92271 (Figura 4.13 b).

É visível uma redução da intensidade relativa destes picos à medida que o teor de ítrio aumenta, tanto para as amostras sem ZnO quanto para as amostras com ZnO, principalmente para o pico mais a esquerda que é referente à reflexão 202. Como se observa na Figura 4.14, o plano (202) intercepta os sítios ocupados por $\text{Ce}^{4+}/\text{Y}^{3+}$ e também, o segundo sítio ocupado por átomos de O^{2-} que, como visto anteriormente, é o sítio preferencial para

formação de vacâncias de oxigênio. Desta forma, é esperada uma alteração na intensidade relativa destes picos à medida que a porcentagem de cátions Ce^{4+} e Y^{3+} ocupando o mesmo sítio muda, e conseqüentemente, a concentração de vacâncias no sítio dois do O.

Para os demais picos (da Figura 4.15 a Figura 4.34), a análise foi feita de maneira semelhante.

Tabela 4.1 Informações referentes a posição teórica e intensidade relativa das reflexões mais intensas na estrutura ortorrômbica Pmna do $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtidas da ficha *ICSD 165828* por meio de cálculo do fator de estrutura utilizando o programa *VESTA versão 3.3.8* e considerando uma radiação incidente $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ de 1,54059 Å.

Posição aproximada do conjunto de picos em 2θ (°)	Posição de cada pico em 2θ (°)	Espaçamento interplanar (Å)	Intensidade relativa (%)	h	k	l	Multiplicidade
28,7	28,6046	3,11813	24,4	0	0	2	2
	28,7078	3,10715	100	1	2	1	8
	28,7255	3,10528	25	2	0	0	2
41	40,9854	2,20030	28,2	2	0	2	4
	41,1103	2,19390	13,9	0	4	0	2
50,8	50,7304	1,79814	22,8	1	2	3	8
	50,8472	1,79428	11	0	4	2	4
	50,8801	1,79319	20,1	3	2	1	8
	50,922	1,79182	11,2	2	4	0	4
59,4	59,2176	1,55907	4,1	0	0	4	2
	59,4478	1,55358	16,7	2	4	2	8
	59,4873	1,55264	4,3	4	0	0	2
67,3	67,1256	1,39332	4,1	2	0	4	4
	67,2423	1,39118	9	3	2	3	8
	67,3144	1,38987	4,2	4	0	2	4
	67,4201	1,38795	9	1	6	1	8
74,7	74,6197	1,27085	3,9	0	4	4	4
	74,8602	1,26737	4,1	4	4	0	4
81,8	81,6772	1,17795	6,1	1	2	5	8
	81,8273	1,17617	5,2	2	4	4	8
	81,9602	1,17460	5,7	1	6	3	8
	82,0031	1,17409	5,3	4	4	2	8
	82,0289	1,17379	4,7	5	2	1	8
	82,0774	1,17322	5,2	3	6	1	8

Tabela 4.2 Informações referentes a posição teórica e intensidade relativa das reflexões mais intensas na estrutura monoclinica I2/m do $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ obtidas da ficha ICSD 92271 por meio de cálculo do fator de estrutura utilizando o programa VESTA versão 3.3.8 e considerando uma radiação incidente Cu $K_{\alpha 1}$ de 1,54059 Å.

Posição aproximada do conjunto de picos em 2θ (°)	Posição de cada pico em 2θ (°)	Espaçamento interplanar (Å)	Intensidade relativa (%)	h	k	l	Multipl. plicidade
28,7	28.58362	3.120371	46.49218	2	0	0	2
	28.61017	3.117536	95.23812	1	2	-1	4
	28.63985	3.114373	49.06945	0	0	2	2
	28.90206	3.086711	100	1	2	1	4
41	40.47659	2.226771	27.85544	2	0	-2	2
	41.32981	2.18275	24.10518	0	4	0	2
	41.33439	2.182519	25.03548	2	0	2	2
50,8	50.46211	1.807064	19.564	3	2	-1	4
	50.53191	1.804731	18.55775	1	2	-3	4
	51.00623	1.789056	18.8837	3	2	1	4
	51.02064	1.788585	19.14489	2	4	0	4
	51.05527	1.787453	19.99651	0	4	2	4
	51.07549	1.786793	18.09695	1	2	3	4
59,4	59.17089	1.560186	6.75452	4	0	0	2
	59.23008	1.558768	13.80008	2	4	-2	4
	59.29625	1.557186	7.63625	0	0	4	2
	59.8816	1.543356	12.84411	2	4	2	4
66,3	66.42605	1.406283	3.19402	4	0	-2	2
	66.46929	1.405473	7.1514	3	2	-3	4
	66.51416	1.404634	3.58139	2	0	-4	2
	67.64615	1.383857	2.90373	4	0	2	2
	67.68247	1.383202	6.2275	1	6	-1	4
	67.73347	1.382285	3.16393	2	0	4	2
	67.83418	1.380478	7.63935	1	6	1	4
	67.8407	1.380361	7.67256	3	2	3	4
74,7	74.72811	1.269279	5.48926	4	4	0	4
	74.83974	1.267662	6.17182	0	4	4	4
81,8	81.28507	1.182638	3.98111	5	2	-1	4
	81.32364	1.182174	3.71814	4	4	-2	4
	81.40535	1.181194	4.10285	2	4	-4	4
	81.44849	1.180677	3.74257	1	2	-5	4
	81.99473	1.174189	4.12996	5	2	1	4
	82.04302	1.17362	4.17468	3	6	-1	4
	82.09739	1.17298	4.04787	1	6	-3	4
	82.15786	1.17227	4.00461	1	2	5	4
	82.45839	1.168758	3.47935	4	4	2	4
	82.46816	1.168644	3.58969	3	6	1	4
	82.52248	1.168013	3.50058	1	6	3	4
	82.53987	1.167811	3.74916	2	4	4	4

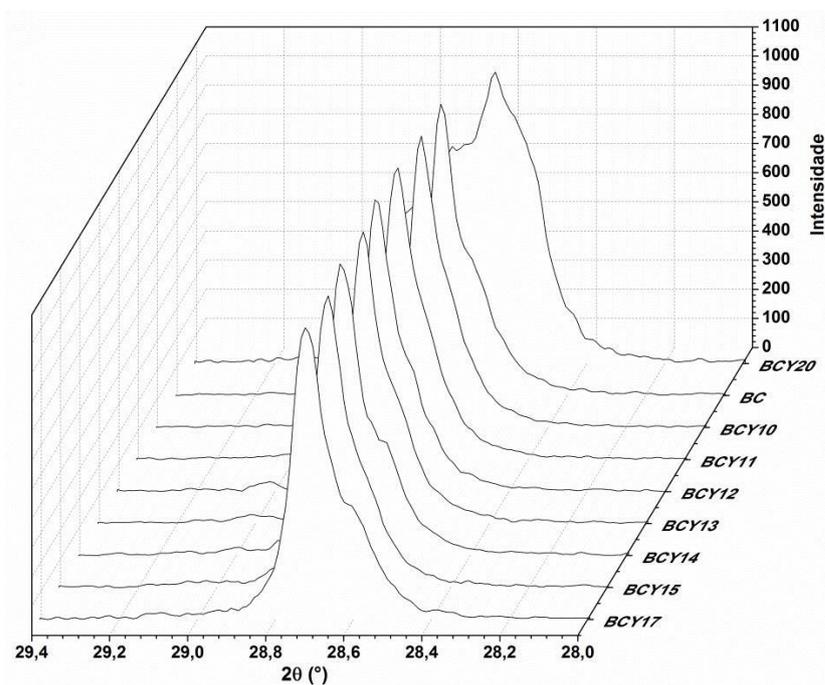


Figura 4.6 Detalhamento dos picos entre $29,4$ e $28,0^\circ$ em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

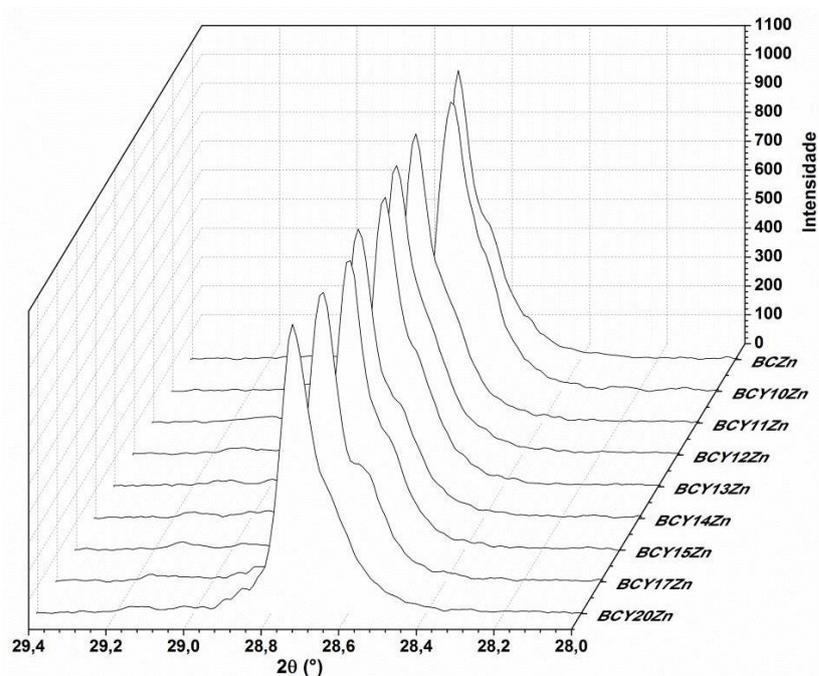


Figura 4.7 Detalhamento dos picos entre $29,4$ e $28,0^\circ$ em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

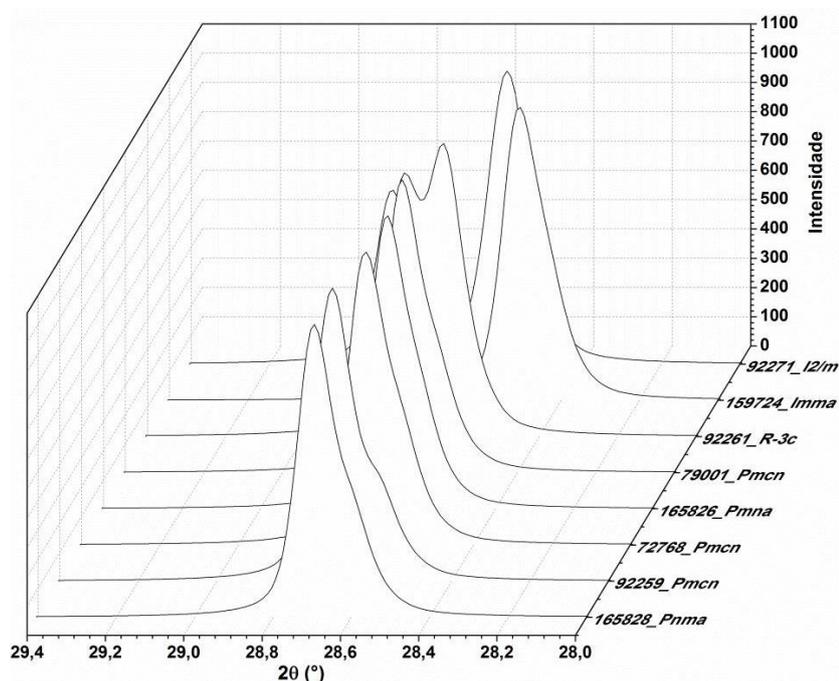


Figura 4.8 Ampliação na região de 2θ entre $29,4$ e $28,0^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-70001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos .cif no programa *Rietan Venus 2.32*.

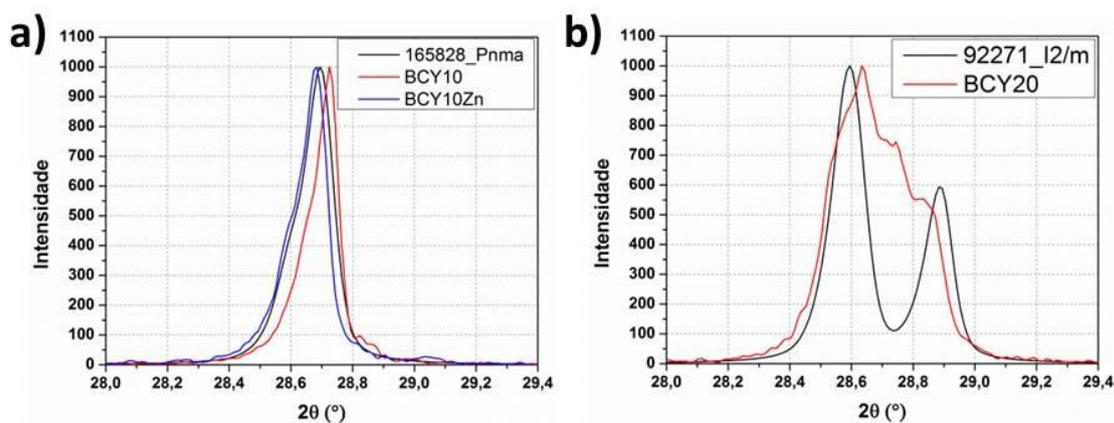


Figura 4.9 Detalhamento dos picos entre $28,0$ e $29,4^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.

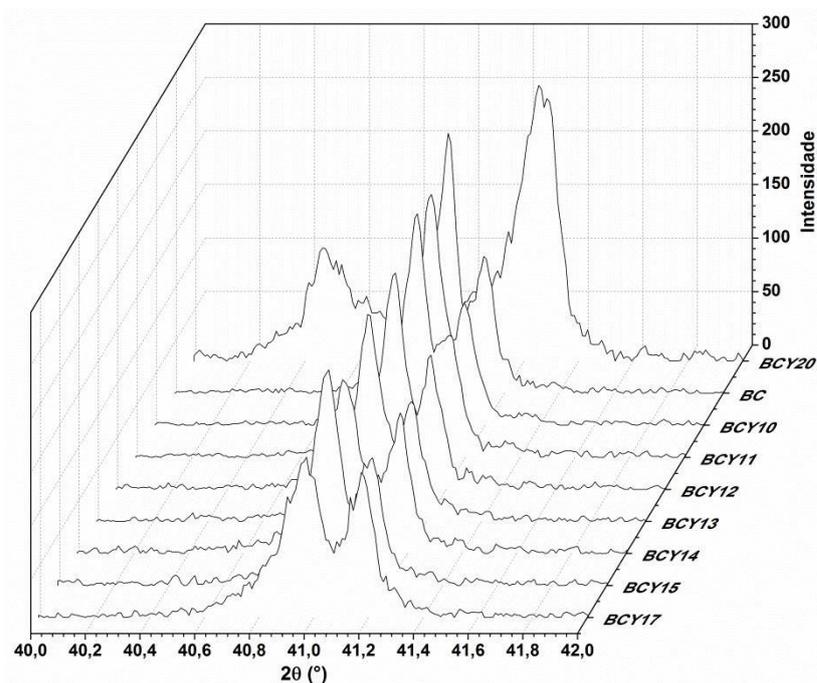


Figura 4.10 Detalhamento dos picos entre 40,0 e 42,0° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

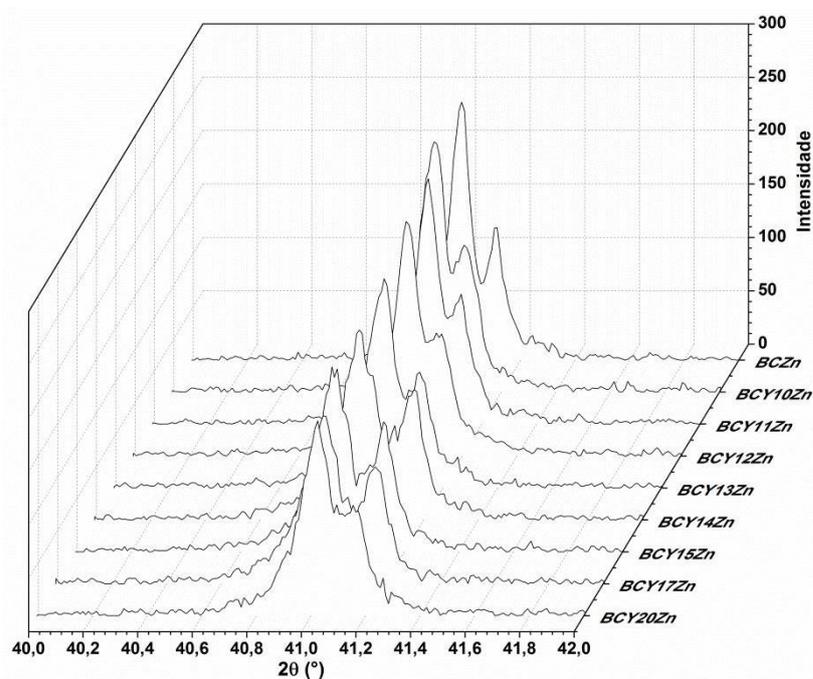


Figura 4.11 Detalhamento dos picos entre 40,0 e 42,0° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

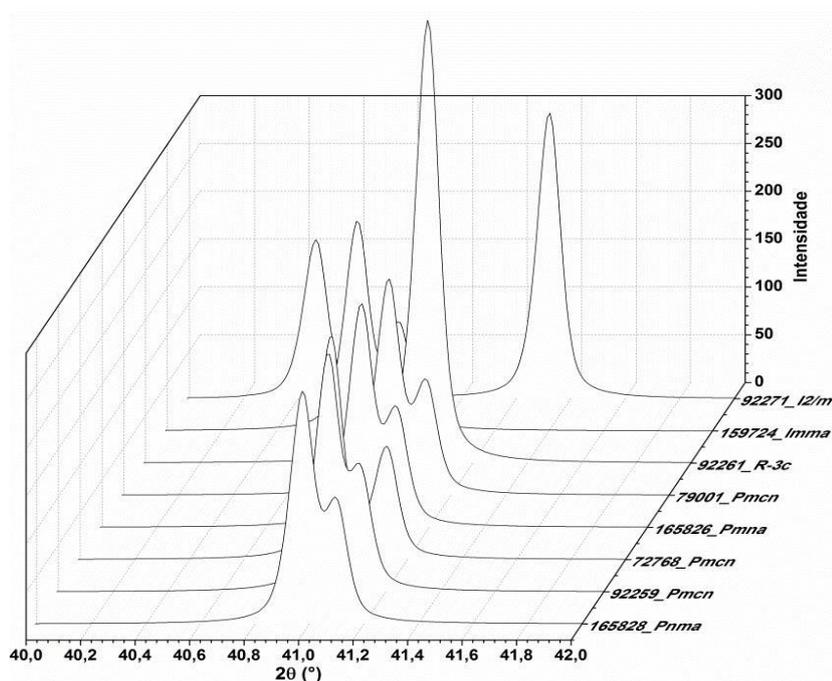


Figura 4.12 Ampliação na região de 2θ entre $40,0$ e $42,0^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-70001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos .cif no programa *Rietan Venus 2.32*.

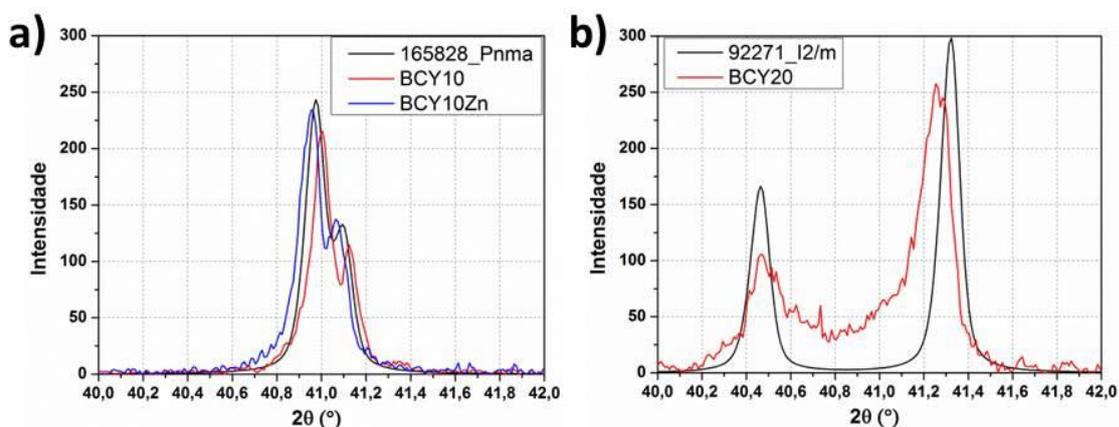


Figura 4.13 Detalhamento dos picos entre $40,0$ e $42,0^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.

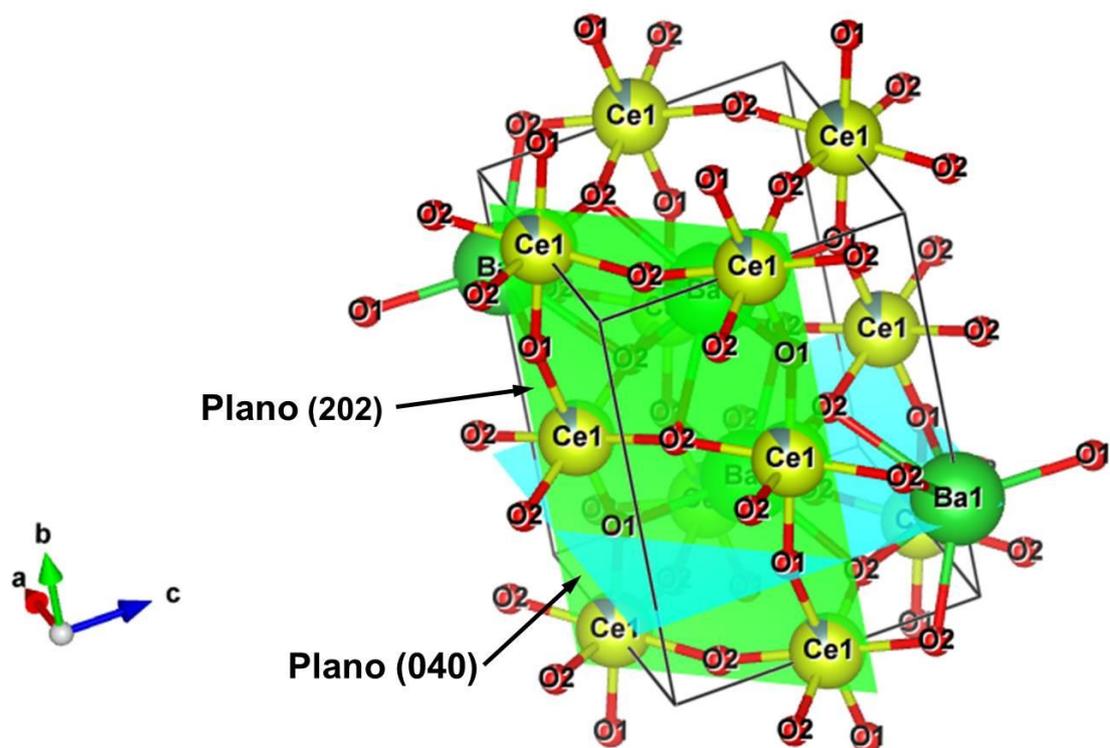


Figura 4.14 Estrutura ortorrômbica $Pnma$ do $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtida da ficha ICSD 165828 mostrando os planos cristalográficos (202) e (040).

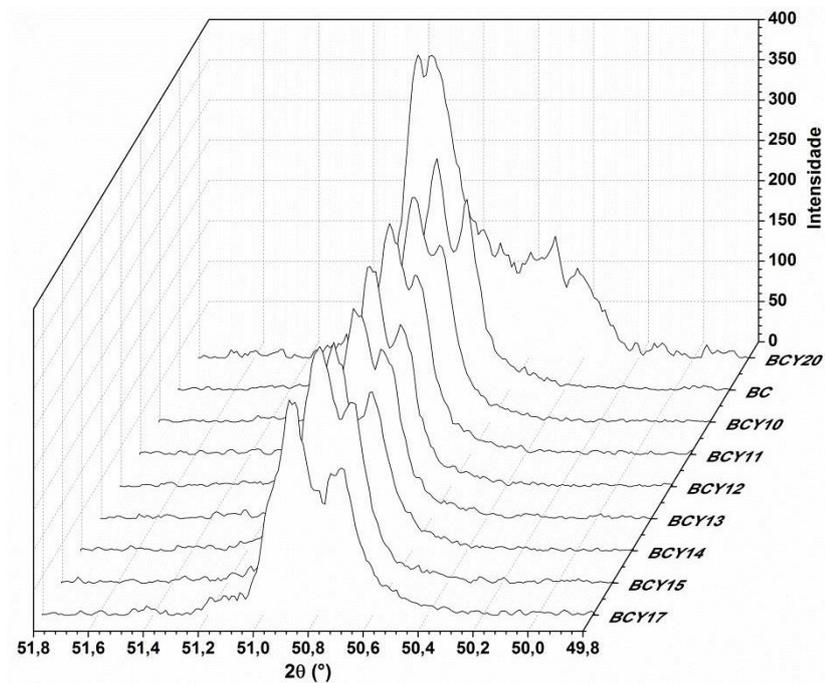


Figura 4.15 Detalhamento dos picos entre 51,8 e 49,8° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

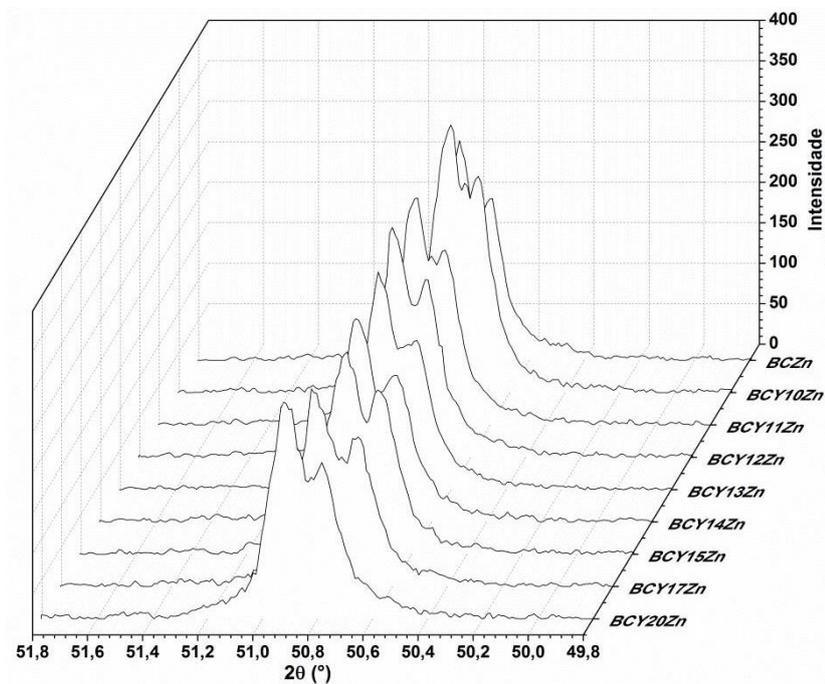


Figura 4.16 Detalhamento dos picos entre 51,8 e 49,8° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

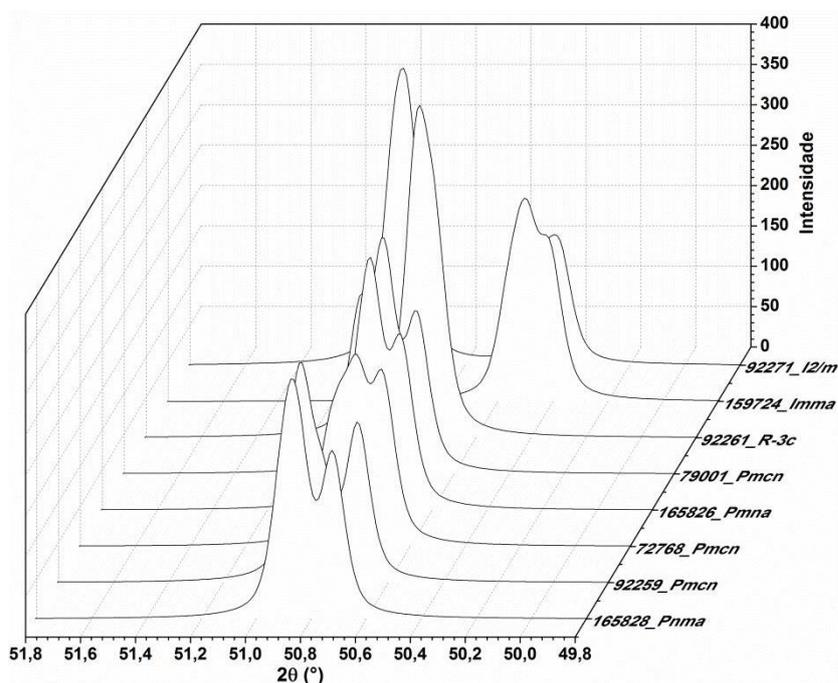


Figura 4.17 Ampliação na região de 2θ entre $51,8$ e $49,8^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-79001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32*.

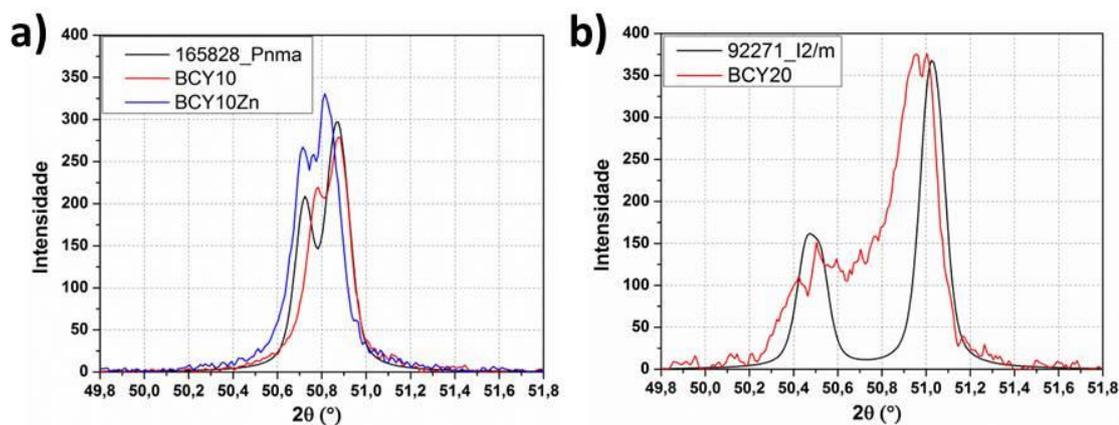


Figura 4.18 Detalhamento dos picos entre $49,8$ e $51,8^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.

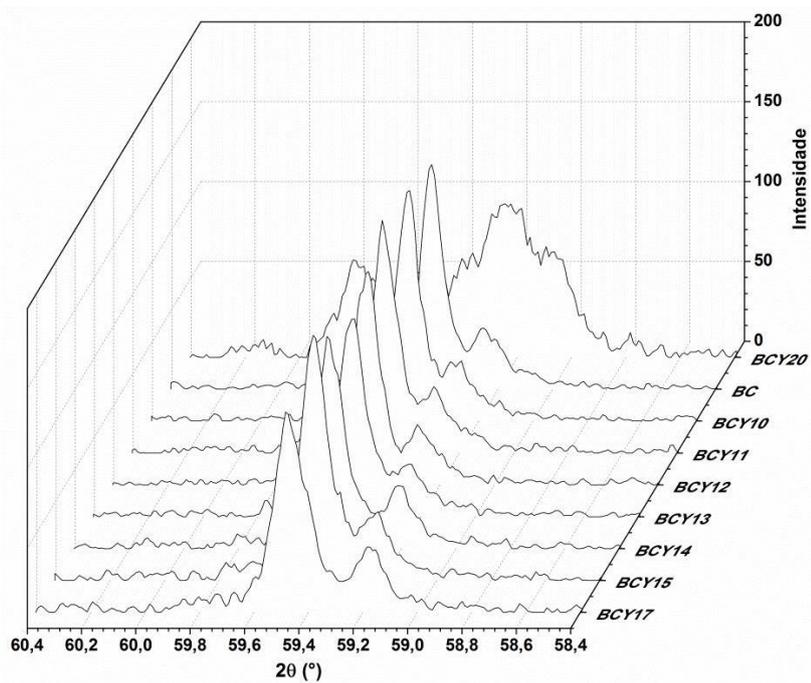


Figura 4.19 Detalhamento dos picos entre 60,4 e 58,4° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

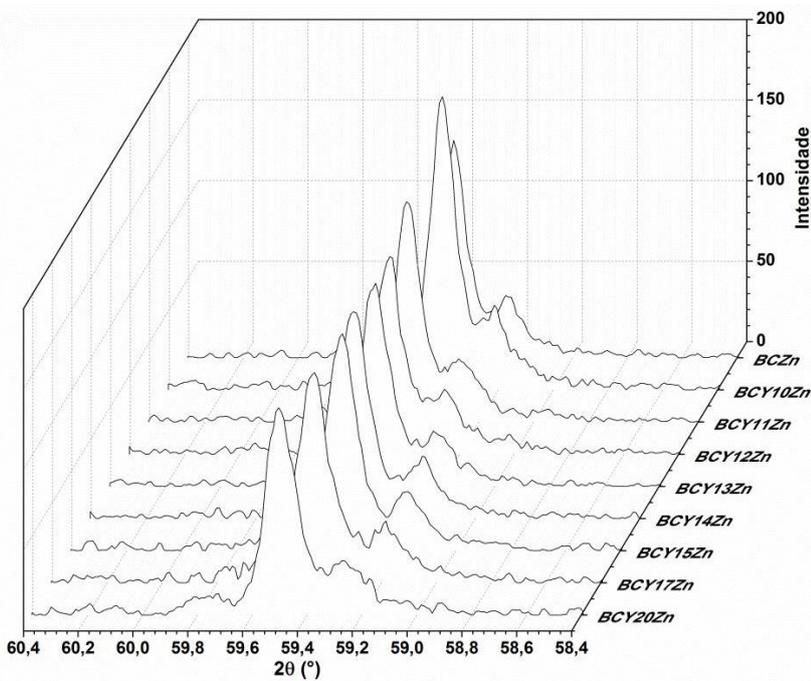


Figura 4.20 Detalhamento dos picos entre 60,4 e 58,4° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

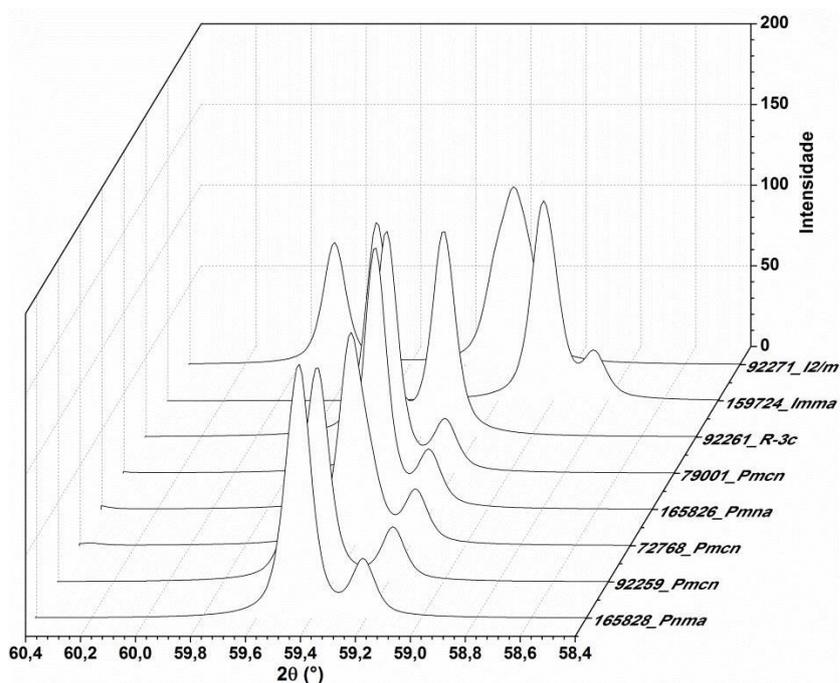


Figura 4.21 Ampliação na região de 2θ entre $60,4$ e $58,4^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-79001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32*.

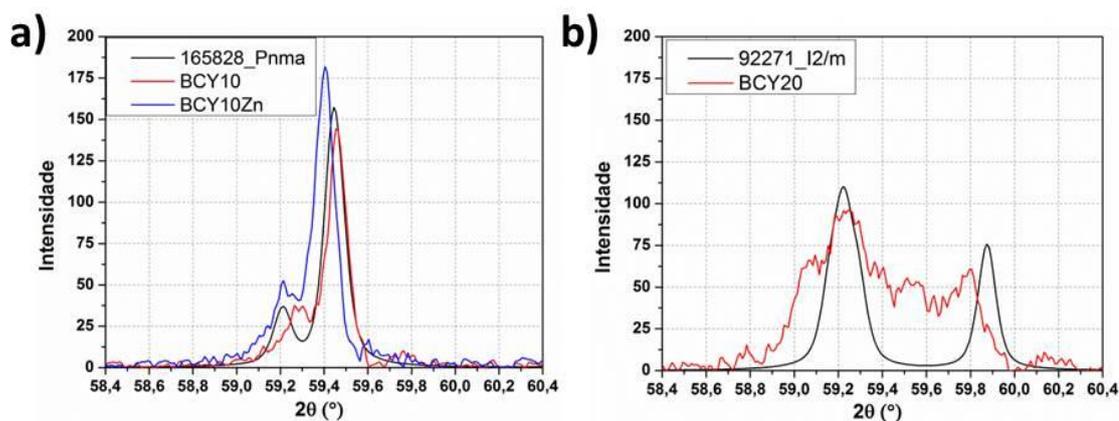


Figura 4.22 Detalhamento dos picos entre $58,4$ e $60,4^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.

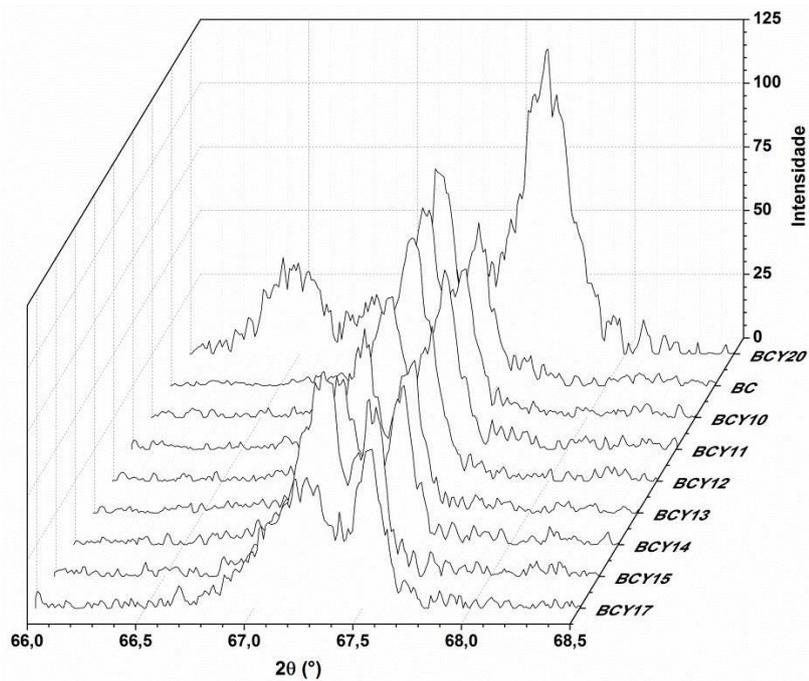


Figura 4.23 Detalhamento dos picos entre 66,0 e 68,5° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO. OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

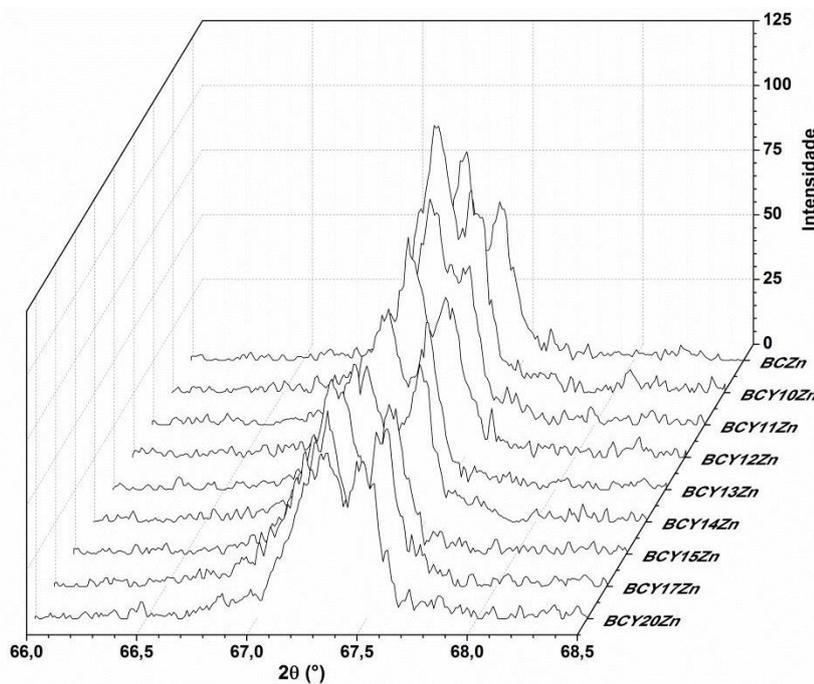


Figura 4.24 Detalhamento dos picos entre 66,0 e 68,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

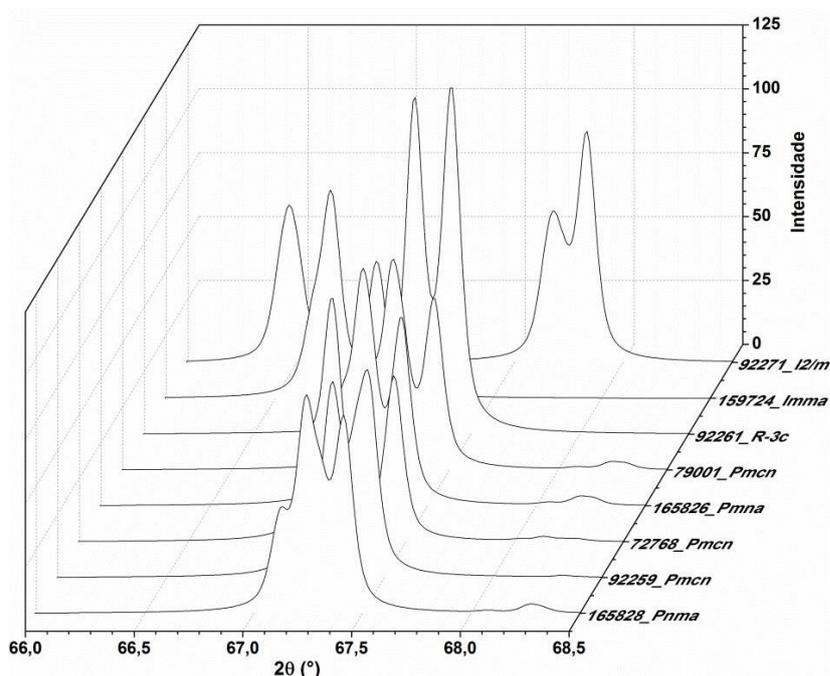


Figura 4.25 Ampliação na região de 2θ entre $66,0$ e $68,5^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-79001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32*.

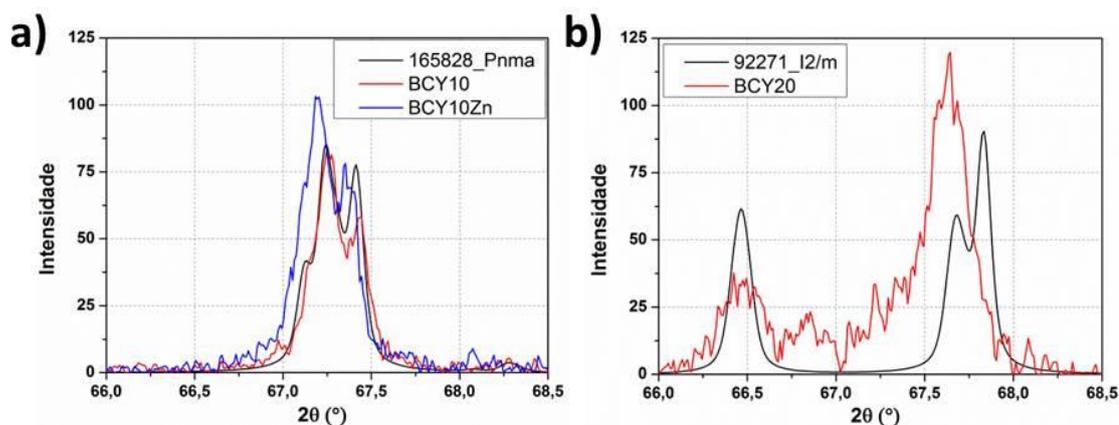


Figura 4.26 Detalhamento dos picos entre $66,0$ e $68,5^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e fichas ICSD 92271.

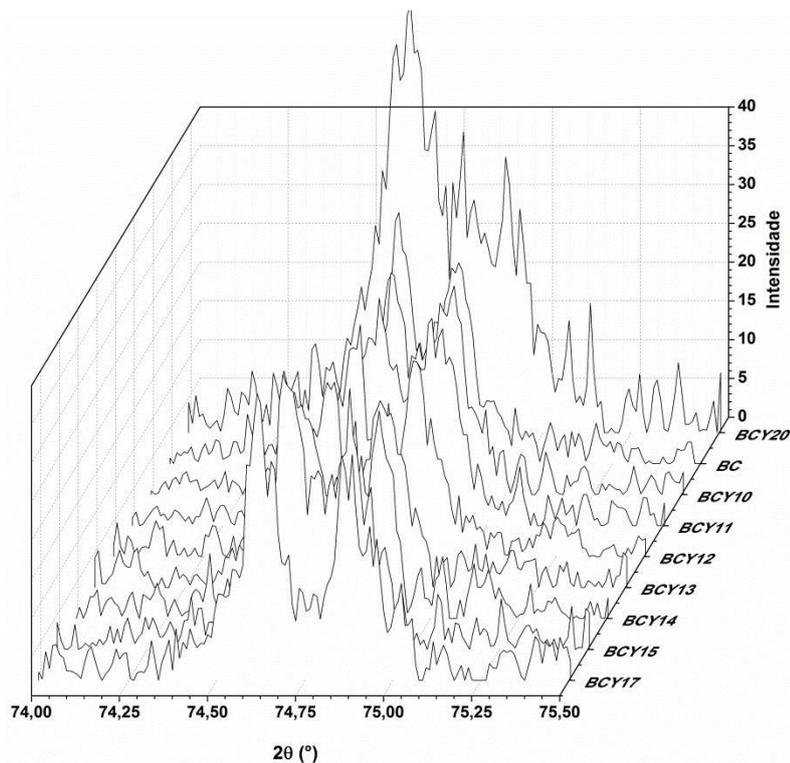


Figura 4.27 Detalhamento dos picos entre 74,0 e 75,5° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

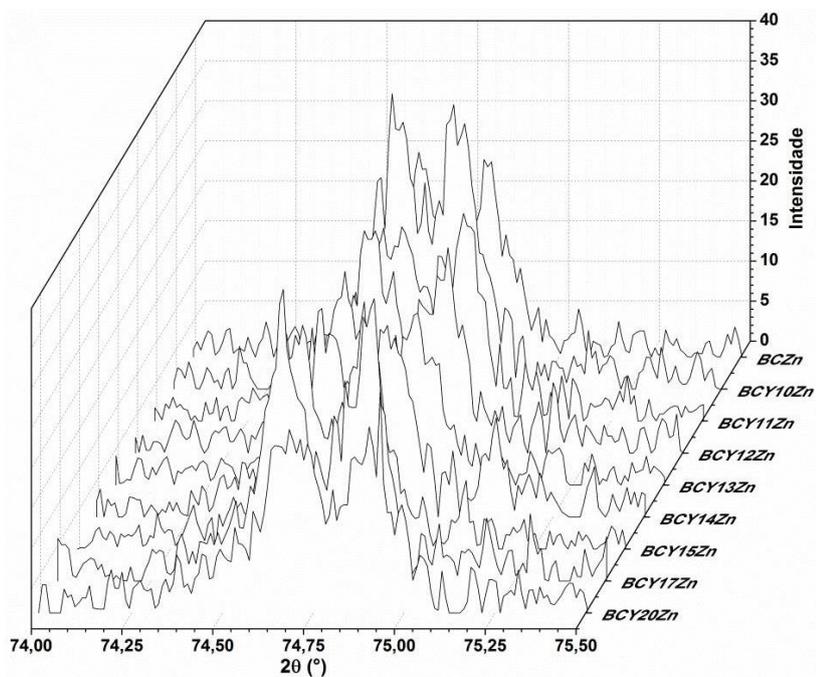


Figura 4.28 Detalhamento dos picos entre 74,0 e 75,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

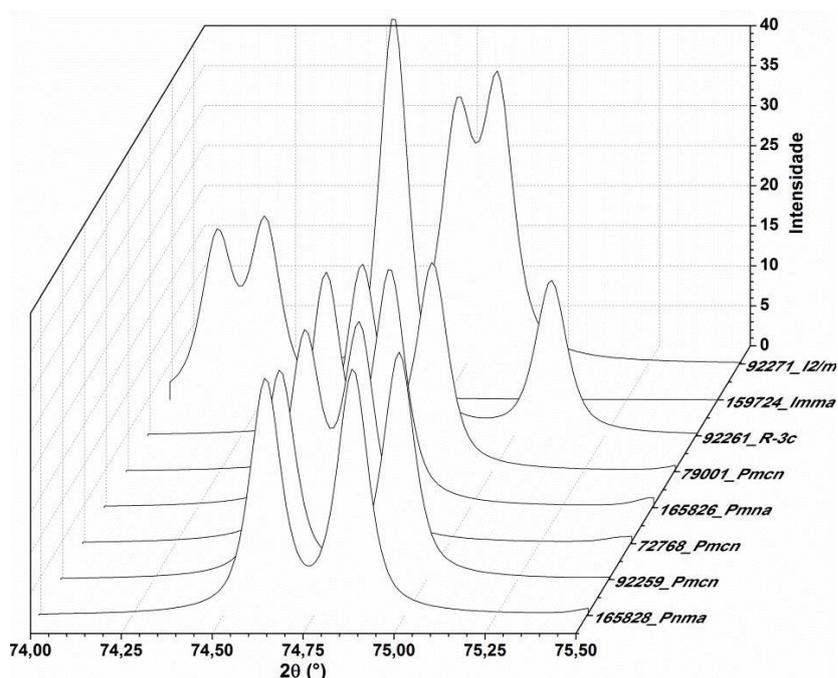


Figura 4.29 Ampliação na região de 2θ entre $74,0$ e $75,5^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-79001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32*.

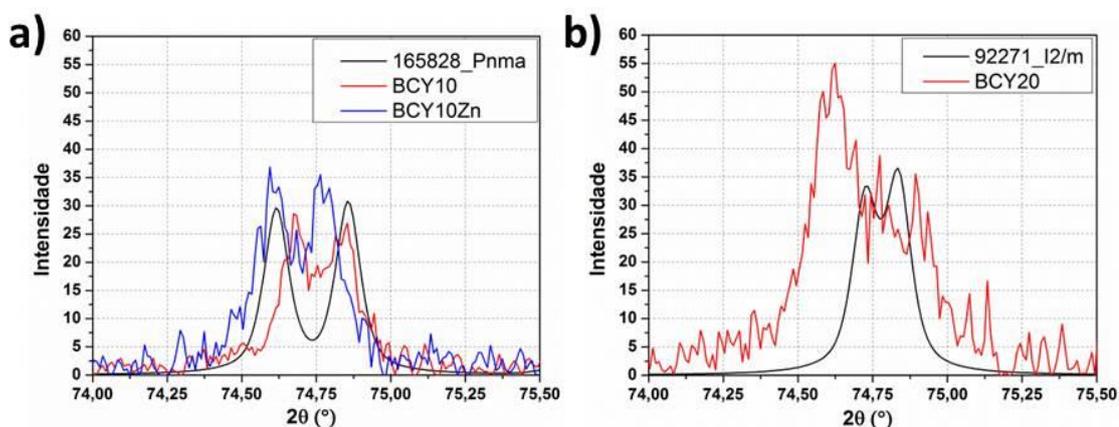


Figura 4.30 Detalhamento dos picos entre $74,0$ e $75,5^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e ficha ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e padrão ICSD 92271.

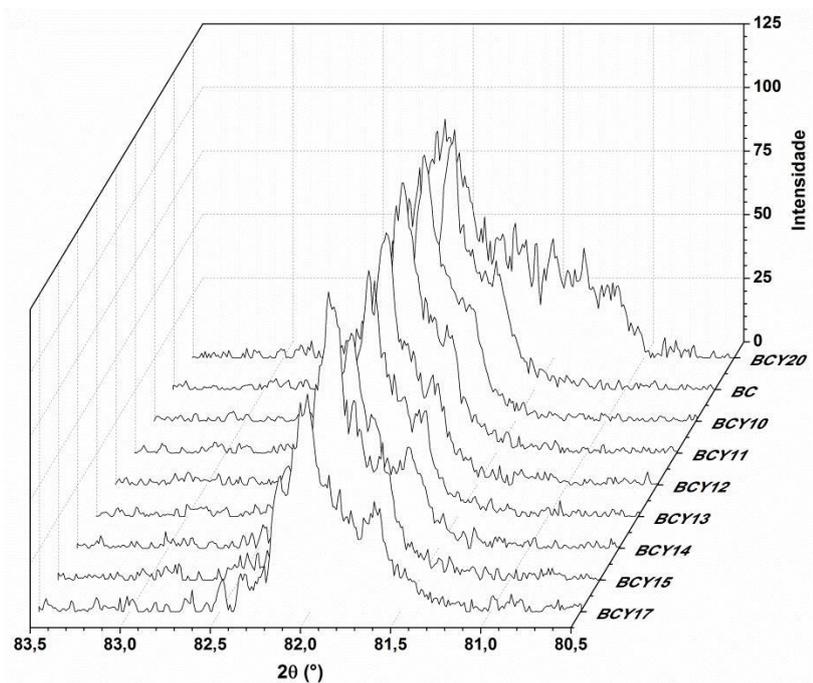


Figura 4.31 Detalhamento dos picos entre 83,5 e 80,5° em 2θ para as amostras sem adição de ZnO.OBS: A amostra BCY20 foi colocada no fundo para facilitar comparação com as demais.

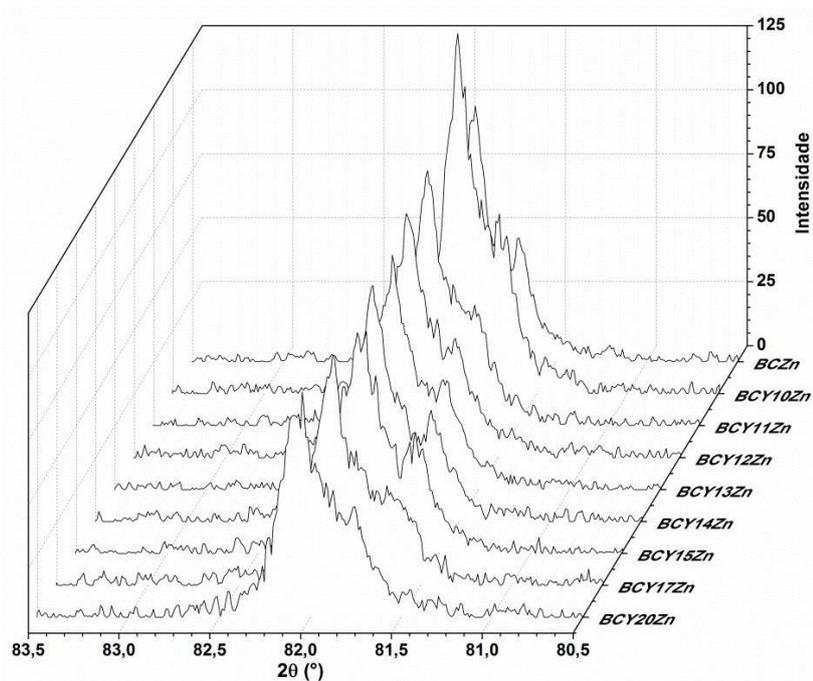


Figura 4.32 Detalhamento dos picos entre 83,5 e 80,5° em 2θ para as amostras com adição de ZnO.

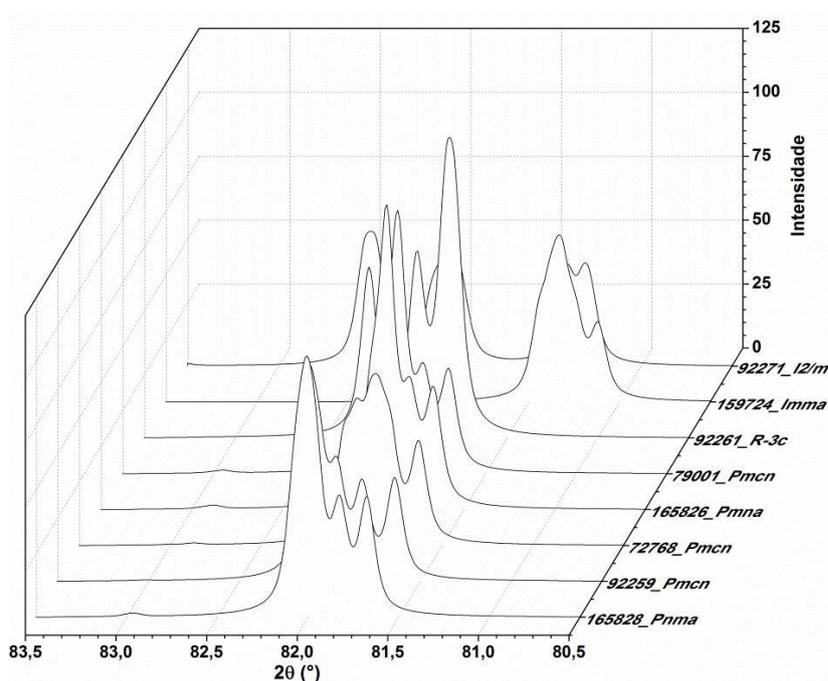


Figura 4.33 Ampliação na região de 2θ entre $83,5$ e $80,5^\circ$ dos difratogramas das fichas ICSD-92271 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, monoclinica, $I2/m$), ICSD-159724 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica de corpo centrado, $Imma$), ICSD-92261 ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, Romboédrica, $R-3c$), ICSD-79001 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-165826 (BaCeO_3 , Ortorrômbica, $Pmna$) ICSD-72768 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$), ICSD-92259 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmcn$) e ICSD-165828 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, Ortorrômbica, $Pmna$) calculados a partir dos arquivos *.cif* no programa *Rietan Venus 2.32*.

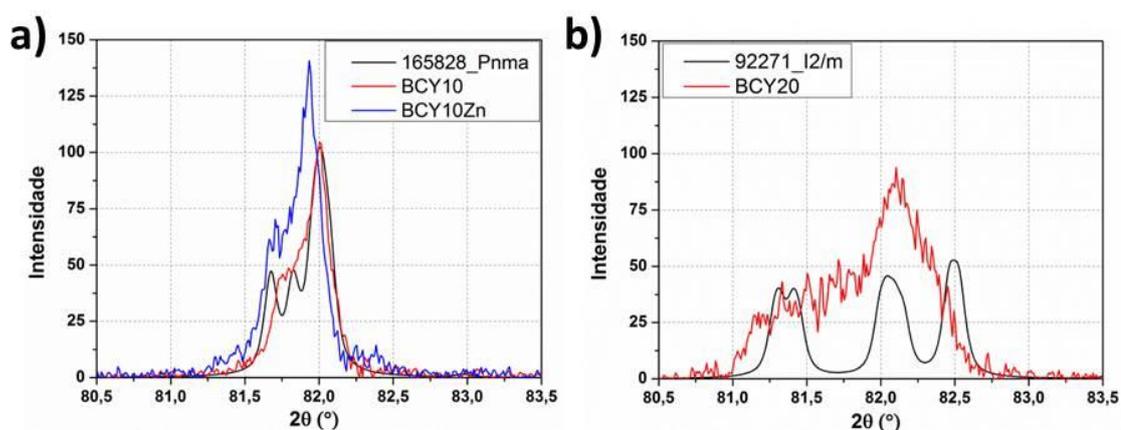


Figura 4.34 Detalhamento dos picos entre $80,5$ e $83,5^\circ$ em 2θ para a) amostras BCY10, BCY10Zn e padrão ICSD 165828 e b) amostra BCY20 e ficha ICSD 92271.

Em resumo, as seguintes considerações podem ser feitas a respeito dos resultados de DRX apresentados anteriormente:

- Por meio da comparação direta dos picos principais, obtidos experimentalmente, com os picos gerados a partir das diferentes estruturas *ICSD*, chegou-se a conclusão que: todas as amostras, exceto a BCY20, apresentaram estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente;
- Esta estrutura foi identificada como sendo semelhante à estrutura padrão *ICSD* 165828 de grupo espacial *Pnma* para as amostras contendo ítrio, e a estrutura *ICSD* 165826, também de grupo espacial *Pnma*, para as composições BC e BCZn;
- Para composição BCY20 a estrutura é em sua maioria do tipo monoclinica de grupo espacial *I2/m*, semelhante à estrutura *ICSD* 92271;
- Uma segunda fase, também do tipo perovskita parece estar presente em menor quantidade; de acordo com a literatura, as fases mais prováveis são: romboédrica $R\bar{3}c$ (*ICSD* 92261), ou ortorrômbica de corpo centrado *Imma* (*ICSD* 159724);
- Apenas por meio da DRX, não foi identificada a presença de fases secundárias nas composições, que não a perovskita citada acima.

Com base no que foi exposto, as estruturas *ICSD* citadas acima foram utilizadas para se fazer o refinamento dos difratogramas pelo método de *Rietveld*. Estes resultados e sua respectiva discussão serão apresentados na segunda parte da discussão.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os ensaios de espectroscopia *Raman* (ER) foram realizados com o objetivo de identificar possíveis variações estruturais não observáveis por meio de difração de raios X.

Considerando que todos os espectros foram coletados em condições idênticas, fez-se uma comparação direta entre eles nas Figuras a serem mostradas, tendo sido apenas subtraída a linha de base (ruído) que, para todos os espectros oscilou entre um valor médio de $199,6 \pm 0,5$ ³⁸.

Na Figura 4.35 são mostrados todos os espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras sem adição de ZnO enquanto na Figura 4.36 se mostra os espectros obtidos para as amostras com adição de ZnO. Os mesmos espectros são rerepresentados nas Figuras 4.37 e 4.38 normalizados pela intensidade do pico mais intenso.

Observa-se claramente que, a adição de ítrio nas amostras reduz significativamente a intensidade máxima do espectro tanto das amostras com Zn quanto das amostras sem ZnO e que esta redução é maior a medida que o teor de ítrio aumenta.

Comparando-se as amostras BC e BCY10, vê-se que há uma redução de aproximadamente 54% na intensidade do pico mais intenso; já entre a amostra BC e a BCY20 esta redução é de aproximadamente 71%. De forma análoga, ao se comparar a intensidade máxima da amostra BCZn com a da BCY10Zn, observa-se que há uma redução de aproximadamente 47%, enquanto que, em relação a BCY20Zn, a redução é de aproximadamente 61%.

³⁸ A unidade de medida para intensidade das bandas no equipamento é *contagens na câmera CCD*.

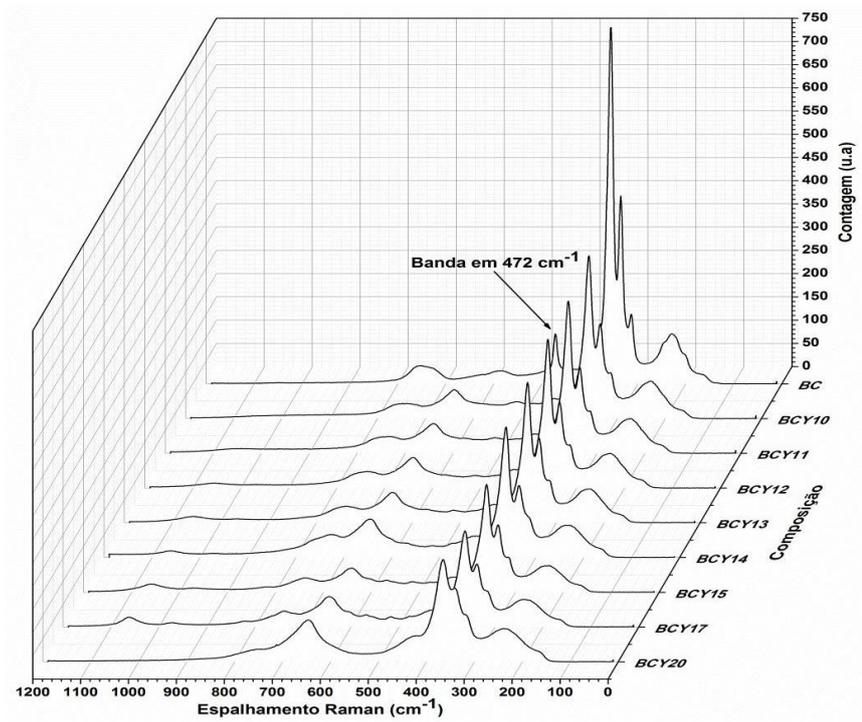


Figura 4.35 Espectros Raman de todas as amostras sem adição de ZnO obtidos com um laser de comprimento de onda de 532 nm.

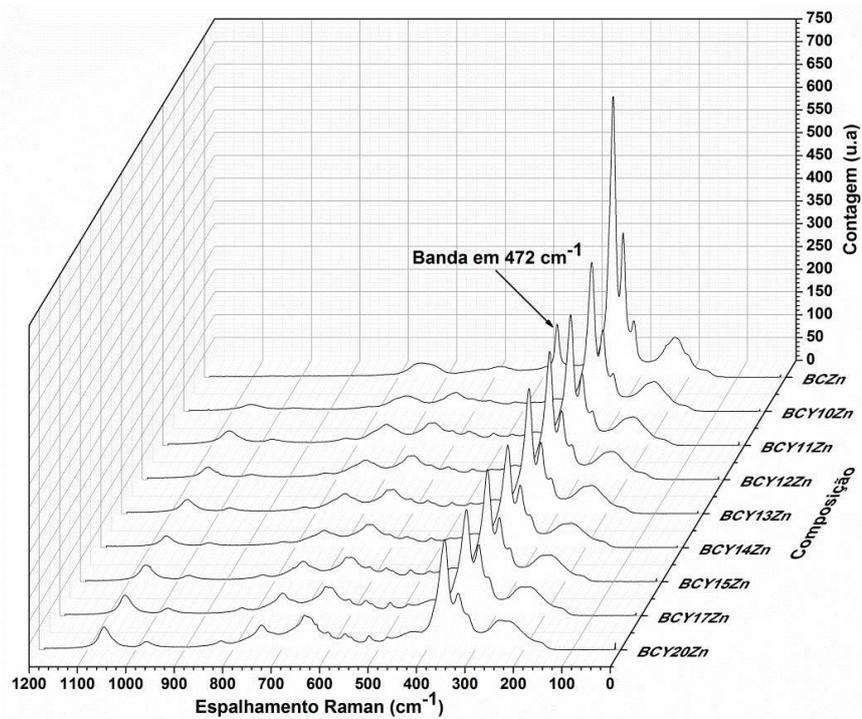


Figura 4.36 Espectros Raman de todas as amostras com adição de ZnO obtidos com um laser de comprimento de onda de 532 nm.

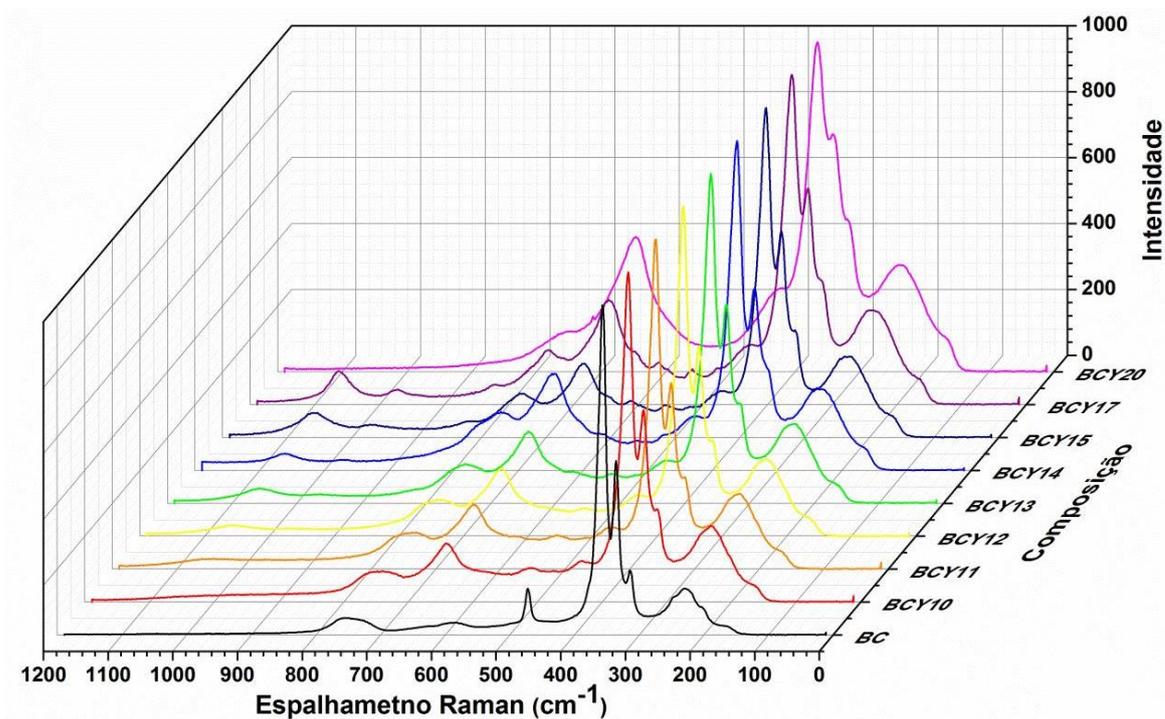


Figura 4.37 Espectros Raman de todas as amostras sem adição de ZnO normalizados para um mesmo valor de intensidade máxima.

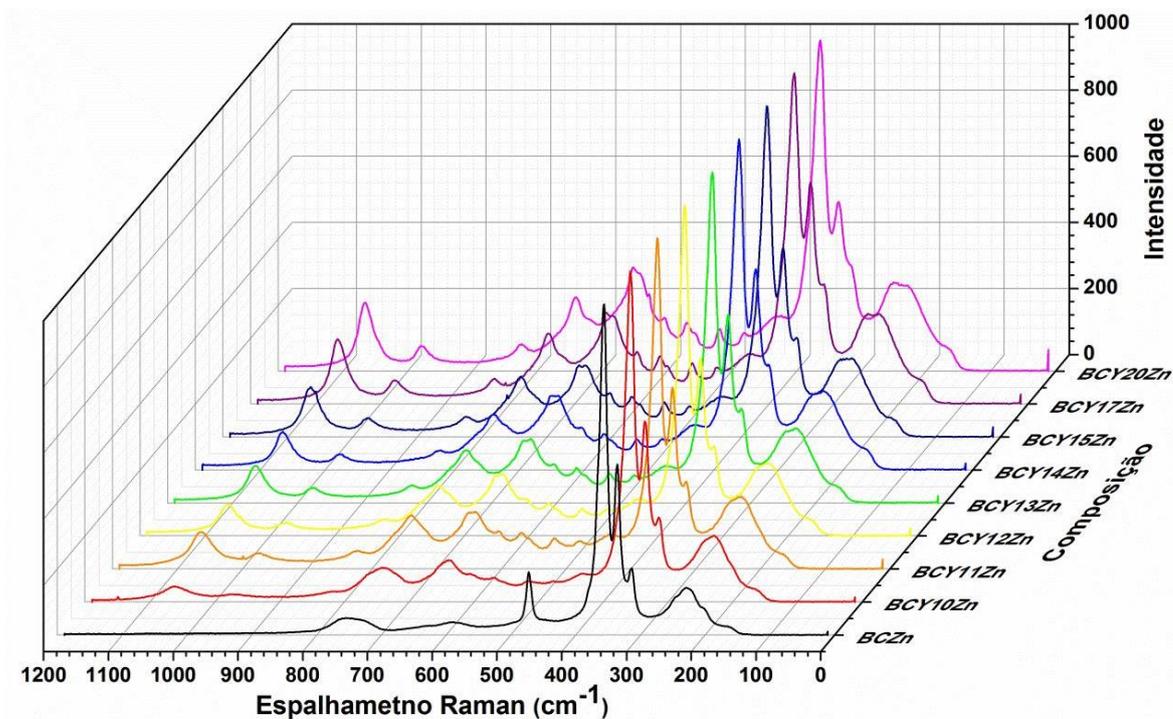


Figura 4.38 Espectros Raman de todas as amostras com adição de ZnO normalizados para um mesmo valor de intensidade máxima.

No que se refere às bandas presentes em cada espectro nota-se que, de 0 a 400 cm^{-1} não há diferença entre as bandas presentes, apenas na intensidade delas.

As três bandas mais intensas, entre 300 e 400 cm^{-1} , de acordo com Scherban e colaboradores [104,105] e com Genet e colaboradores [56] estão associadas aos modos vibratórios de alongamento dos octaedros CeO_6 . Praticamente não há alteração na posição destas três bandas com a composição como pode ser visto na Tabela 4.3. Exceções são as amostras BC e BCZn que apresentam posição da 3ª banda ligeiramente abaixo das demais (355,9 cm^{-1} contra um valor médio de aproximadamente 360 cm^{-1} para as demais composições); e amostra BCY20, cuja posição das três bandas é deslocada positivamente de aproximadamente 4 cm^{-1} . Como mostrado, esta foi a única composição que apresentou uma estrutura cristalina do tipo monoclínica $I2/m$ ao invés de ortorrômbica $Pnma$.

Tabela 4.3 Valores de intensidade das três bandas mais intensas para todas as composições sintetizadas. O valor x indica a posição da banda em cm^{-1} e o valor y indica a intensidade máxima da banda com unidade dada em *contagem na câmara CCD*.

Composição	3ª banda		2ª banda		1ª banda	
	x	y	x	y	x	y
BC	355,9	766,8	335,7	404,2	314,4	149,5
BCY10	359,4	350,3	335,7	203,7	314,4	97,57
BCY11	359,4	326,9	335,7	184,3	314,4	90,9
BCY12	359,4	319,5	335,7	184,2	314,4	92,8
BCY13	359,4	301,8	335,7	182,1	314,4	91,2
BCY14	361,8	280	334,5	153,9	315,5	86,5
BCY15	359,4	231,7	335,7	144,8	314,4	75,4
BCY17	361,8	206,2	336,9	135	317,1	77,47
BCY20	365,3	219,7	340,7	158	319,5	101,8
BCZn	355,9	617	335,7	317,8	313,2	124,1
BCY10Zn	358,2	327,7	335,7	178,5	313,8	83,5
BCY11Zn	359,4	287	335,7	157,2	314,4	75,2
BCY12Zn	359,4	281,1	334,5	150,3	314,5	75,8
BCY13Zn	359,4	274,2	334,5	156,1	314,6	77,9
BCY14Zn	360,6	224,9	334,5	136,4	315,3	71,4
BCY15Zn	360,6	246,6	335,7	140,6	314,5	73,75
BCY17Zn	360,6	232,6	335,7	155,6	314,5	83,8
BCY20Zn	363	242,1	334,5	123,4	315,8	76,8

Na região entre 400 e 1200 cm^{-1} , observa-se diferenças entre os espectros de uma dada composição sem aditivo de sinterização e sua equivalente com aditivo de sinterização, sendo a única exceção as duas amostras sem ítrio (BC e BCZn) que possuem espectros semelhantes. Ao se normalizar os espectros para um mesmo valor de intensidade máxima (Figuras 4.37 e 4.38), observa-se que, há uma clara tendência de crescimento destas bandas à medida que o teor de ítrio na composição aumenta. Ampliando-se a região entre 400 e 1100 cm^{-1} (Figura 4.39 a e b) é possível visualizar melhor a posição e intensidade relativa de cada banda.

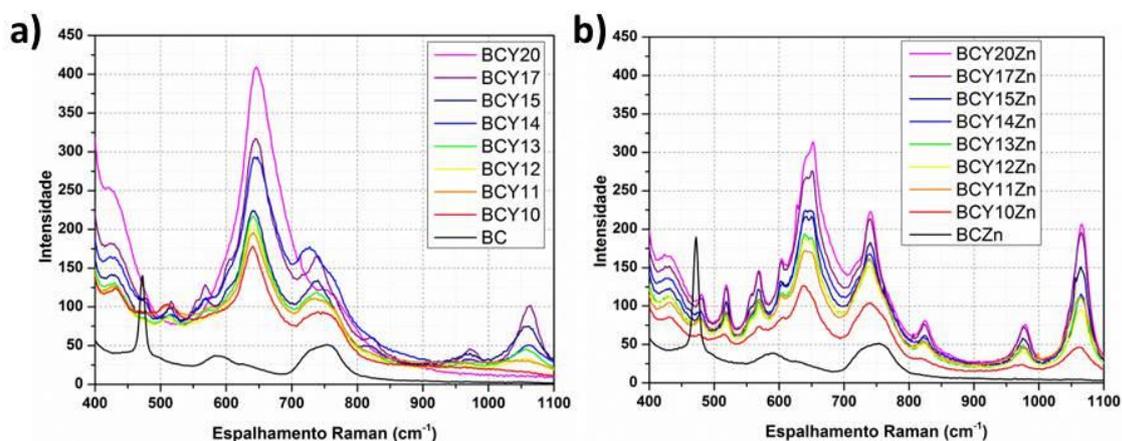


Figura 4.39 Ampliação dos espectros de espalhamento Raman normalizados pela intensidade máxima na região entre 400 e 1100 cm^{-1} , mostrando: a) amostras sem adição de ZnO e b) amostras com adição de ZnO.

Especificamente para as amostras BC e BCZn nota-se uma banda em 472 cm^{-1} . Loridant e colaboradores [106], estudando Raman *in situ* de amostras de cerato de bário obtidas por meio de reação de estado sólido encontraram uma banda em posição muito próxima (460 cm^{-1}) e atribuíram-na a presença de aproximadamente 1,3 % em massa de CeO_2 não reagido na microestrutura. Esta mesma banda, só que em 465 cm^{-1} foi encontrada em outros trabalhos na literatura como, por exemplo, o estudo feito por Weber e colaboradores [107] sobre o efeito do tamanho de partícula do CeO_2 no espectro Raman; e também, o estudo feito por McBride e colaboradores [108] sobre alterações estruturais causadas no CeO_2 pela dopagem com terras raras (ver Anexo B).

Para estas duas composições também foram identificadas mais três bandas, sendo a primeira em aproximadamente 588 cm^{-1} , e as duas seguintes, parcialmente sobrepostas em aproximadamente $729,5$ e 754 cm^{-1} .

Para as amostras sem adição de ZnO, exceto a BC e BCY20, foram identificadas bandas nos seguintes número de onda aproximados: 423 , 514 , 570 , 647 , 738 , 974 e 1063 cm^{-1} . No caso da composição BCY20, as bandas em 514 , 570 , 974 , e 1063 cm^{-1} não são observadas. Já para as amostras contendo ZnO, exceto a BCZn, foram identificadas bandas em 425 , 479 , 520 , 555 , 568 , 604 , $651,2$, 725 , $739,6$, 825 , 977 e 1066 cm^{-1} . Na Tabela 4.4 são apresentadas as posições das bandas observadas para cada composição estudada e

também, a posição de bandas do CeO_2 , Y_2O_3 e ZnO nesta região encontradas na literatura.

Destaca-se aqui a ausência na literatura de estudos de ER detalhados para composições BCY. Ao contrário dos estudos de ER encontrados para o cerato de bário sem ítrio como os realizados por Genet e colaboradores [56,109] ou ainda, por Scherban e colaboradores [104], nenhum dos trabalhos a serem citados a seguir, aparentemente foram feitos por especialistas na técnica, dado que nenhuma discussão mais aprofundada sobre a natureza das bandas foi encontrada, apenas uma breve descrição delas, como o que foi feito aqui.

Foi encontrado um trabalho relacionado à composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ feito por Grimaud e colaboradores [110]. Contudo, neste estudo, os espectros Raman de uma composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foram obtidos apenas em temperaturas acima de 400 °C que, como visto anteriormente, já possuem outra estrutura cristalina que não a ortorrômbica *Pnma*. Estes espectros são apresentados no Anexo B.

Espectros Raman da composição $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ foram encontrados nos trabalhos de Subramaniyan e colaboradores [111], Dubal e colaboradores [112], e mais recentemente por Jadhav e colaboradores [113,114]. Estes espectros são mostrados no Anexo B.

Tabela 4.4 Posição aproximada das bandas localizadas entre 400 e 1100 cm^{-1} , e comparação com bandas da estrutura do CeO_2 , Y_2O_3 e ZnO , encontradas na literatura.

Composição	Posição aproximada das bandas (cm^{-1})												
	424	476	479	515	555	570	588	604	650	739	825	975	1065
BC													
BCY10													
BCY11													
BCY12													
BCY13													
BCY14													
BCY15													
BCY17													
BCY20													
BCZn													
BCY10Zn													
BCY11Zn													
BCY12Zn													
BCY13Zn													
BCY14Zn													
BCY15Zn													
BCY17Zn													
BCY20Zn													
CeO_2 [107,108]		465											
Y_2O_3 [115,116]	429	469		526		564	591		685				
ZnO [117]	438					577	591						

Embora nenhuma discussão mais aprofundada sobre a origem das bandas tenha sido feita aqui, é possível concluir que, a presença de ZnO alterou significativamente os espectros Raman das amostras, especialmente na região entre 400 e 1100 cm^{-1} . Outra conclusão é a de que a intensidade destas bandas é proporcional a concentração de ítrio.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Da Figura 4.40 a 4.63 serão apresentados micrografias de superfície de fratura e superfície polida, obtidas para cada composição sintetizada. Para fins de comparação, será mostrada em cada Figura uma imagem de superfície de fratura no modo SE (quadro *a*), uma imagem de superfície de fratura no modo BSE (quadro *b*), uma imagem de superfície polida no modo SE (quadro *c*) e uma imagem de superfície polida no modo BSE (quadro *d*). Todas estas com uma ampliação de 5000x.

Além destas micrografias, serão mostradas nos quadros *e* e *f* de cada imagem, e eventualmente, em uma segunda Figura, outras micrografias com maior ampliação, evidenciando algum detalhe na microestrutura e/ou o resultado qualitativo de análises químicas por EDS.

Logo em seguida as Figuras, uma discussão sobre o que foi observado será apresentada.

BC

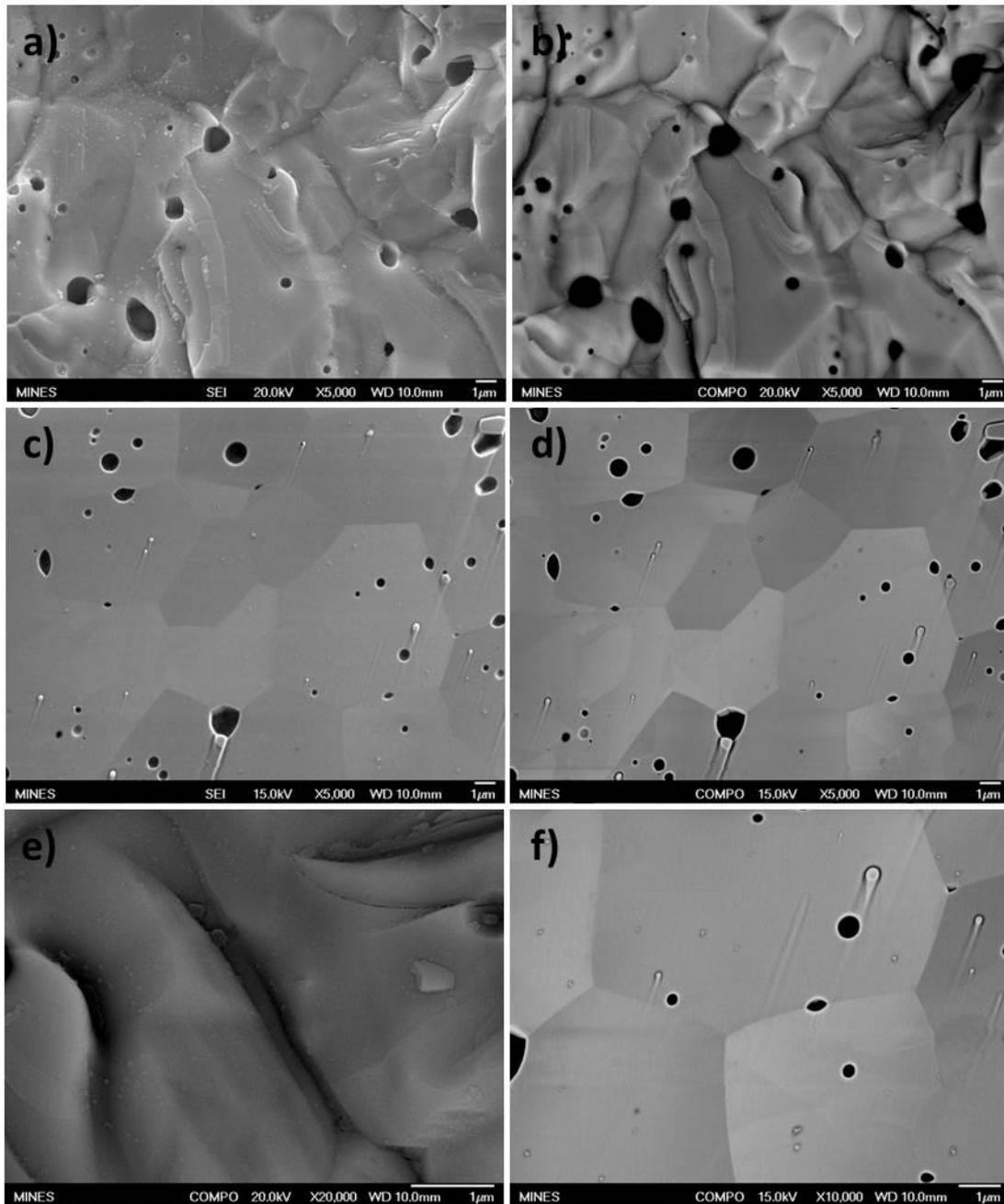


Figura 4.40 Micrografias de MEV da amostra BC mostrando: a) superfície de fratura no modo SE (5 kx), b) superfície de fratura no modo BSE (5 kx), c) superfície polida no modo SE (5 kx), d) superfície polida no modo BSE (5 kx), e) superfície de fratura no modo BSE (20 kx) e f) superfície polida no modo BSE (10 kx).

BCZn

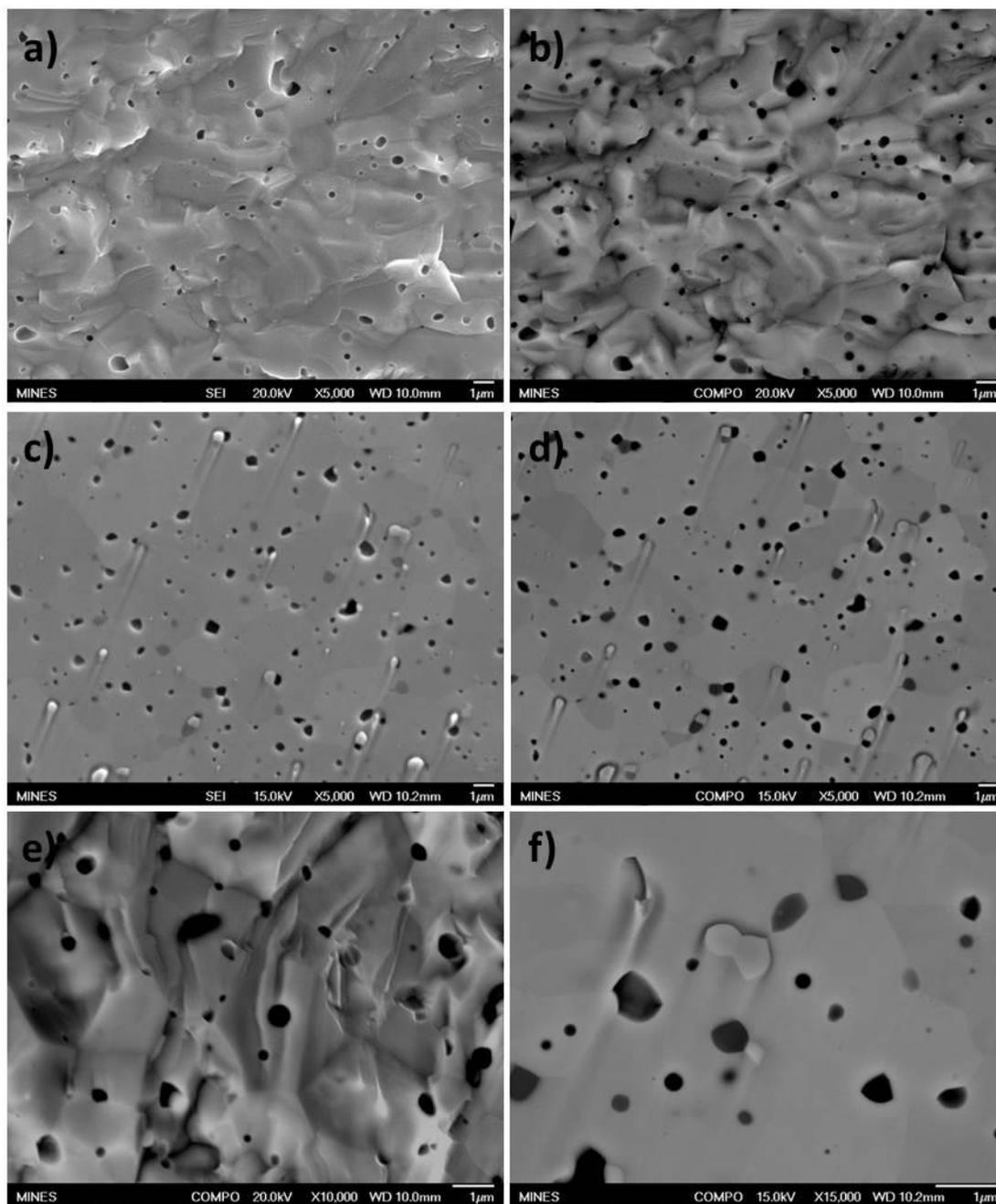


Figura 4.41 Micrografias de MEV da amostra BCZn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE (5 kx), b) superfície de fratura no modo BSE (5 kx), c) superfície polida no modo SE (5 kx), d) superfície polida no modo BSE (5 kx), e) superfície de fratura no modo BSE (10 kx) e f) superfícies polida no modo BSE (15 kx).

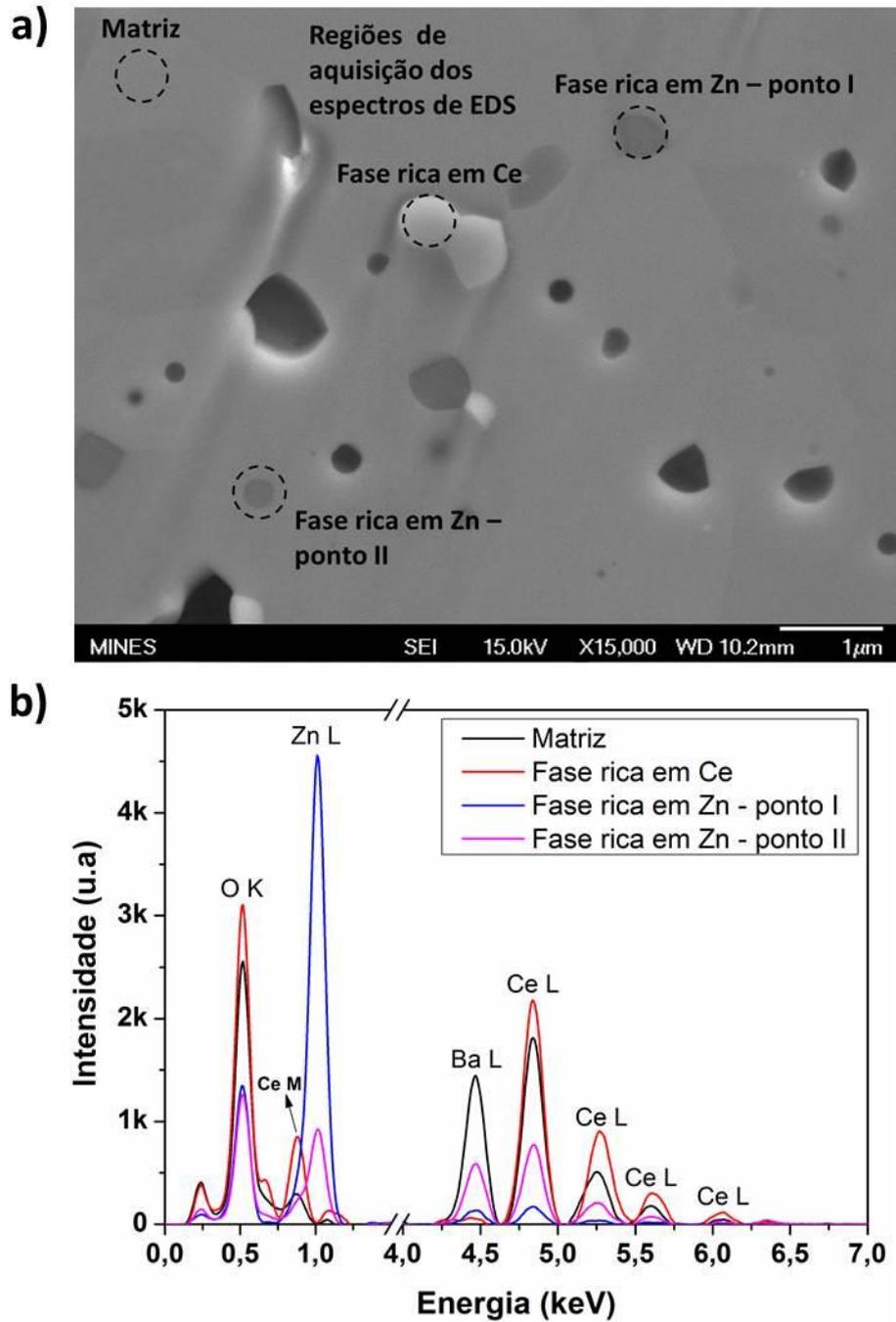


Figura 4.42 Micrografias de MEV e espectros de EDS da amostra BCZn mostrando: a) superfície polida no modo SE mostrando as regiões de aquisição dos espectros de EDS e b) espectros de EDS das diferentes regiões mostradas no quadro a).

BCY10

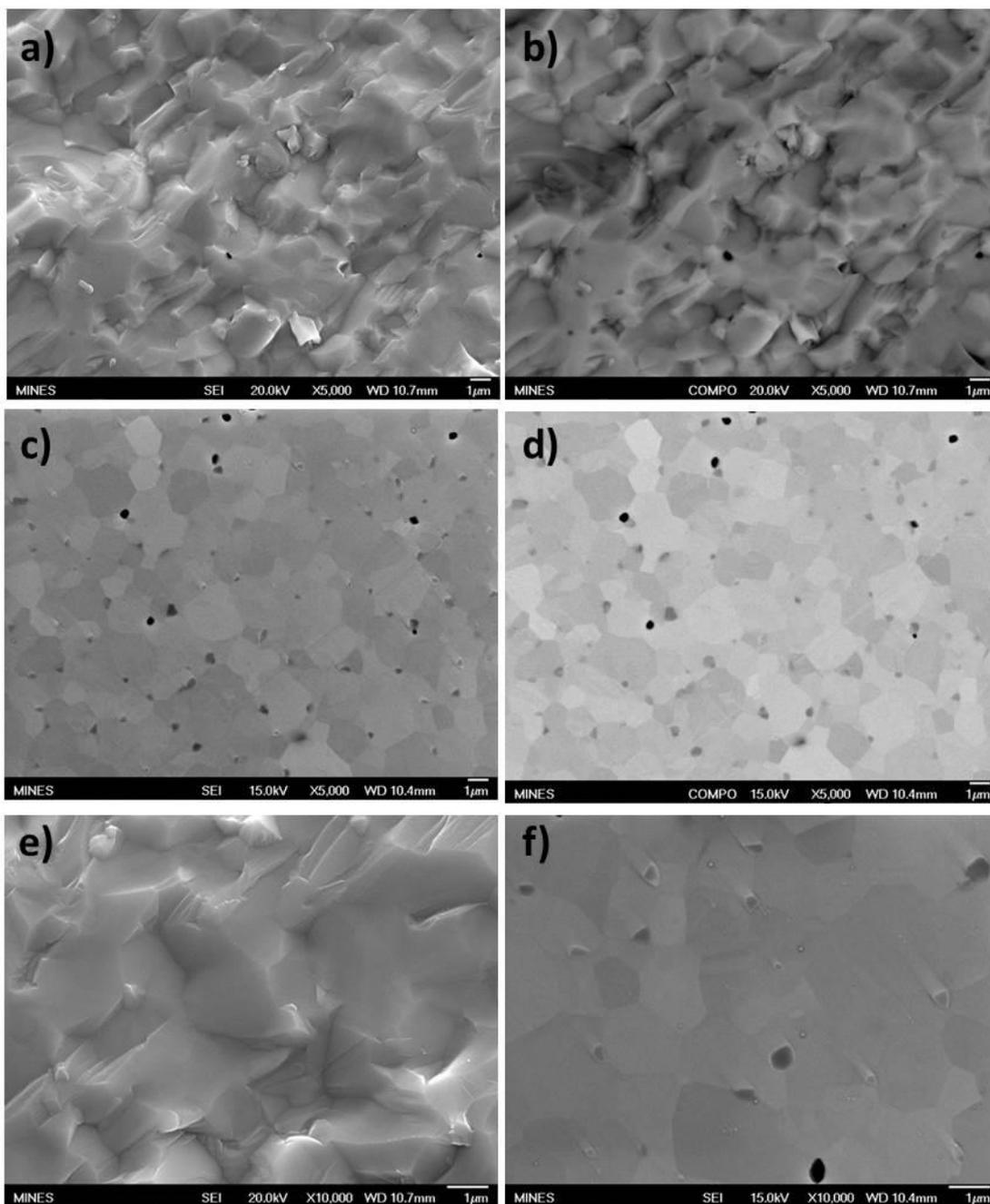


Figura 4.43 Micrografias de MEV da amostra BCY10 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície polida no modo SE ampliação de 10k.

BCY10Zn

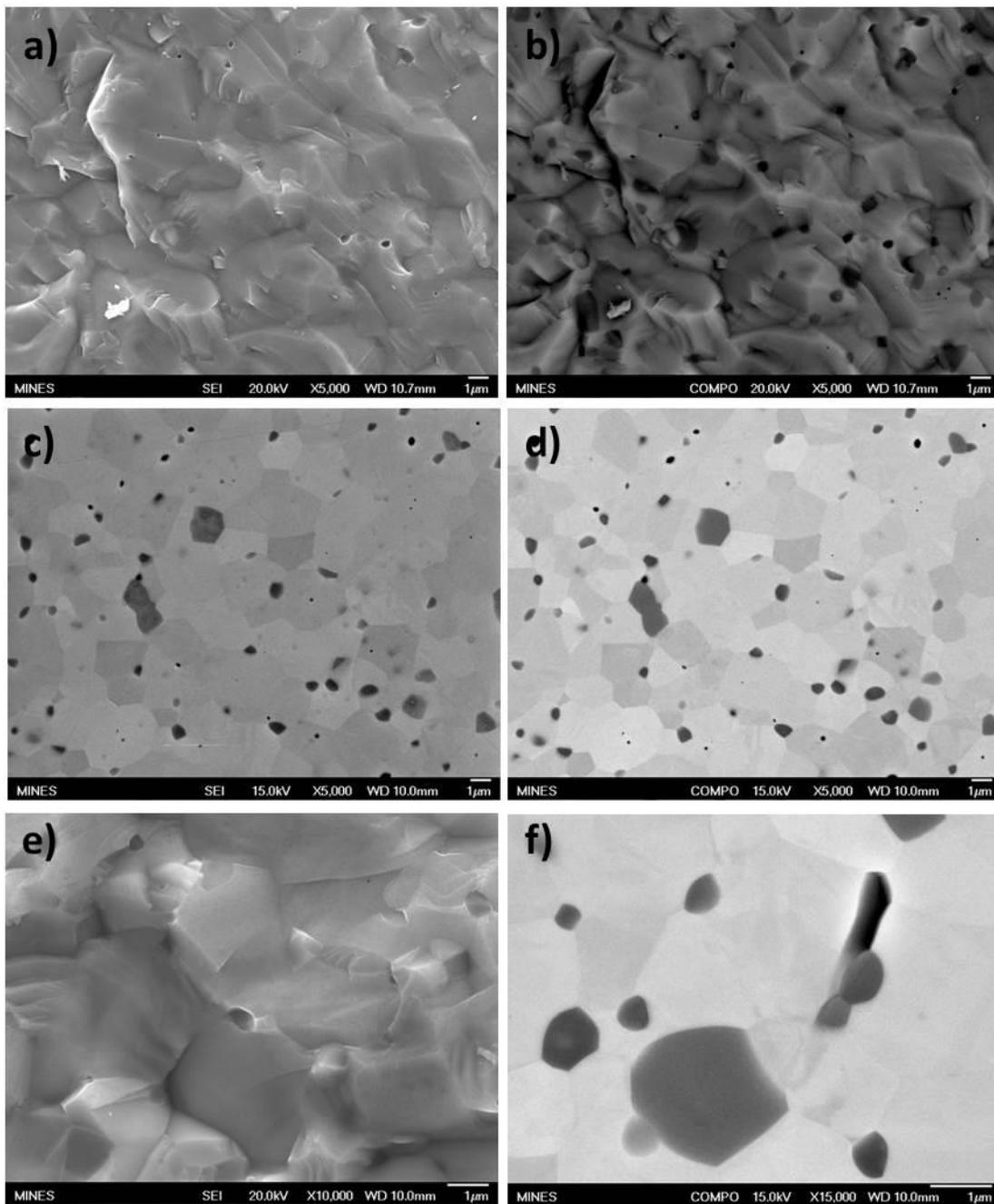


Figura 4.44 Micrografias de MEV da amostra BCY10Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k (sem recobrimento com ouro) e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 15k.

BCY10 (a e b) e BCY10Zn (c e d)

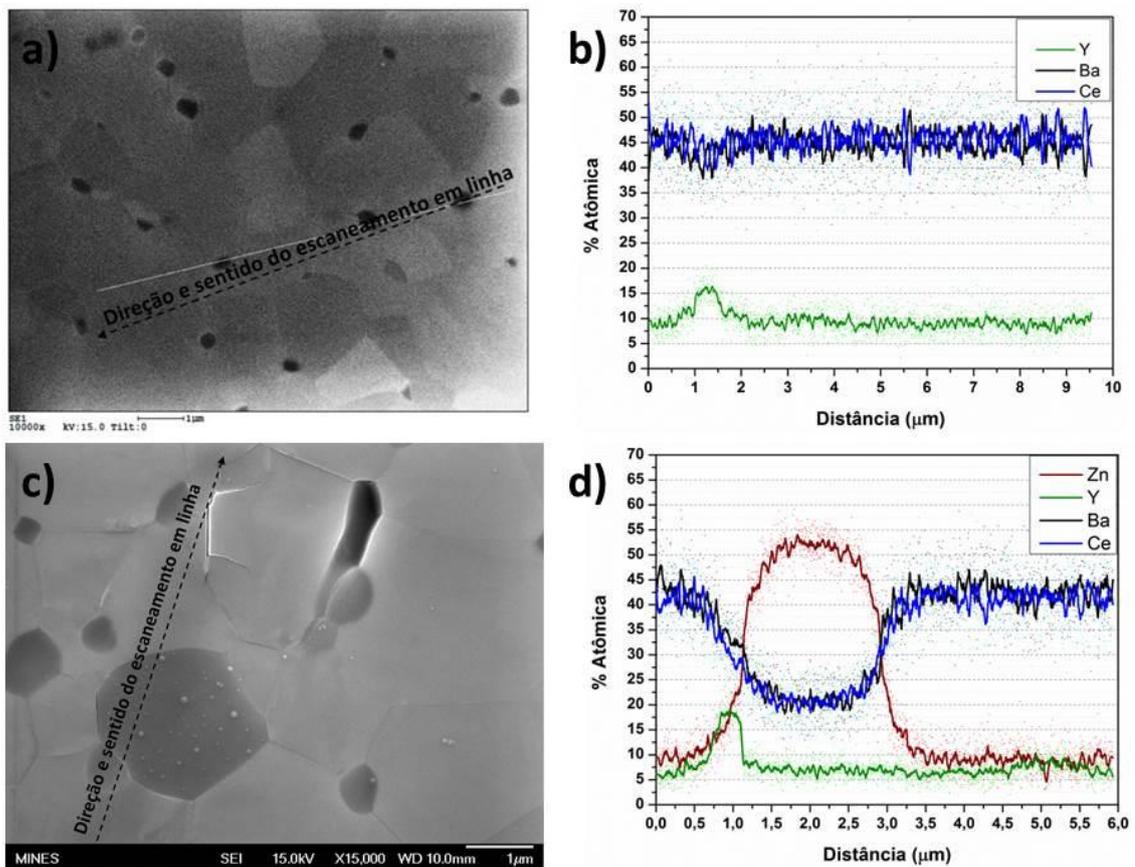


Figura 4.45 Micrografias de MEV e escaneamento e linha por EDS das amostras BCY10 e BCY10Zn mostrando: a) superfície polida no modo SE após escaneamento em linha (BCY10), b) resultado do escaneamento em linha mostrando a presença de uma fase rica em Y (BCY10), c) superfície polida no modo SE após escaneamento em linha (BCY10Zn) e d) resultado do escaneamento em linha mostrando a presença de uma fase rica em Y e outra rica em Zn (BCY10Zn).

BCY11

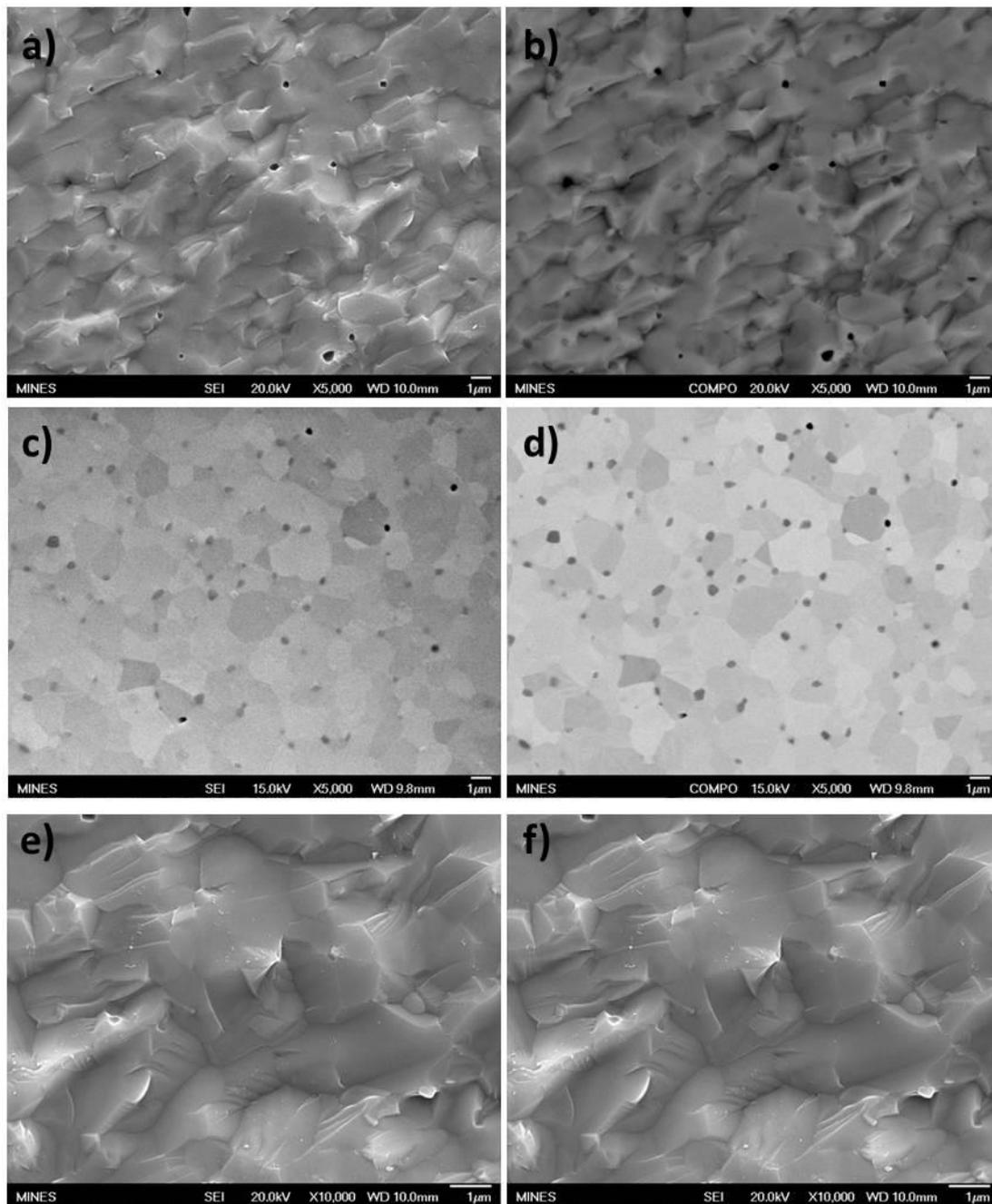


Figura 4.46 Micrografias de MEV da amostra BCY11 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY11Zn

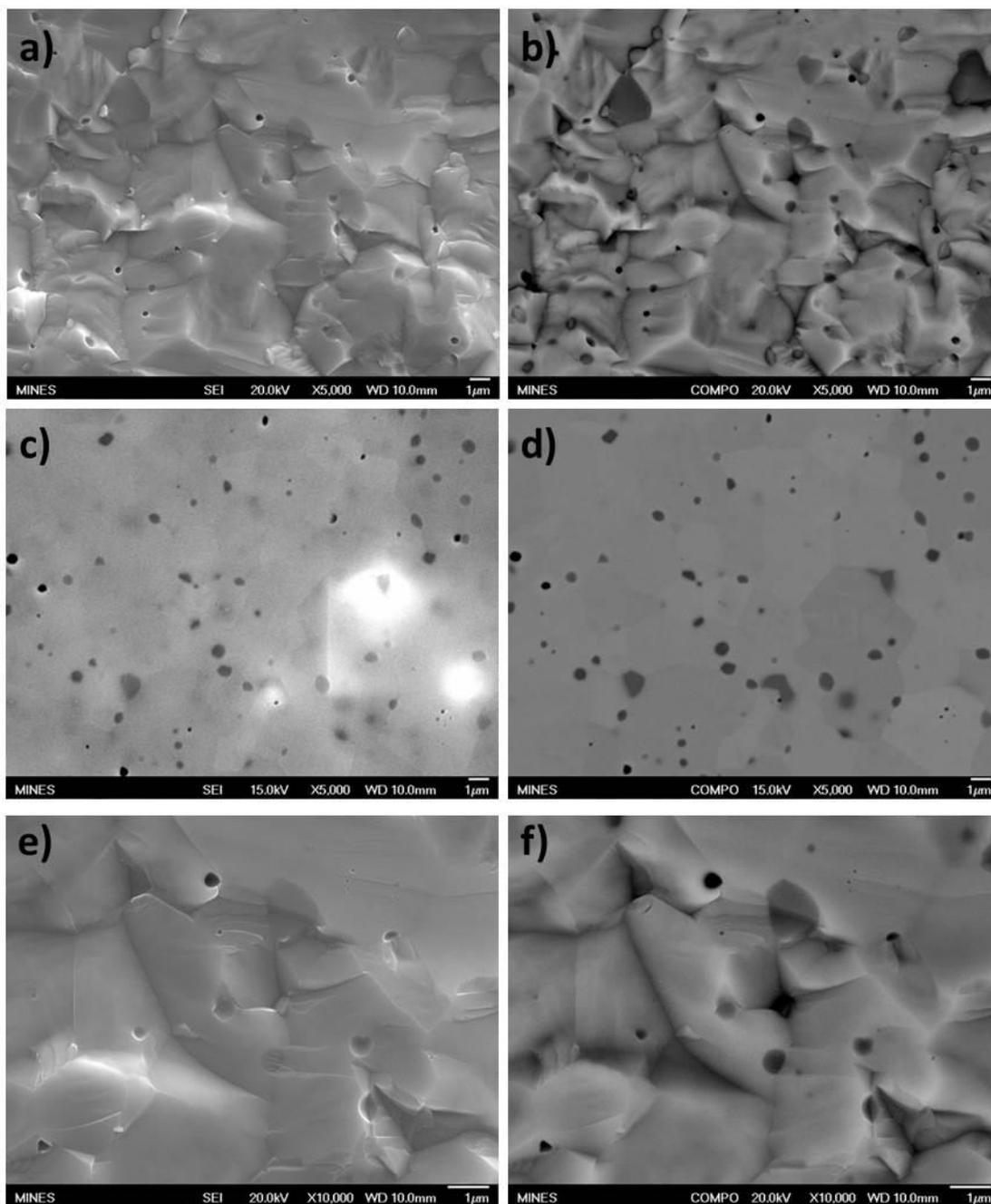


Figura 4.47 Micrografias de MEV da amostra BCY11Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY12

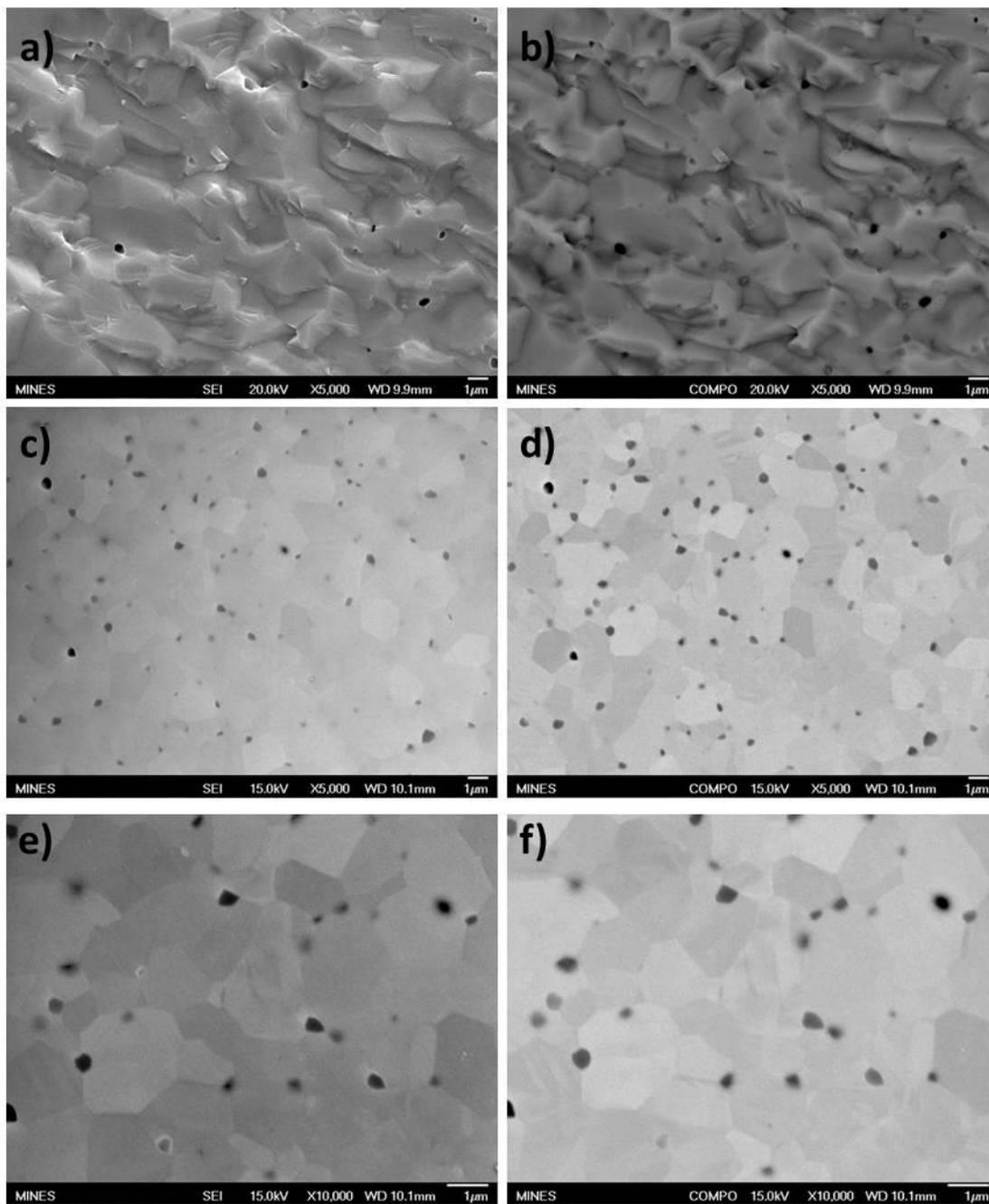


Figura 4.48 Micrografias de MEV da amostra BCY12 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície polida no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY12Zn

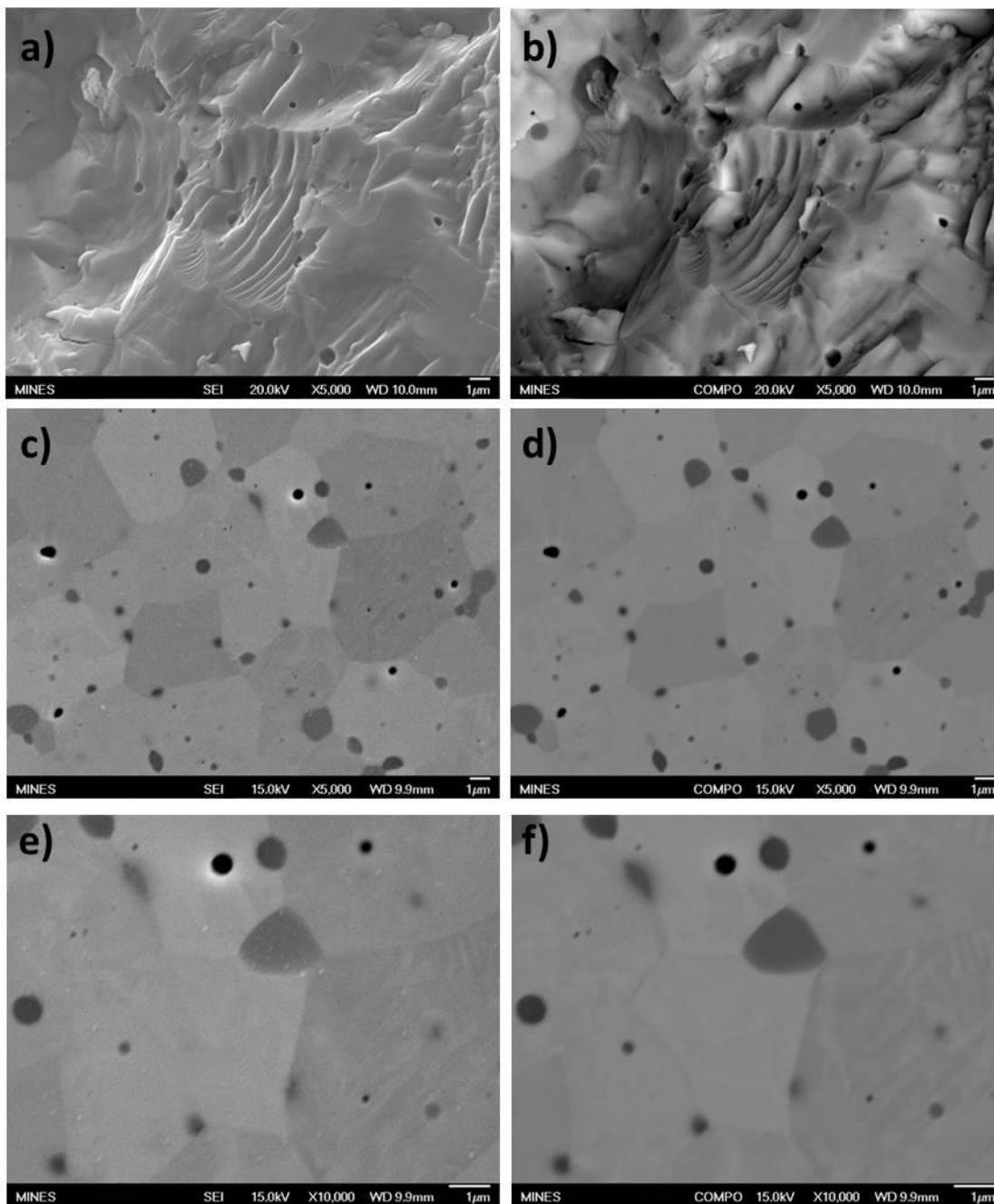


Figura 4.49 Micrografias de MEV da amostra BCY12Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE e) superfície polida no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY13

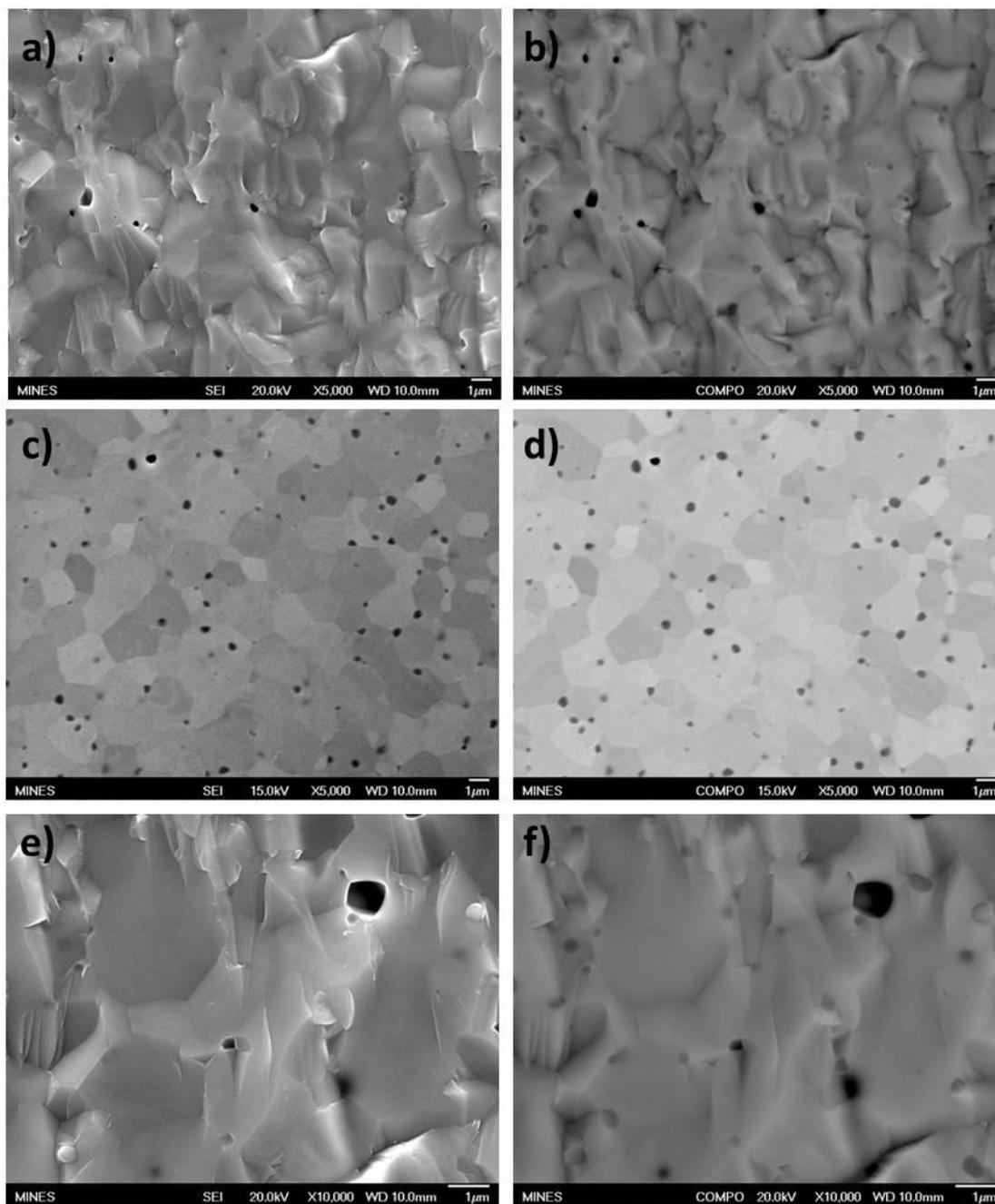


Figura 4.50 Micrografias de MEV da amostra BCY13 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k e f) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY13Zn

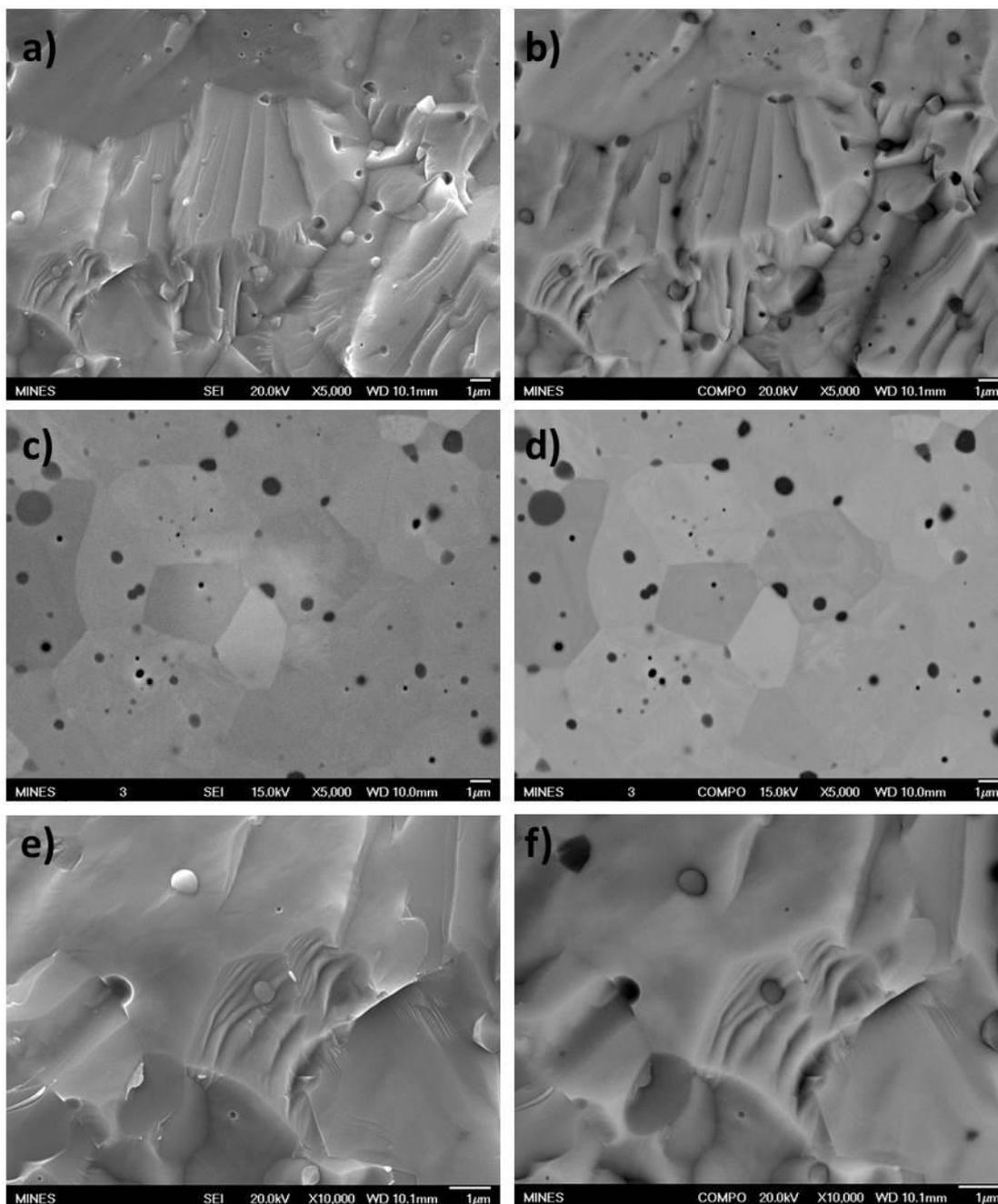


Figura 4.51 Micrografias de MEV da amostra BCY13Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo SE com ampliação de 10k f) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k.

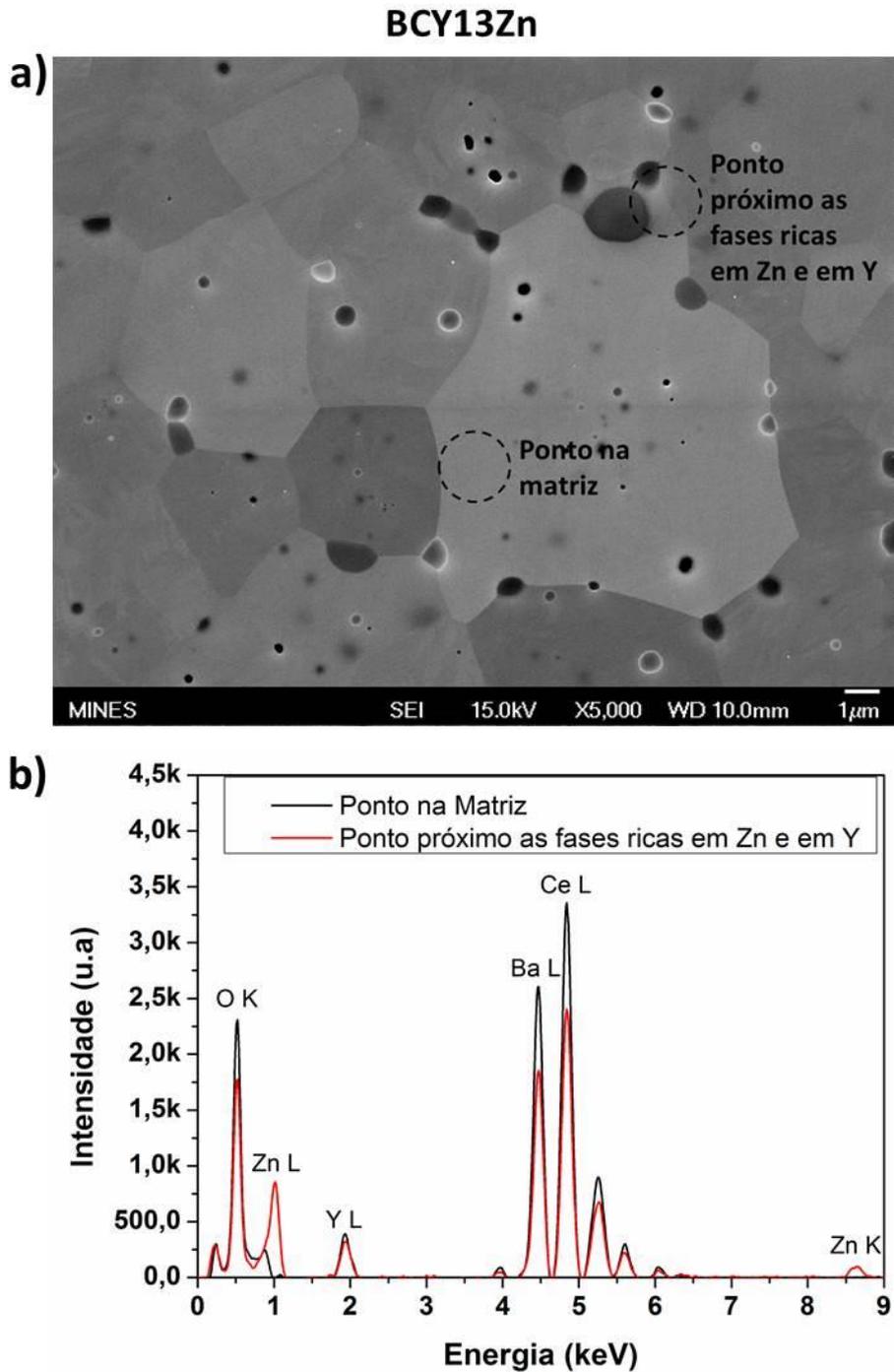


Figura 4.52 Micrografia de MEV e espectro de EDS da amostra BCY13Zn mostrando: a) superfície polida no modo SE após aquisição de EDS na região demarcada e b) espectro de EDS mostrando pico relativamente intenso de Zn e Y em relação ao espectro obtido na matriz.

BCY14

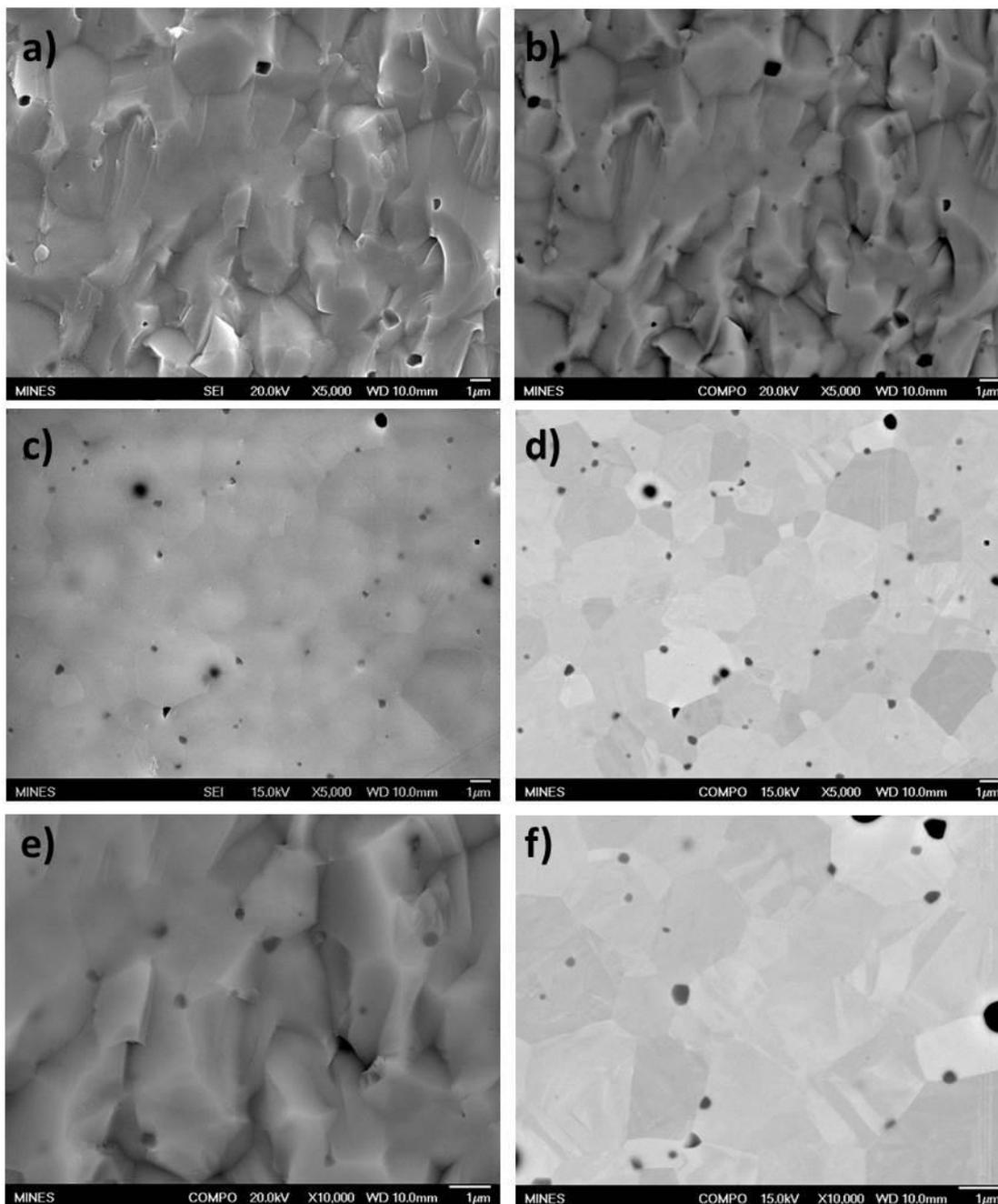


Figura 4.53 Micrografias de MEV da amostra BCY14 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY14Zn

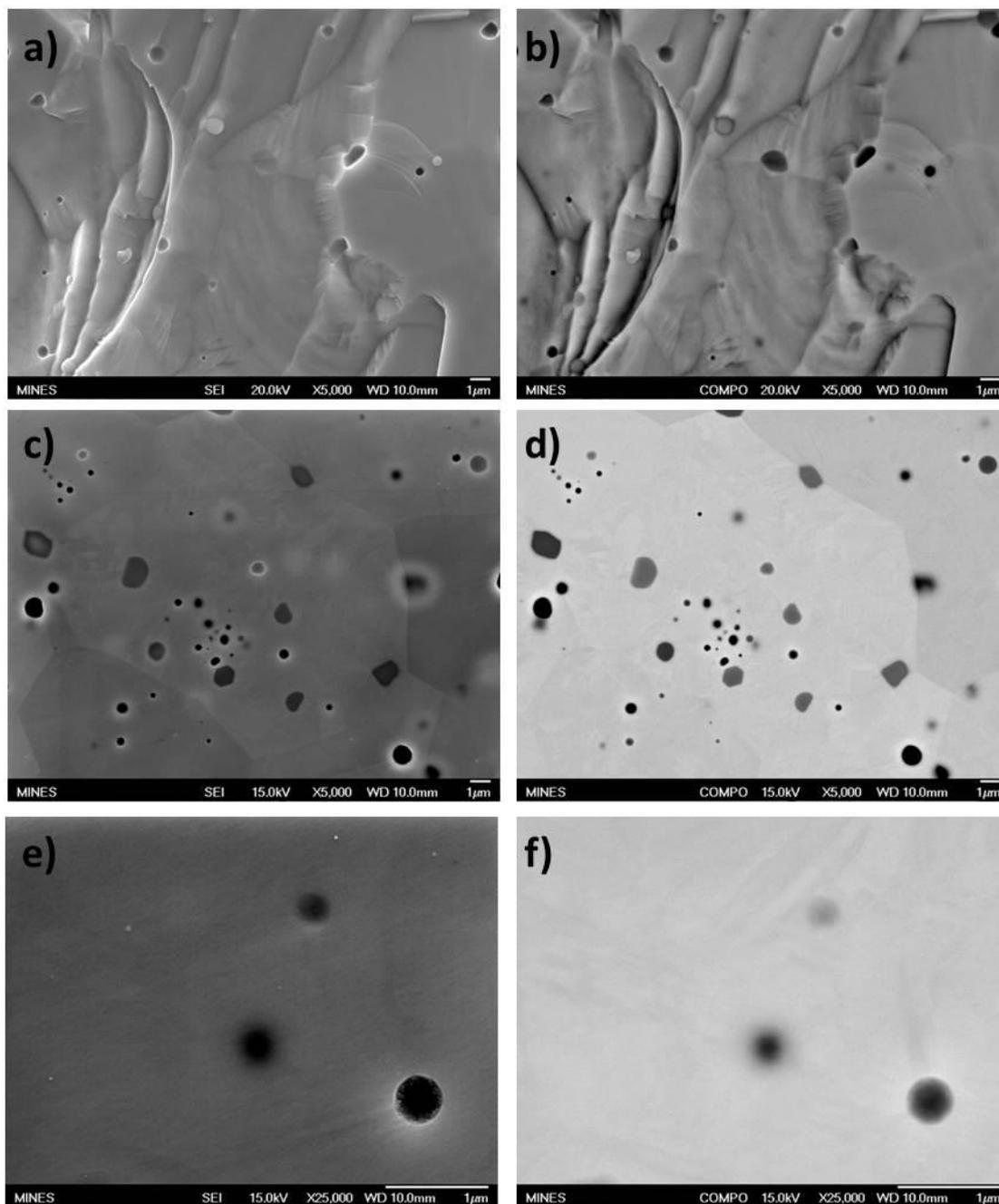


Figura 4.54 Micrografias de MEV da amostra BCY14Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície polida no modo SE (25k) e f) superfície polida no modo BSE (25k).

BCY15

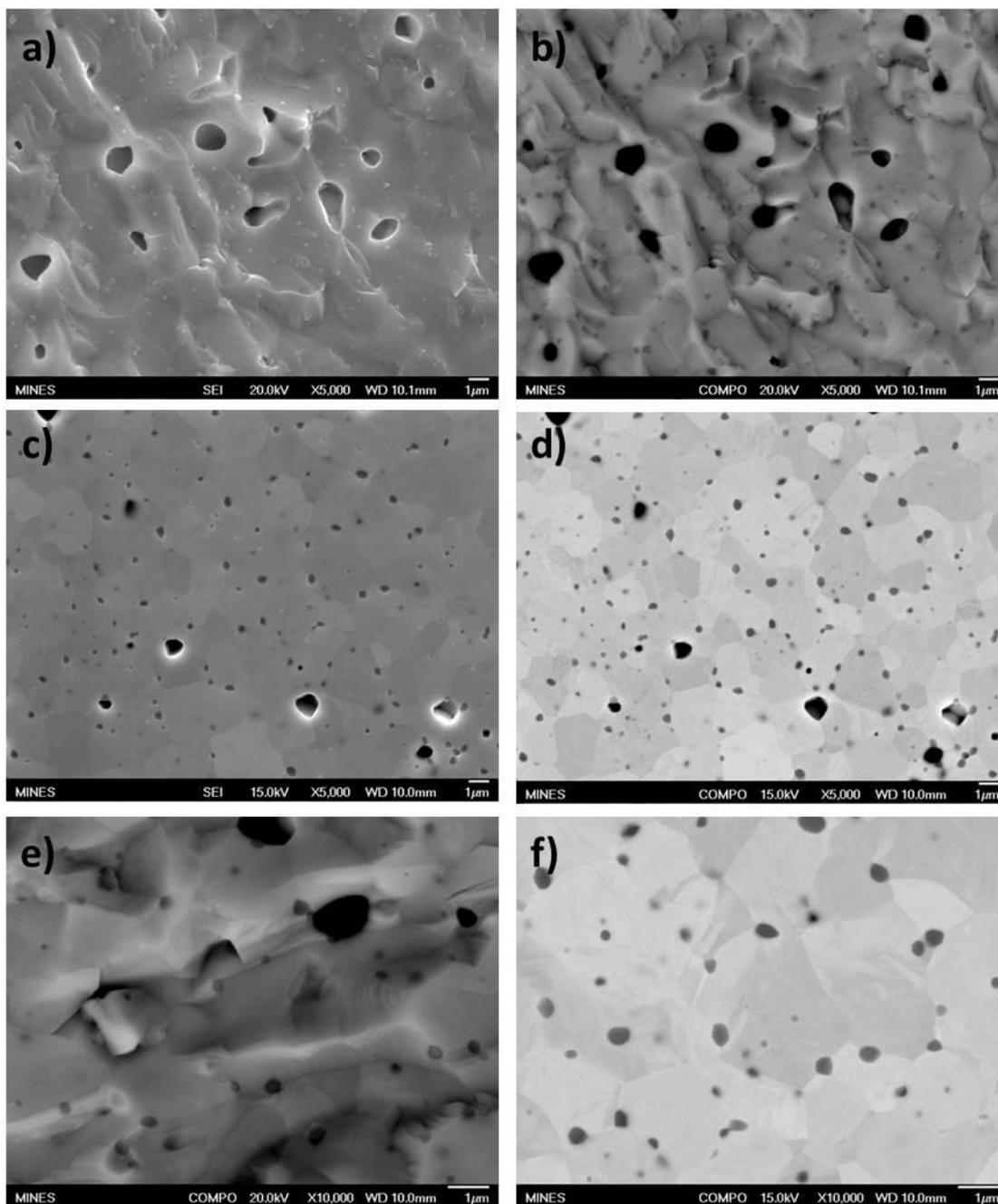


Figura 4.55 Micrografias de MEV da amostra BCY15 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE e) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k (sem recobrimento com ouro) f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

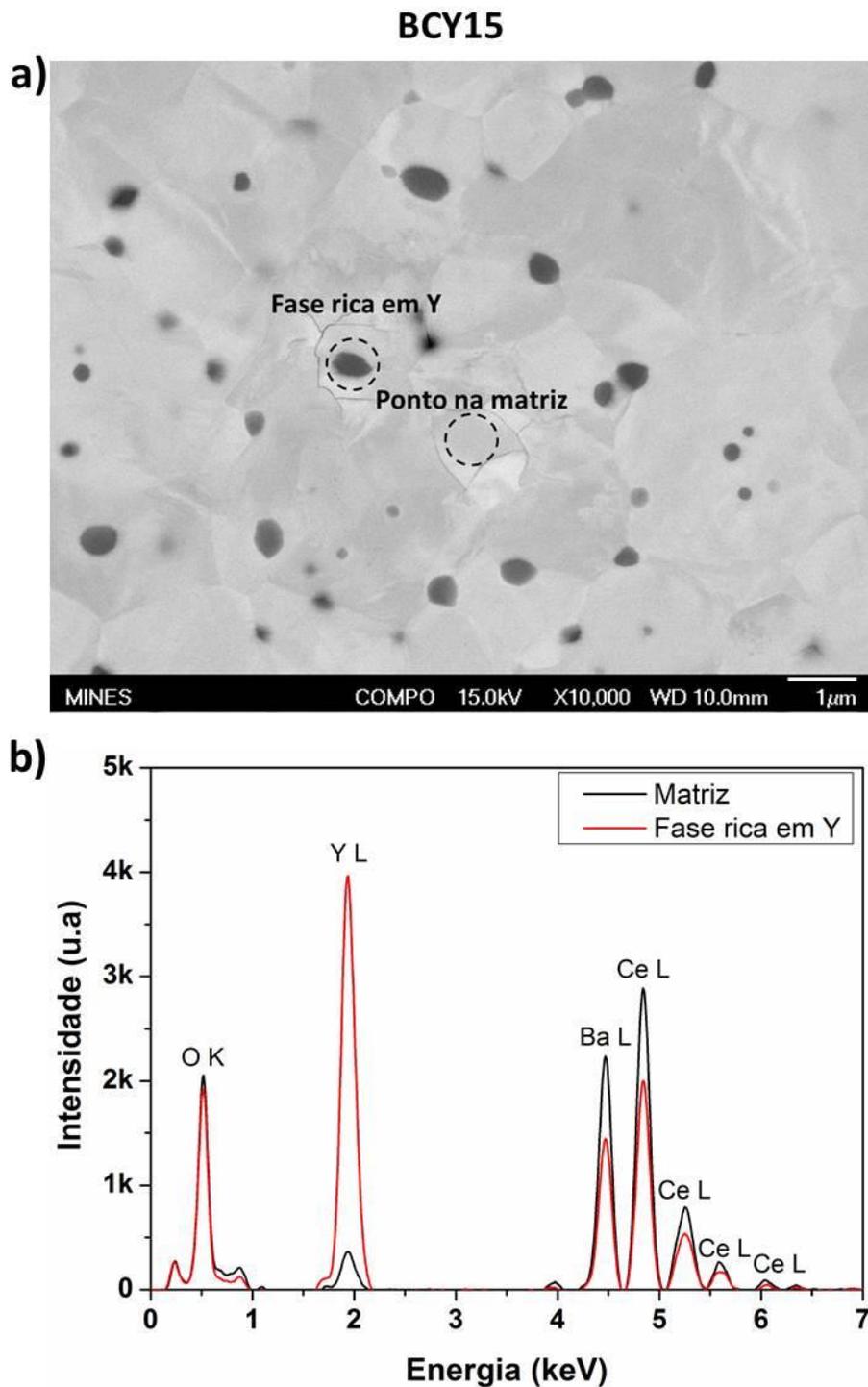


Figura 4.56 Micrografias de MEV da amostra BCY15 mostrando: a) superfície polida no modo BSE após aquisição de EDS nas regiões demarcadas pelo círculo tracejado (Observa-se trincas ao redor da região onde os espectros de EDS foram coletados) e b) espectros de EDS mostrando pico relativamente intenso de Y.

BCY15Zn

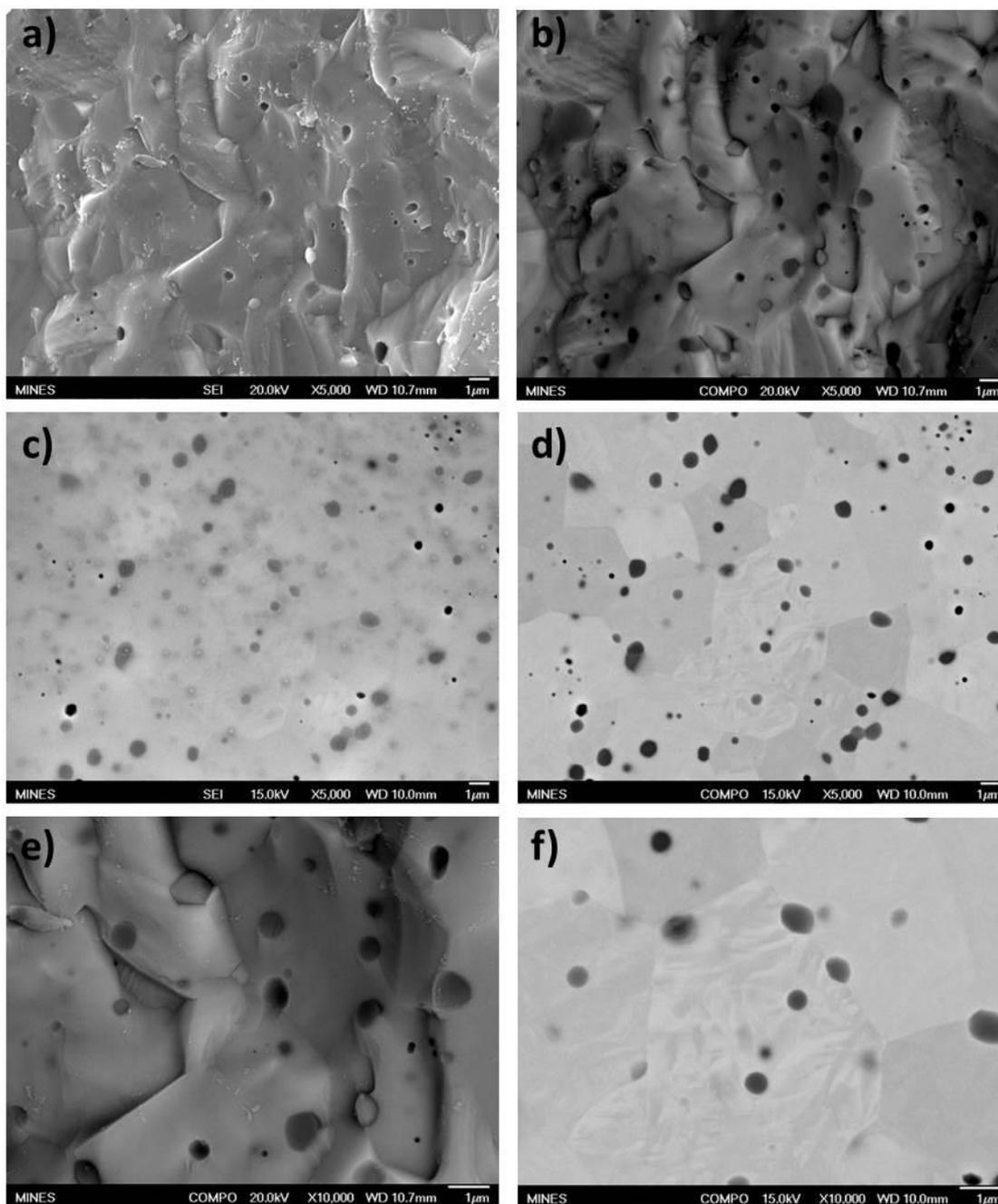


Figura 4.57 Micrografias de MEV da amostra BCY15Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

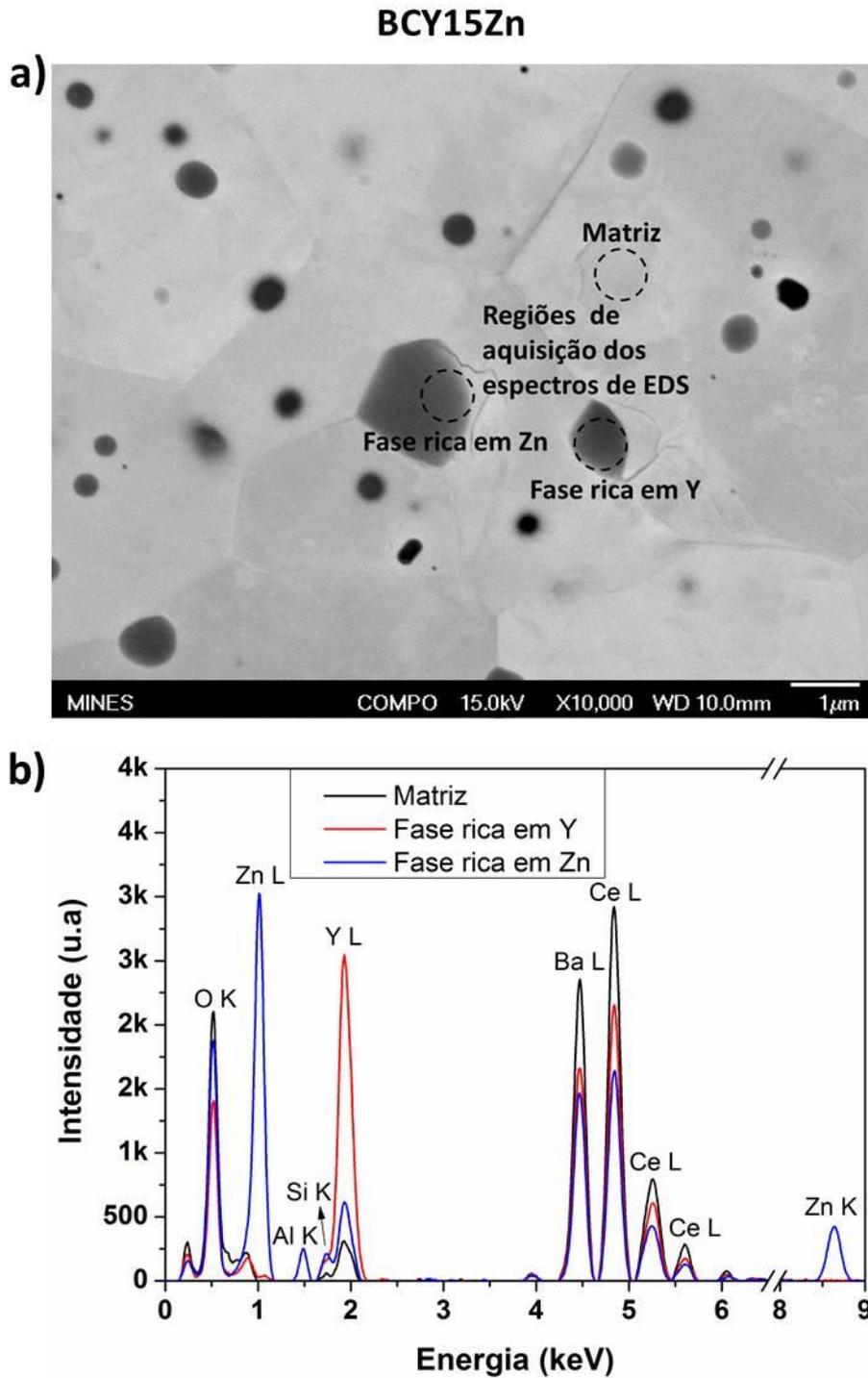


Figura 4.58 Micrografias de MEV da amostra BCY15Zn mostrando: a) superfície polida no modo BSE após aquisição de EDS nas regiões demarcadas pelo círculo tracejado (Observa-se trincas ao redor da região onde os espectros de EDS foram coletados) e b) espectros de EDS mostrando pico relativamente intenso de Y e outro de Zn.

BCY17

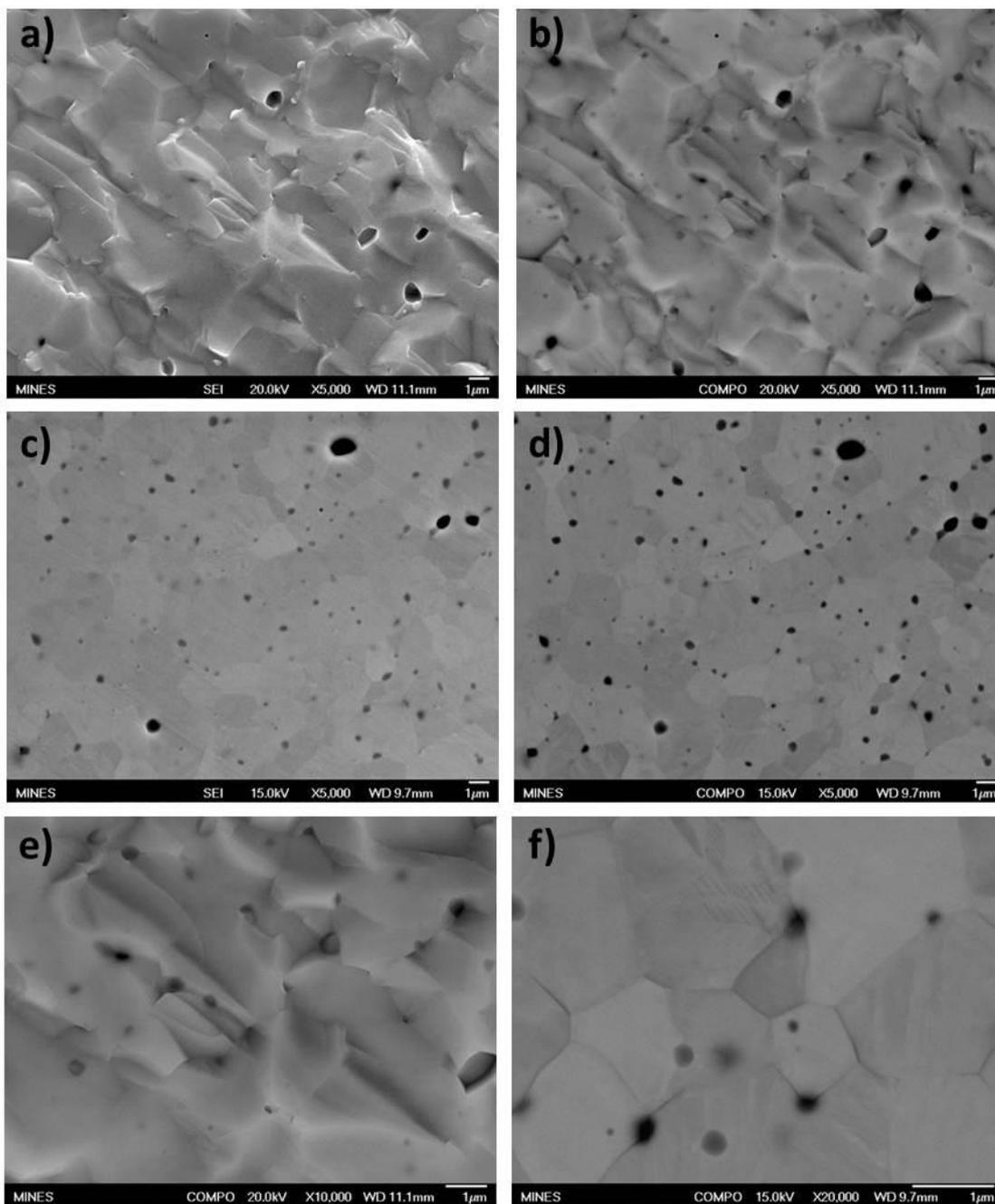


Figura 4.59 Micrografias de MEV da amostra BCY17 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 10k e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 20k.

BCY17Zn

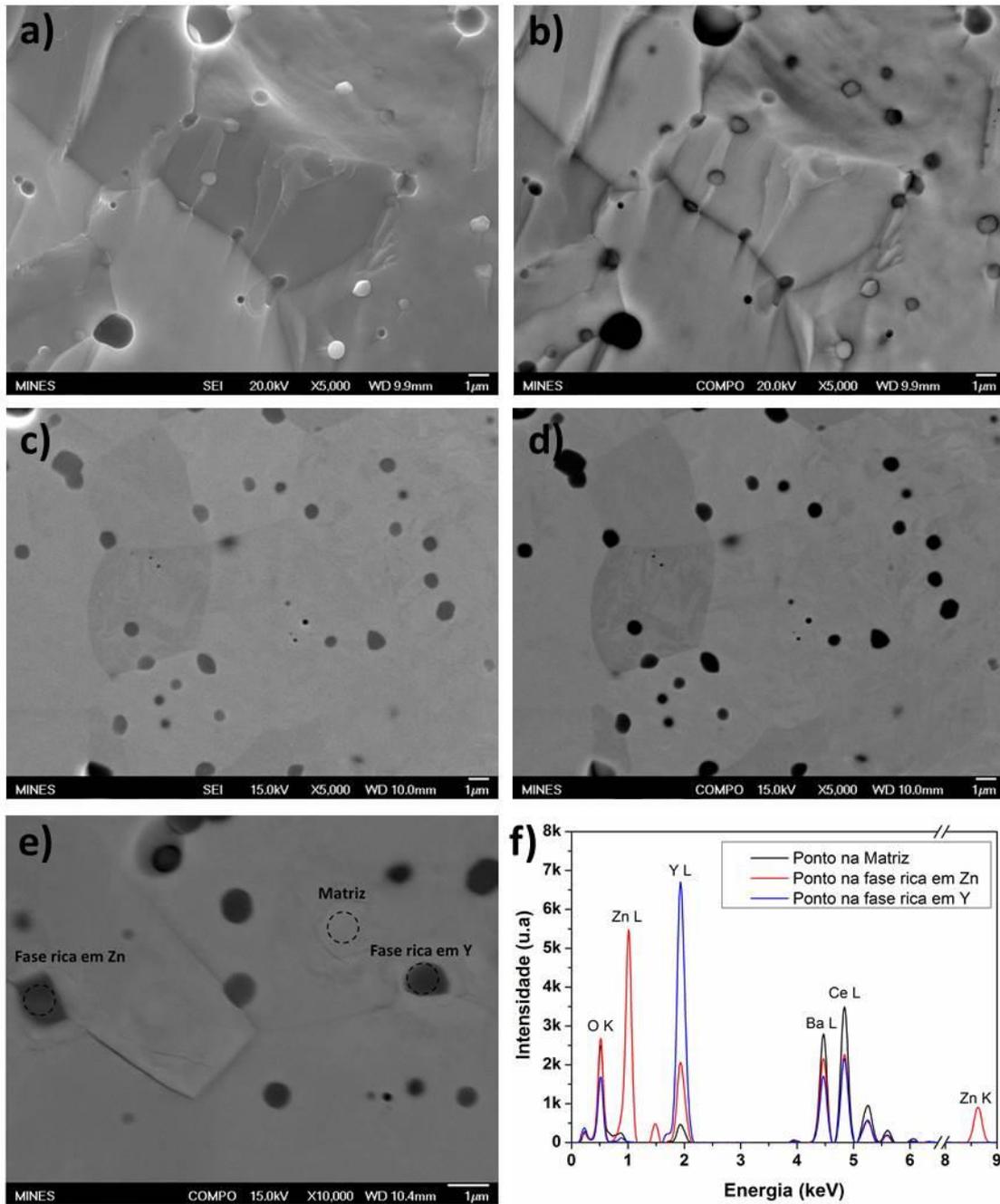


Figura 4.60 Micrografias de MEV da amostra BCY17Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo BSE, e) superfície polida no modo BSE após aquisição de EDS nas regiões demarcadas e f) espectros de EDS tirados nas 3 regiões demarcadas na imagem e).

BCY20

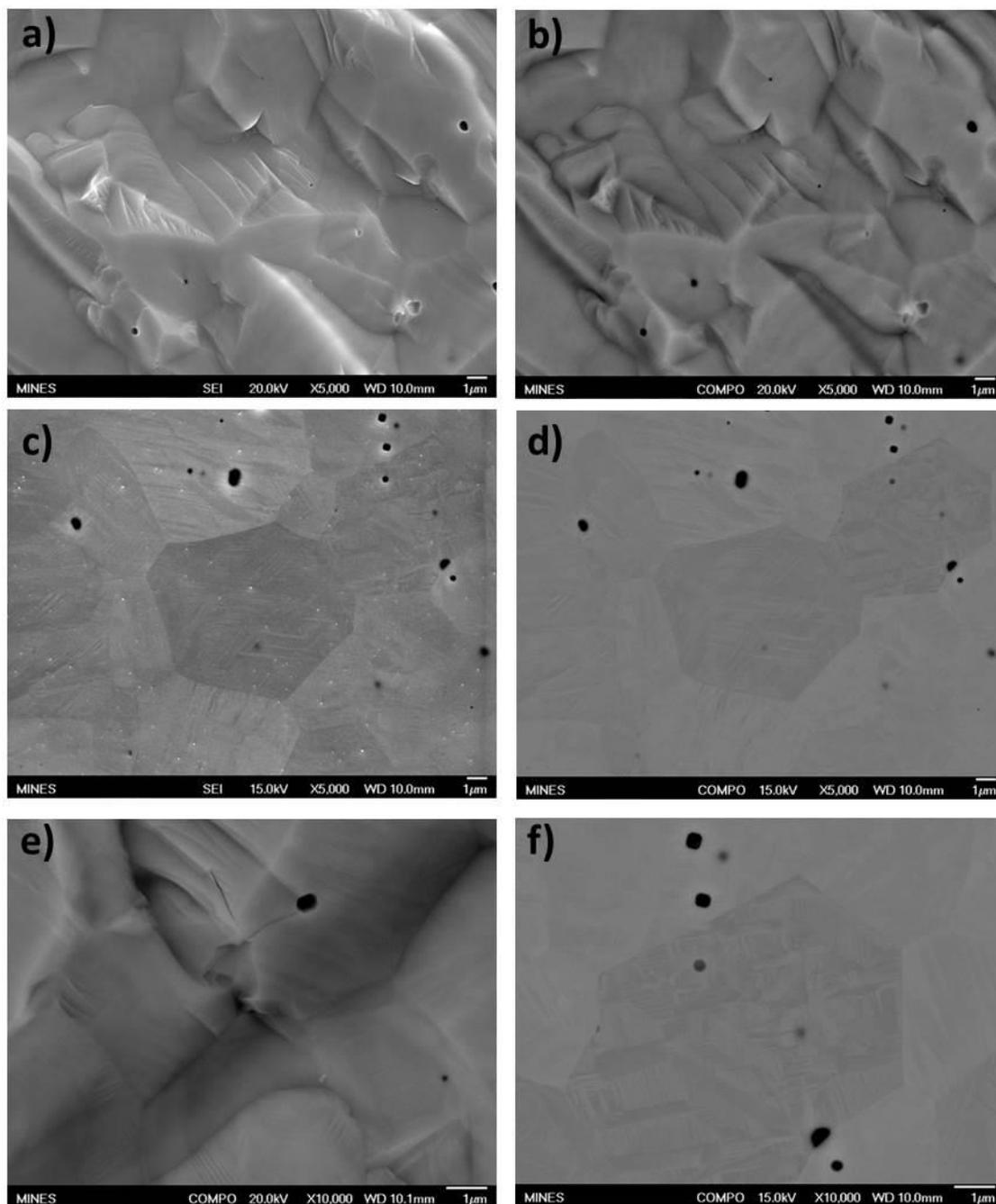


Figura 4.61 Micrografias de MEV da amostra BCY20 mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE. (OBS: as partículas brancas na superfície são resíduos de sílica coloidal), d) superfície polida no modo BSE, fratura no modo BSE com ampliação de 10k (s/ recobrimento com ouro) e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 10k.

BCY20Zn

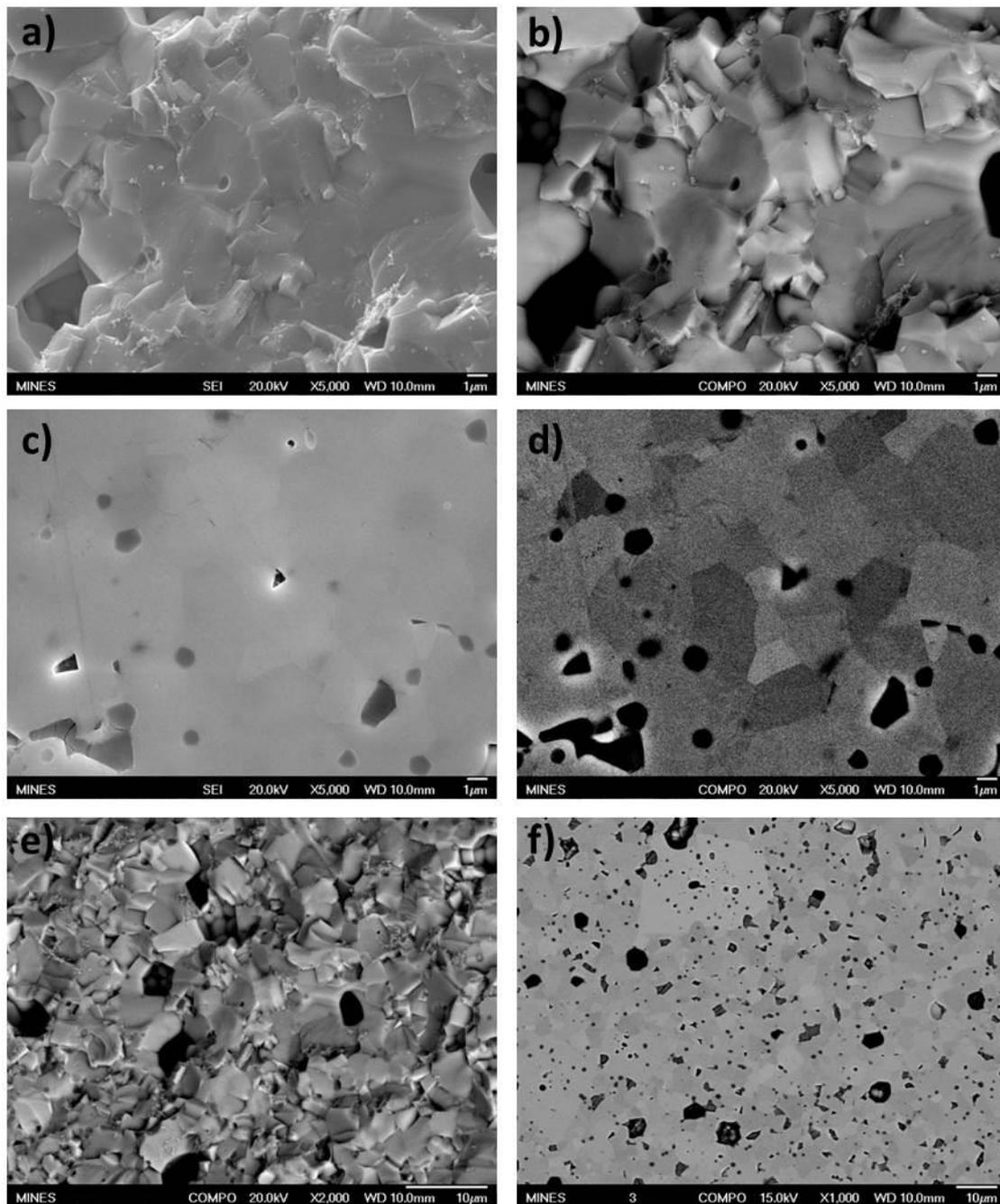


Figura 4.62 Micrografias de MEV da amostra BCY20Zn mostrando: a) superfície de fratura no modo SE, b) superfície de fratura no modo BSE, c) superfície polida no modo SE, d) superfície polida no modo SE – segunda região, e) superfície de fratura no modo BSE com ampliação de 2k e f) superfície polida no modo BSE com ampliação de 1k.

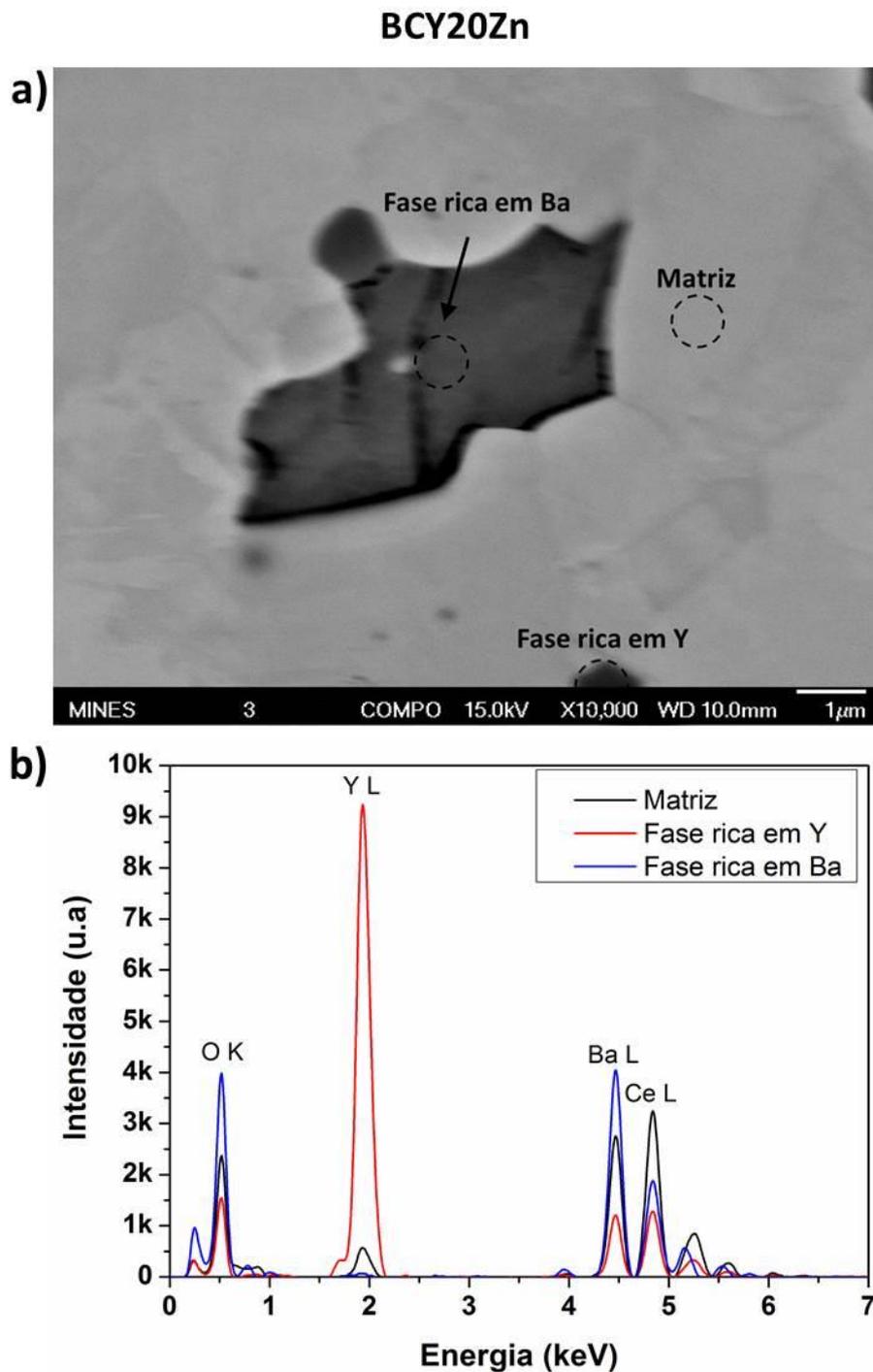


Figura 4.63 Micrografias de MEV da amostra BCY20Zn mostrando: a) superfície polida no modo BSE com demarcação das regiões onde os espectros de EDS foram coletados e b) espectros de EDS tirados nas 3 regiões demarcadas no quadro a).

No que tange ao perfil da fratura, todas as amostras apresentaram fratura do tipo intragranular.

Comparando as amostras polidas, é possível observar que, no caso das amostras sem Y (BC e BCZn), a adição de Zn, ocasionou menor tamanho de grão. Comparando as amostras com Y, observa-se que à medida que o teor de Y aumenta, o tamanho de grão aumenta.

Comparando as composições com e sem adição de ZnO é possível notar que, embora a temperatura de sinterização das amostras com ZnO tenha sido 225 °C abaixo da das amostras sem ZnO, o primeiro grupo de amostras apresentou visualmente maior tamanho de grão.

De maneira geral, observa-se que, não foi possível a obtenção de uma microestrutura monofásica, estando presente uma fase secundária rica em Ce ou Y para as amostras sem adição de ZnO e duas fases secundárias nas amostras com adição de ZnO, sendo uma rica em Zn e a outra rica em Ce ou Y.

A fase rica em Ce ocorreu apenas nas duas composições sem ítrio, BC e BCZn (Figuras 4.40 e 4.41) e, considerando o espectro de EDS obtido para partícula branca na amostra BCZn (Figura 4.42 b)), e o resultado obtido no processo de quantificação deste espectro (66,4 %at. de O e 33,6 %at de Ce), é possível concluir que, esta fase é composta de CeO₂, dada a composição experimental estar muito próxima da composição teórica para este composto que é 66,7 %at. de O e 33,3 %at. de Ce. Não obstante, este resultado corrobora com o resultado mostrado anteriormente de ER, no qual foi identificado apenas para as amostras BC e BCZn, a banda em 472 cm⁻¹, que, de acordo com a literatura, seria oriunda de CeO₂ não reagido.

Como neste trabalho as amostras foram obtidas *via* processo citrato e não por reação convencional de estado sólido, não há sentido em se falar em CeO₂ não reagido. Uma possível origem desta fase estaria relacionada a um desvio na estequiometria ocasionada, por exemplo, por perda de Ba durante o processo de sinterização.

Considerando o diagrama de fases para o sistema BaO-CeO₂ publicado por Guha e Kolar [65] (Figura 2.7 a), observa-se que o composto BaCeO₃ é altamente estequiométrico e funde-se incongruentemente a 1480 °C³⁹ levando

³⁹ Esta temperatura é citada no artigo escrito por Guha e Kolar.

a formação de fase líquida + CeO_2 . Esta fase líquida seria composta por cerca de 96 % em mol de BaCeO_3 + 4 % em mol de BaO ⁴⁰. Se a temperatura de decomposição proposta por Guha e Kolar estiver correta, a sinterização para amostra BC neste trabalho foi feita cerca de 20 °C acima do ponto de decomposição do BaCeO_3 , ou seja, o suficiente para formação de aproximadamente 3 % em mol de CeO_2 durante o patamar de sinterização⁴¹. Se parte do BaO que constitui a fase líquida se volatilizou durante a sinterização, pode ter havido um deslocamento da composição geral para o campo $\text{BaCeO}_3 + \text{CeO}_2$, levando a formação de CeO_2 .

Considerando que a temperatura de sinterização da amostra BCZn foi de 1275 °C, ou seja, 205 °C abaixo da temperatura de decomposição do cerato de bário, e mesmo assim, houve a ocorrência de CeO_2 como segunda fase, acredita-se que, a adição de ZnO , levou a um abaixamento do patamar peritético para um valor abaixo de 1275 °C.

Como observado na micrografia mostrada na Figura 4.42 a) e nos espectros das diferentes fases mostrados no quadro b) da mesma Figura, observou-se também a presença de uma fase rica em Zn. Determinar a composição desta fase por EDS não é muito simples dado que, o tamanho desta partícula é menor do que o tamanho da bolha de interação ao redor da área incidida pelo feixe de elétrons, de modo que, além do pico referente ao Zn, percebe-se também picos de menor intensidade referente ao Ce e Ba que, podem ser oriundos da matriz ao redor e não propriamente da partícula.

A partir da composição BCY10 (Figura 4.43), até a composição BCY17Zn (Figura 4.60), observa-se um padrão consistente de comportamento das amostras. Todas as composições sem adição de ZnO dentro deste intervalo apresentaram uma segunda fase rica em Y, via de regra, na região de contorno de grão e de formato aproximadamente circular. Já para as composições com adição de ZnO , dentro do intervalo supracitado, houve a

⁴⁰ Estes valores foram obtidos traçando-se uma linha vertical no diagrama da Figura 2.7 a) entre a junção da linha *liquidus* com o patamar de reação peritética e o eixo das composições.

⁴¹ Este valor foi estimado utilizando a regra da alavanca no diagrama da Figura 2.7 a), considerando a composição do BaCeO_3 , sendo a reta horizontal traçada na altura de 1500 °C, dentro do campo L + CeO_2 , limitada pela linha *liquidus* a esquerda e pelo campo 100 % CeO_2 a direita.

presença de uma fase secundária rica em ítrio e outra rica Zn e, no caso destas, a formação de segunda fase se deu tanto na região de contorno quanto dentro do grão. Também é possível notar visualmente, que o tamanho das partículas de segunda fase para as amostras sem adição de ZnO é bastante inferior ao das amostras contendo ZnO.

Novamente, como no caso da partícula rica em ZnO da amostra BCZn, determinar a composição exata das partículas ricas em Y e das ricas em Zn não foi possível dado o tamanho delas que, novamente, foi menor do que o tamanho da bolha de interação.

Uma análise similar a formação da fase rica em Ce nas composições BC e BCZn pode ser feita para a formação da fase rica em Y. Para isto se faz necessário uma análise do sistema ternário BaO-CeO₂-Y₂O₃. Todavia, como mostrado o item 2.3.5, não há na literatura um diagrama ternário completo para este sistema, apenas os três binários e uma isoterma a 810 °C, obtida a uma pressão parcial de 100 Pa. Numa tentativa de se visualizar o diagrama ternário do sistema BaO-CeO₂-Y₂O₃, mesmo incompleto, foi feita uma montagem no programa *autoCAD 2016* a partir dos binários e da isoterma citada anteriormente e que é mostrado na Figura 4.64.

Fazendo a mesma consideração de que, parte do Ba pode ter se volatilizado durante a queima, isto deslocaria o ponto da composição BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} indicado no diagrama, para região do diagrama rica em CeO₂ e Y₂O₃. Como experimentalmente, verificou-se apenas a formação de uma fase rica em Y, é possível que a composição tenha se deslocado na direção do canto rico em Y.

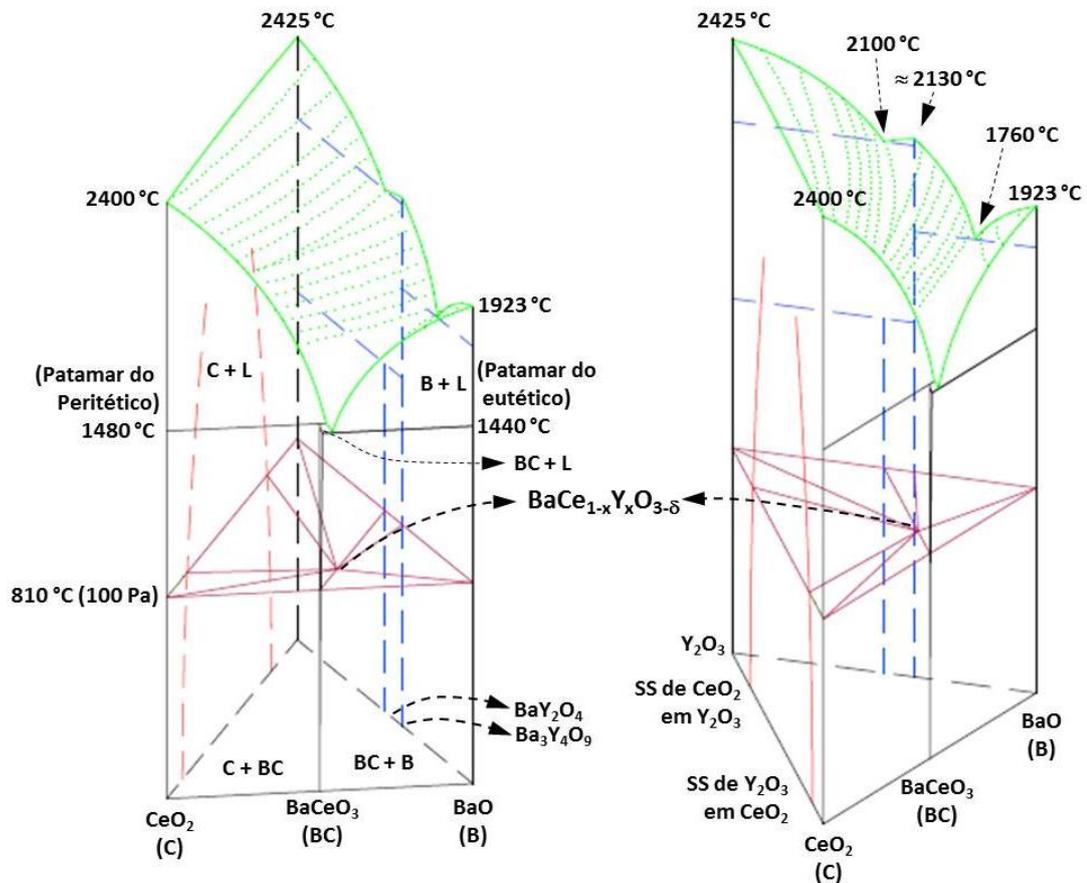


Figura 4.64 Diagrama ternário incompleto montado no programa *AutoCAD 2016* a partir dos diagramas binários BaO-CeO₂, BaO-Y₂O₃ e CeO₂-Y₂O₃ disponível nas referências [65-67] e da isoterma do ternário BaO-CeO₂-Y₂O₃ disponível na referência [68]. OBS: O diagrama da direita é uma rotação do diagrama da esquerda facilitando a visualização do binário CeO₂-Y₂O₃.

As duas amostras contendo 20 % at. de Y (BCY20 e BCY20Zn) apresentaram um comportamento anômalo. Enquanto a amostra BCY20 foi a única que não apresentou partículas de fase secundária rica em Y, a amostra BCY20Zn, além das partículas ricas em Y e das ricas em Zn, apresentou uma terceira fase secundária rica em Ba (partícula escura no centro da Figura 4.63 a).

Como pode ser observado no espectro de EDS da Figura 4.63 b), além dos picos referente ao Ba, foi detectado picos referente ao Y, Zn, O e C. A quantificação deste espectro forneceu os seguintes valores em porcentagem atômica: Ba (27,8), Zn (0,65), Y (0,42), C (33,3) e O (37,9). Desconsiderando

os elementos C e O no processo de quantificação, o resultado foi: Ba (95,6), Zn (2,8) e Y (1,7). Dado as dimensões da partícula analisada (aproximadamente 2 μm de comprimento por 1.5 μm de largura) e a não detecção de picos de Ce no espectro, é provável que não houve contribuição significativa da matriz para o espectro.

A presença de C neste espectro é um forte indicativo de que houve formação de carbonato de bário nesta partícula (provavelmente as faixas mais escuras). Guha e Kolar [65], ao fazerem o estudo para determinação do diagrama de fases BaO-CeO₂ citaram uma dificuldade de se trabalhar com as composições ricas em BaO, devido ao fato da fase (BaO) se desintegrar rapidamente, mesmo em temperatura ambiente.

Levando em consideração que não foi utilizado reagentes a base de carbonatos e que o carbono oriundo do ácido cítrico e do Hexaethylcellulose se volatilizaram durante o processo de calcinação, é possível que o carbono presente nesta fase, seja oriundo da degradação do PVB utilizado como ligante, e se difundido para a partícula durante o processo de sinterização.

Com relação à amostra BCY20, a não presença da fase secundária rica em Y pode estar relacionada ao fato de que esta foi a única composição que apresentou predominantemente uma estrutura monoclinica, ao invés de ortorrômbica.

4.1.5 Espectroscopia de impedância

4.1.5.1 Influência do tratamento em atmosfera rica em vapor de água

Nas Figuras 4.65 e 4.66 são apresentados os espectros de impedância (EI), representados por pontos, obtidos para as amostras BCY10, BCY10Zn, BCY15, BCY15Zn, BCY20 e BCY20Zn, nas condições a seco e após tratamento em atmosfera rica em vapor de água respectivamente.

Os EI são compostos por uma parte real, medida em $k\Omega$, que foi normalizada pela área do eletrodo e espessura da pastilha (razão A/e), de modo que, o valor mostrado no eixo das abscissas se refere à resistividade

elétrica (ρ) da composição, medida em $k\Omega.cm$. O eixo das ordenadas é a parte imaginária da impedância e é medida em $k\Omega$.

Juntamente com os EI, é plotado para cada composição, uma curva da frequência (F) em função de ρ , representada por uma linha de cor igual ao EI. Traçando-se uma linha vertical de qualquer ponto do EI até se interceptar sua respectiva curva $F = f(\rho)$, é possível saber a qual frequência, determinado ponto do EI equivale, o que por sua vez indica de qual parte da microestrutura o semicírculo é originário. Por exemplo, o primeiro semicírculo da amostra BCY20 na Figura 4.65 (pontos na cor violeta), tem seu ponto de máximo em aproximadamente 10^6 Hz (seguir linhas tracejas na cor violeta), que é característico do processo de relaxação do grão. Já o segundo semicírculo, tem o ponto de máximo próximo a aproximadamente 10^3 Hz e diz respeito à contribuição do contorno de grão. Por fim, o último semicírculo, com frequência em torno 10^1 Hz é devido à polarização na interface entre eletrodo e o eletrólito [101].

Analisando a Figura 4.65, se observa-se que, todas as amostras plotadas na condição a seco, apresentaram semicírculos referentes à contribuição do grão e contorno de grão, o que se repetiu para as demais composições.

Nota-se também que, para algumas composições como, por exemplo, a BCY15 e BCY20Zn, o semicírculo referente ao contorno de grão é maior do que o semicírculo referente a resistividade do grão; para as composições BCY20 e BCY15Zn, o inverso é verdadeiro.

Isto pode ser explicado comparando-se visualmente o tamanho de grão destas amostras. Vê-se que, o tamanho médio de grão das composições BCY15Zn (Figura 4.57 d) e BCY20 (Figura 4.61 d) é maior do que o das amostras BCY15 (Figura 4.56 d) e BCY20Zn (Figura 4.62 d). Maior tamanho médio de grão implica em uma menor fração volumétrica do contorno de grão em relação ao volume total do corpo de prova, o que justifica o tamanho menor do semicírculo.

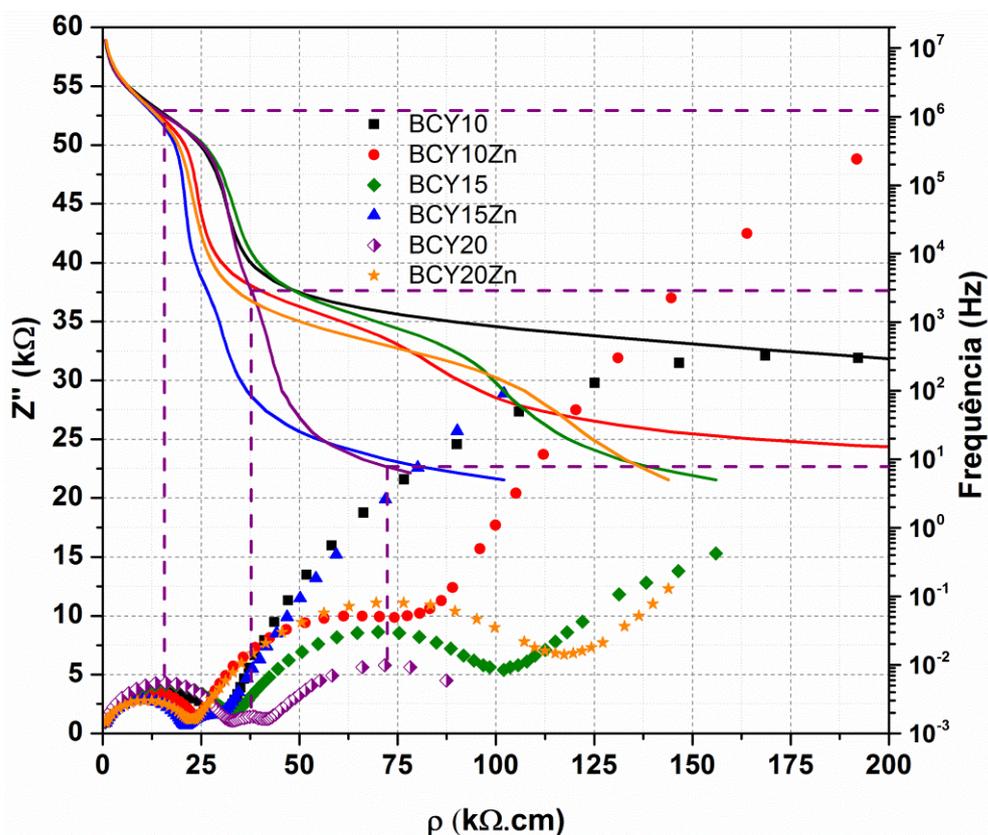


Figura 4.65 Espectros de impedância normalizados pela área do eletrodo e espessura da pastilha, obtidos a 150 °C para as amostras BCY10, BCY10Zn, BCY15 e BCY15Zn sem tratamento prévio em atmosfera de vapor de água.

Ao se comparar os EI mostrados na Figura 4.65 (obtidos a seco) com os mostrados na Figura 4.66 (obtidos após tratamento em atmosfera rica em vapor de água), nota-se uma redução nos valores de ρ_{total}^{42} para todas as composições, exceto a BCY20, cujo valor inclusive aumentou. Esta redução quase geral nos valores de resistividade, que também aconteceu nas demais composições não representadas nas Figuras 4.65 e 4.66, mostra que, o tratamento em atmosfera rica em vapor de água foi efetivo para o aumento da concentração de prótons na estrutura. Em alguns casos, como por exemplo, o da composição BCY15 (pontos na cor verde), a redução em ρ_{total} foi de aproximadamente 105 kΩ.cm para 16 kΩ.cm, ou seja, uma redução de

⁴² A resistividade total (ρ_{total}) é a soma das resistividades do grão (primeiro semicírculo) e do contorno de grão (segundo semicírculo). No espectro de impedância este valor é obtido no ponto de intersecção do semicírculo referente ao contorno de grão com o eixo das abcissas.

aproximadamente 85 %. Em termos de condutividade elétrica específica (σ), que é o inverso da resistividade, o tratamento em atmosfera rica em vapor de água possibilitou um aumento de aproximadamente 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 63 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 150 °C, ou seja, 6,3 vezes.

No caso da amostra BCY20, além de não ter havido redução na resistividade total, houve inclusive um aumento de aproximadamente 40 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ para 66 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Não obstante, não foi possível identificar um semicírculo referente à contribuição de contorno de grão no espectro obtido após o tratamento em vapor de água.

Como discutido anteriormente, esta composição foi a única que apresentou uma estrutura monoclinica $I2/m$, que segundo a literatura, está associado à hidratação da amostra. Uma possibilidade para o aumento da resistividade é que o tratamento em atmosfera rica em vapor de água tenha levado a degradação parcial da amostra. Se esta degradação se deu preferencialmente *via* contorno de grão, isto justificaria o desaparecimento do semicírculo referente ao contorno, dado que esta região da microestrutura foi alterada.

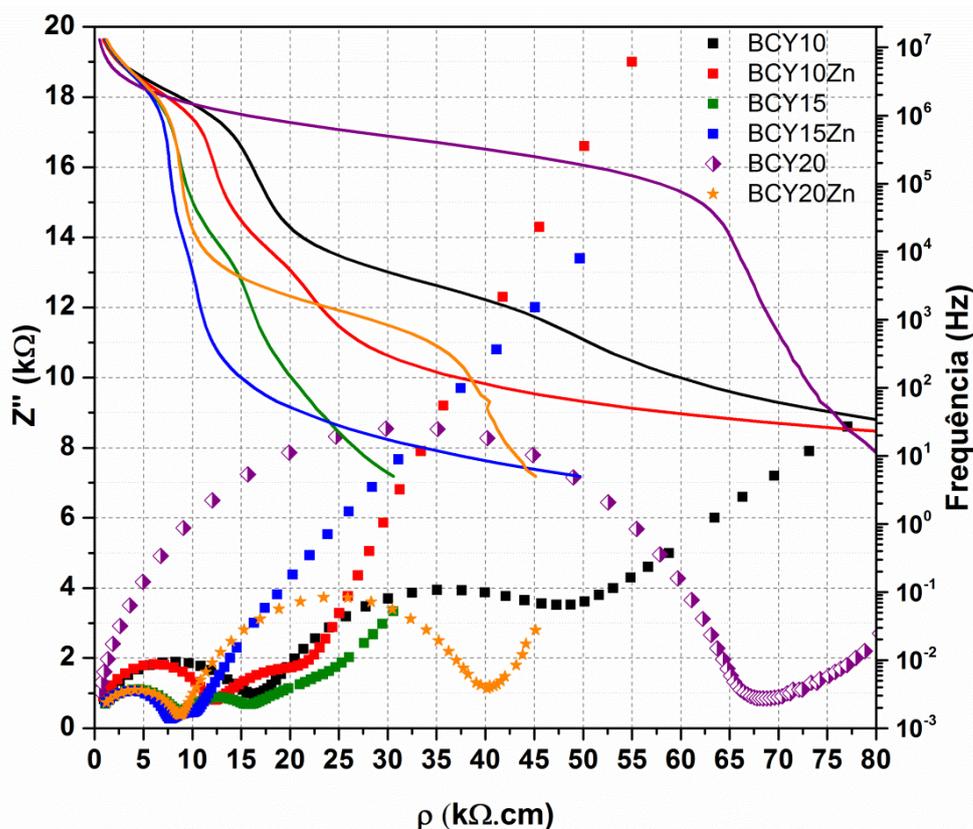


Figura 4.66 Espectros de impedância normalizados pela área do eletrodo e espessura da pastilha, obtidos a 150 °C para as amostras BCY10, BCY10Zn, BCY15 e BCY15Zn após tratamento em atmosfera de vapor de água a 600 °C por 15 h.

Com o aumento da temperatura de medida os espectros de impedância se deslocaram para frequências maiores não sendo mais observados os semicírculos de grão e contorno na faixa de frequências analisada.

4.1.5.2 Curvas de condutividade (curvas Arrhenius)

Da Figura 4.67 a Figura 4.69 são mostradas todas as curvas de condutividade elétrica em função do inverso da temperatura obtida. O eixo das ordenadas é mostrado em escala logarítmica, sendo os valores o produto da condutividade elétrica pela temperatura de obtenção dos EI. Já o eixo das abscissas é mostrado como sendo o inverso da temperatura em K sob mil ($1000/T$).

Para cada composição é mostrada a curva de condutividade elétrica referente ao grão, específica do contorno e a condutividade total, todas elas nas condições sem tratamento, que será chamado *seco* nas Figuras; e após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água, que será chamado de *úmido*.

As escalas nos eixo das abscissas e das ordenadas estão todas no mesmo intervalo de modo a facilitar uma comparação visual entre as diferentes composições, exceto para as amostras BC e BCZn que, por serem mais resistivas, tiveram que ser mostradas em outro intervalo de temperatura e condutividade.

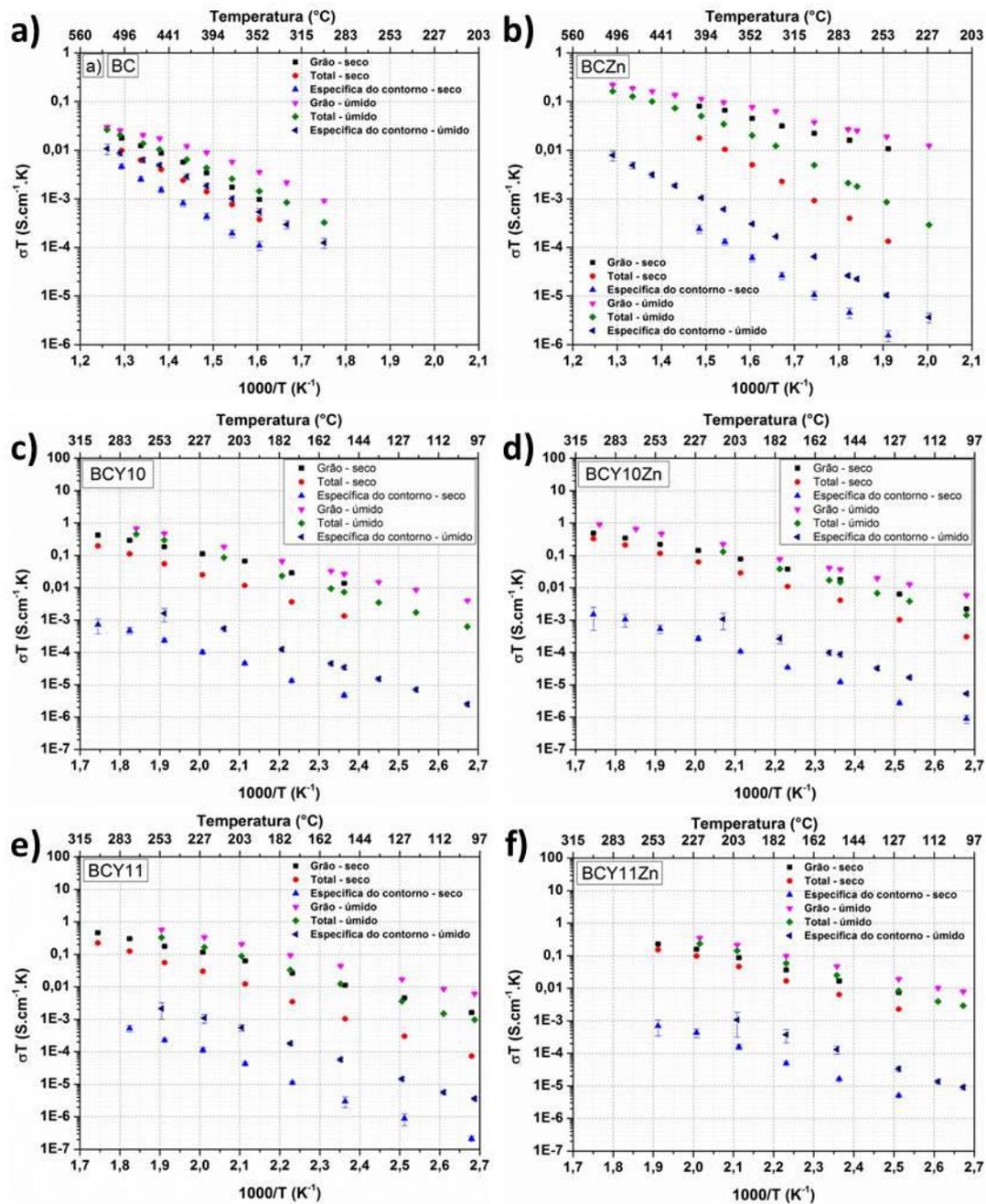


Figura 4.67 Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BC, b) BCZn, c) BCY10, d) BCY10Zn, e) BCY11 e f) BCY11Zn.

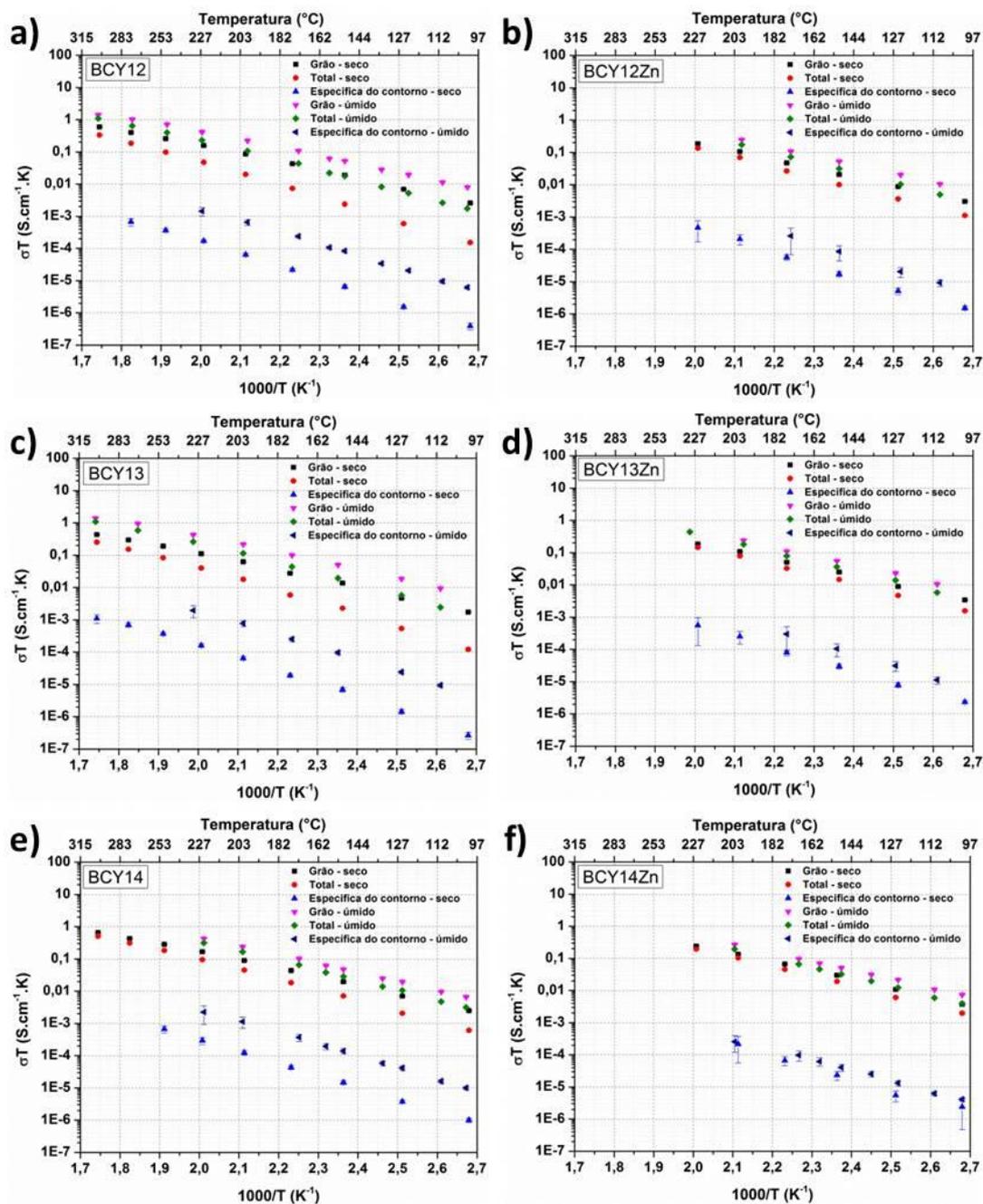


Figura 4.68 Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BCY12, b) BCY12Zn, c) BCY13, d) BCY13Zn, e) BCY14 e f) BCY14Zn.

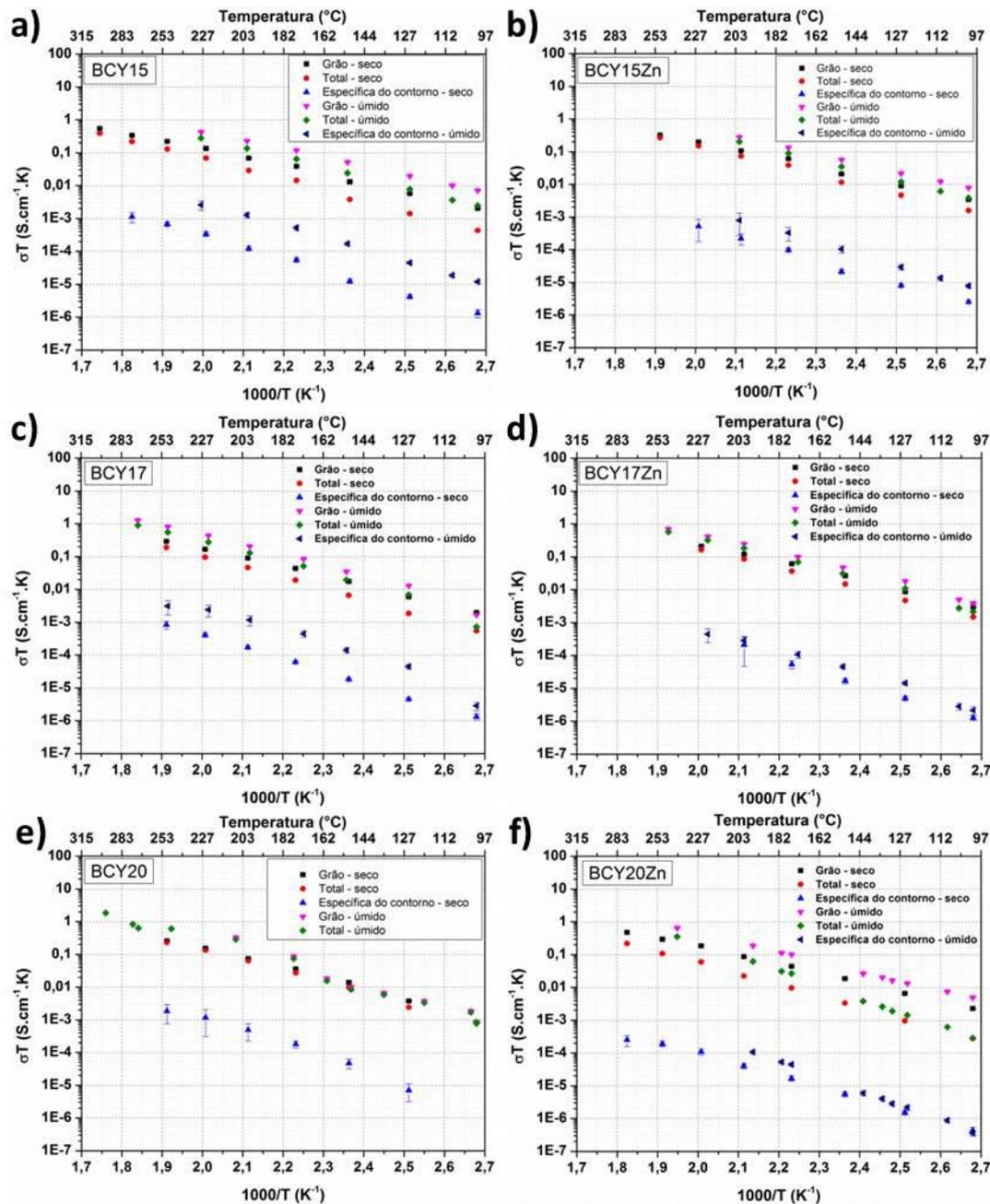


Figura 4.69 Curvas de Arrhenius para condutividade do grão, contorno e total a seco e após tratamento em atmosfera de vapor de água para as amostras a) BCY15, b) BCY15Zn, c) BCY17, d) BCY17Zn, e) BCY20 e f) BCY20Zn.

Como pode ser observado, dentro do intervalo de temperatura mostrado, todas as composições estão com os valores de condutividade do grão e total, nas condições *seco* e *úmido* na mesma ordem de grandeza, exceto a BC e BCZn que estão cerca de uma ordem de grandeza abaixo.

Nota-se também que, para todas as composições, exceto a BCY20, a condutividade de todas as componentes seguiu a mesma sequência: $\text{grão}_{\text{úmido}} > \text{grão}_{\text{seco}}$, $\text{total}_{\text{úmido}} > \text{total}_{\text{seco}}$, $\text{contorno}_{\text{úmido}} > \text{contorno}_{\text{seco}}$. Isto reforça o que foi comentado anteriormente sobre o fato do tratamento em vapor de água ter aumentado a concentração de defeitos protônicos na estrutura aumentando a condutividade.

Outra observação é que, para qualquer composição, a condutividade específica do contorno de grão é cerca de duas a três ordens de grandeza abaixo da condutividade do grão, mostrando seu caráter resistivo.

Também nota-se que, comparando o grupo das composições sem adição de ZnO (coluna da esquerda) com as amostras contendo ZnO (coluna da direita), o tratamento em atmosfera rica em vapor de água foi mais efetivo no primeiro grupo, dado o maior espaçamento entre as curvas na condição a *seco* e *úmido*. Esta observação reflete as diferentes microestruturas presentes nestes dois grupos de amostra.

Considerando que o ZnO atua na fase líquida durante a sinterização, uma possível explicação para o menor grau de hidratação das amostras com aditivo seria uma alteração da composição da fase líquida causada pela presença de ZnO, aumentando o molhamento desta fase no contorno durante a sinterização. Este maior molhamento desta fase líquida no contorno deve inibir a hidratação durante o tratamento térmico.

Posteriormente, estes resultados serão mais bem discutidos em termos quantitativos da variação da energia de ativação (coeficiente angular da curva de Arrhenius) com a teor de ítrio e a presença ou não de ZnO, e também da condutividade total a 600 °C.

4.1.6 Resumo parcial conclusivo da primeira parte

Os valores de densidade relativa obtidos ficaram acima de 95 %. Para grande maioria das composições, os valores ficaram acima de 97,5%, exceto a BC, BCZn e BCY20Zn. Justificativas para os valores altos de densidade pós-

sinterização obtidos podem ser: os valores elevados de densidade a verde (em torno de 63,7 %), que podem ter facilitado a difusão das espécies durante a queima, além da utilização de parâmetros de sinterização próximos ao valor ideal para este material. Já para as três composições com valores de densidade um pouco a baixo, uma possível explicação é que, os parâmetros ideais de sinterização variam com o teor de ítrio e para estas composições, provavelmente, outra temperatura de sinterização deveria ter sido utilizada.

Por meio de DRX, identificou-se que, todas as composições sintetizadas apresentaram estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pnma$, exceto a composição BCY20, que apresentou uma estrutura majoritária monoclinica de grupo espacial $I2/m$. Para esta amostra, há uma segunda fase, também do tipo perovskita, mas de difícil identificação. De acordo com a literatura [59,63], as opções mais plausíveis são romboédrica $R\bar{3}c$ ou ortorrômbica de corpo centrado $Imma$.

Embora tenha sido verificada por meio de MEV e ER, a presença de fases secundárias de outra natureza que não uma estrutura do tipo perovskita, por meio da técnica de DRX não foi possível sua detecção, o que é um indicativo de que a porcentagem destas fases é bastante baixa, menor do que de 4 a 5 % em mol.

Os resultados de ER mostraram espectros semelhantes na região de baixo número de onda (de 0 a 400 cm^{-1}) para todas as composições, mas diferentes na região de número de onda alto (acima de 400 cm^{-1}). Nesta região, foi possível separar quatro grupos de amostras: as composições sem Y (BC e BCZn), as composições com ítrio e sem ZnO (BCY10, BCY11, ..., BCY17), a composição BCY20 e as composições com ítrio e com ZnO (BCY10Zn, BCY11Zn, ..., BCY20Zn).

Foi observado que, para os picos com número de onda baixo, a intensidade do sinal de espalhamento Raman diminui com o aumento do teor de ítrio, enquanto que, para os picos em número de onda alto a intensidade aumenta com o aumento da concentração de ítrio.

Por meio da análise da superfície de fratura no MEV, observou-se que, todas as composições apresentaram fratura do tipo intra-granular.

Já por meio da análise da superfície polida, observou-se que, todas as composições, exceto a BCY20 apresentaram fase(s) secundária(s) de outra natureza que não perovskita. As composições BC e BCZn apresentaram uma fase secundária rica em Ce que, corroboradas pelo resultado da quantificação dos espectros de EDS e do pico em 472 cm^{-1} presente nos espectros de espalhamento Raman destas amostras, é CeO_2 . Já as amostras contendo ítrio e sem aditivo apresentaram uma fase secundária rica em Y. Todas as composições contendo aditivo de sinterização, além da fase rica em Y ou Ce, no caso da BCZn, apresentaram também uma fase rica em Zn.

Por meio de EI foi possível à obtenção das curvas da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura (curvas de Arrhenius). Foi possível, a obtenção de curvas de condutividade na condição a seco e após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água. Além disto, conseguiu-se separar as contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade total, exceto para amostra BCY20 na condição *úmido*, onde a contribuição do contorno não foi observada.

Ficou evidente que o tratamento em atmosfera rica em vapor de água foi mais eficiente para o grupo de amostras sem adição de ZnO, dado o maior espaçamento entre as curvas nas condições *úmido* e *seco*. Exceção foi a amostra BCY20 cuja explicação para o não aumento da condutividade após o tratamento é sua estrutura monoclinica que, segundo Takeuchi e colaboradores [59], é resultante da exposição da estrutura romboédrica a umidade, de tal modo que, esta amostra já estaria saturada em hidroxilas antes do tratamento.

Apenas por meio das técnicas utilizadas (DRX, ER, MEV e EDS), não foi possível a caracterização das fases ricas em Zn e Y.

4.2 Segunda parte

4.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (análise quantitativa)

A partir dos resultados obtidos anteriormente chegou-se a conclusão que, o teor de ítrio na matriz era na realidade, inferior ao teor nominal devido ocorrência da fase rica em ítrio. Para fins de comparação de como diversas propriedades variam com a alteração do teor de ítrio na amostra, utilizar os valores nominais levariam a conclusões errôneas. Com base nisto, se fez necessário determinar o teor real de ítrio na matriz por meio de análise *via* EDS utilizando os procedimentos descritos anteriormente.

Todos os resultados a serem mostrados nas Tabelas de 4.5 a 4.10, já estão convertidos para fração atômica. Por exemplo, para um resultado em % atômica considerando apenas os elementos Ba, Ce e Y no processo de quantificação, os valores Ba (50), Ce (40) e Y (10) são equivalentes as frações atômicas Ba (1), Ce (0,8) e Y (0,2), ou uma fórmula química equivalente a $Ba_{1,00}Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$.

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são mostrados os valores obtidos para análise de EDS em uma área de aproximadamente $11450 \mu m^2$, que é equivalente a uma ampliação de 1000x no microscópio de varredura utilizado.

Como se observa, os valores experimentais estão bastante próximos do valor nominal, especialmente os referentes ao Y. Experimentalmente, se justifica esta precisão de valores pelo fato do pico $L\alpha$ do ítrio (1,922 keV) no espectro de EDS estar isolado dos picos $L\alpha$ do Ba (4,465 keV) e do Ce (4,839 keV), não havendo sobreposição entre eles. Não obstante, o não recobrimento com ouro, exceto para amostra BC e BCZn, evitou a presença do pico $Au_{M\alpha}$ em 2,12 keV, que estaria parcialmente sobreposto com $Y_{L\alpha}$, aumentando a imprecisão na quantificação.

No caso dos valores referentes ao Ba e Ce, nota-se uma maior imprecisão, mas cujo o erro percentual, ainda baixo, ficou em torno de 1,5%⁴³.

⁴³ Este valor foi calculado para o Ba dado que o valor para este elemento é constante para todas as composições sintetizadas com valor nominal igual a 50 % at (ou 1 em fração

Isto está associado ao fato destes dois picos e seus satélites estarem parcialmente sobrepostos no espectro de EDS, dificultando a determinação precisa de uma linha de base para extração do ruído sob os picos e fazendo com que a quantificação seja feita por meio da deconvolução deles, trazendo mais incertezas ao resultado.

Na Tabela 4.7 são mostrados o valor da soma dos valores de quantificação obtidos para os elementos Ce e Y para cada composição e suas respectivas incertezas. Em tese, este valor deveria ser igual a um para qualquer composição, dado que a fração de átomos de Y e Ce ocupando o sítio B na estrutura perovskita é complementar. Vê-se que, os valores obtidos experimentalmente estão bastante próximos de *um*, sendo que, para várias amostras, o valor ficou dentro da faixa de incerteza.

Tabela 4.5 Composição química geral das amostras obtida experimentalmente *via* EDS no modo varredura em um área de aproximadamente 11449 μm^2 para as amostras sem adição de ZnO.

Amostra	Composição nominal:	Composição experimental (amostras sem ZnO)					
		Ba	δBa	Ce	δCe	Y	δY
BC	BaCeO ₃	1.04	± 0.01	0.962	± 0.009	-	
BCY10	BaCe _{0,90} Y _{0,10} O _{2,950}	1.015	± 0.004	0.884	± 0.004	0.101	± 0.002
BCY11	BaCe _{0,89} Y _{0,11} O _{2,945}	1.006	± 0.004	0.882	± 0.004	0.112	± 0.002
BCY12	BaCe _{0,88} Y _{0,12} O _{2,940}	1.009	± 0.004	0.868	± 0.004	0.123	± 0.002
BCY13	BaCe _{0,87} Y _{0,13} O _{2,935}	1.010	± 0.005	0.860	± 0.005	0.130	± 0.002
BCY14	BaCe _{0,86} Y _{0,14} O _{2,930}	1.024	± 0.005	0.838	± 0.004	0.139	± 0.002
BCY15	BaCe _{0,85} Y _{0,15} O _{2,925}	1.004	± 0.005	0.846	± 0.004	0.151	± 0.002
BCY17	BaCe _{0,83} Y _{0,17} O _{2,915}	1.010	± 0.004	0.814	± 0.004	0.176	± 0.002
BCY20	BaCe _{0,80} Y _{0,20} O _{2,900}	1.022	± 0.004	0.776	± 0.004	0.202	± 0.003

atômica) se considerado apenas Ba, Ce e Y no processo de quantificação.

Tabela 4.6 Composição química geral das amostras obtida experimentalmente *via* EDS no modo varredura em um área de aproximadamente 11449 μm^2 para as amostras com adição de 1% em massa de ZnO.

Amostra (BC...)	Composição nominal:	Composição experimental (amostras com ZnO)					
		Ba	δBa	Ce	δCe	Y	δY
Zn	BaCeO ₃	1.03	\pm 0.01	0.97	\pm 0.01	-	
Y10Zn	BaCe _{0,90} Y _{0,10} O _{2,950}	1.010	\pm 0.004	0.899	\pm 0.004	0.091	\pm 0.002
Y11Zn	BaCe _{0,89} Y _{0,11} O _{2,945}	1.002	\pm 0.004	0.884	\pm 0.004	0.114	\pm 0.002
Y12Zn	BaCe _{0,88} Y _{0,12} O _{2,940}	1.010	\pm 0.004	0.870	\pm 0.004	0.120	\pm 0.002
Y13Zn	BaCe _{0,87} Y _{0,13} O _{2,935}	1.010	\pm 0.005	0.858	\pm 0.004	0.133	\pm 0.002
Y14Zn	BaCe _{0,86} Y _{0,14} O _{2,930}	1.017	\pm 0.005	0.842	\pm 0.004	0.141	\pm 0.002
Y15Zn	BaCe _{0,85} Y _{0,15} O _{2,925}	1.004	\pm 0.005	0.842	\pm 0.004	0.154	\pm 0.002
Y17Zn	BaCe _{0,83} Y _{0,17} O _{2,915}	1.005	\pm 0.004	0.815	\pm 0.004	0.180	\pm 0.002
Y20Zn	BaCe _{0,80} Y _{0,20} O _{2,900}	0.997	\pm 0.007	0.828	\pm 0.007	0.175	\pm 0.004

Tabela 4.7 Soma dos valores de quantificação dos elementos Ce e Y de todas as composições sintetizadas (EDS no modo varredura em uma área de aproximadamente 11449 μm^2).

Composição	Ce + Y	$\delta(\text{Ce} + \text{Y})$	Composição	Ce + Y	$\delta(\text{Ce} + \text{Y})$
BC	0.962	\pm 0.009	BCZn	0.97	\pm 0.01
BCY10	0.985	\pm 0.005	BCY10Zn	0.990	\pm 0.005
BCY11	0.994	\pm 0.005	BCY11Zn	0.998	\pm 0.004
BCY12	0.991	\pm 0.005	BCY12Zn	0.989	\pm 0.004
BCY13	0.990	\pm 0.005	BCY13Zn	0.990	\pm 0.005
BCY14	0.976	\pm 0.005	BCY14Zn	0.983	\pm 0.005
BCY15	0.996	\pm 0.005	BCY15Zn	0.996	\pm 0.005
BCY17	0.990	\pm 0.004	BCY17Zn	0.995	\pm 0.004
BCY20	0.978	\pm 0.005	BCY20Zn	1.003	\pm 0.008
Média + Desvio Padrão	0,99	\pm 0,01		0,99	\pm 0,01

Após a confirmação de que a composição geral da amostra estava muito próxima da composição nominal, foi feita a quantificação da composição da matriz por meio de espectros de EDS coletados em diferentes pontos na matriz, sendo que, para cada composição foi coletado ao menos cinco espectros de modo a se obter um valor médio e seu respectivo desvio padrão.

Na Figura 4.70 é mostrado um exemplo de como a coleta foi feita para amostra BCY14Zn. Como se pode observar no quadro *b*, é possível ver as regiões de influência do feixe de elétrons demarcadas por trincas de formato aproximadamente circular ao redor das letras. Também se nota que, em comparação com o quadro *a*, que é a mesma região antes da coleta dos

espectros, houve uma visível alteração da imagem, sendo observadas manchas. Já no quadro c (mesma região no modo SE), se observa o sobressalto de alguns grãos. Uma possível explicação para o ocorrido é uma alteração estrutural local com dilatação da rede cristalina e conseqüentemente, do(s) grão(s), causada pelo calor gerado pela incidência do feixe de elétrons na região por tempo prolongado.

Como suporte a esta afirmação, se considerarmos que a profundidade (y) e a largura (x) do volume de interação (Figura 4.70 d) podem ser estimadas por meio das equações (4.1) e (4.2) de acordo com Potts [118], onde E_0 é a tensão de aceleração feixe em kV e ρ a densidade do material em (g/cm³).

$$y (\mu m) = \frac{0,1E_0^{1,5}}{\rho} \quad (4.1)$$

$$x (\mu m) = \frac{0,077E_0^{1,5}}{\rho} \quad (4.2)$$

Considerando um ρ aproximado de 6,2 g/cm³ para as composições BCY e $E_0 = 15$ kV, obtém-se $y = 1,44 \mu m$ e $x = 1,11 \mu m$ respectivamente. Nota-se que, o valor obtido para x , visualmente é muito próximo ao diâmetro das trincas circulares aparentes na Figura 4.70 b).

Aproximando o volume de interação (V_i) para o volume de uma esfera ($4/3\pi r^3$) de raio (r) igual a $[(x+y)/2]/2$, obtem-se $V_i = 1,09 \mu m^3$.

Considerando a tensão utilizada de 15 kV e uma corrente aproximada de 1 nA, tem-se que a potência do feixe é de $20 \mu W = 2 \times 10^{-5}$ J/s.

Considerando que o tempo de coleta de cada espectro de EDS foi de 30 s, tem-se que a energia total transferida para amostra (U) é igual a $2 \times 10^{-5} \times 30 = 6 \times 10^{-4}$ J.

Ao se dividir o V_i pelo volume aproximado da célula unitária pseudo-cúbica ($V_{pseudo-cúbica}$), que contem uma unidade de fórmula do cerato de bário, e em seguida pela constante de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), se obtém o número de mols de cerato de bário (N_{BCY}) contido no V_i , de tal modo que: se $V_{pseudo-cúbica} = 85,1 \text{ \AA}^3$ e $V_i = 1,09 \mu m^3$, N_{BCY} será aproximadamente $2,1 \times 10^{-14}$

mol.

Fazendo-se a razão U / N_{BCY} , chega-se a $2,86 \times 10^{10}$ J/mol, ou 28,6 MJ/mol.

Comparando este resultado com os valor de energia de ativação para fluência obtido por Goretta e colaboradores [72] (343 ± 30 kJ/mol), vê-se que, a energia transferida pelo feixe a amostra durante o tempo de coleta do espectro de EDS é cerca de 83 vezes maior do que a necessária para iniciar a movimentação das espécies pela estrutura.

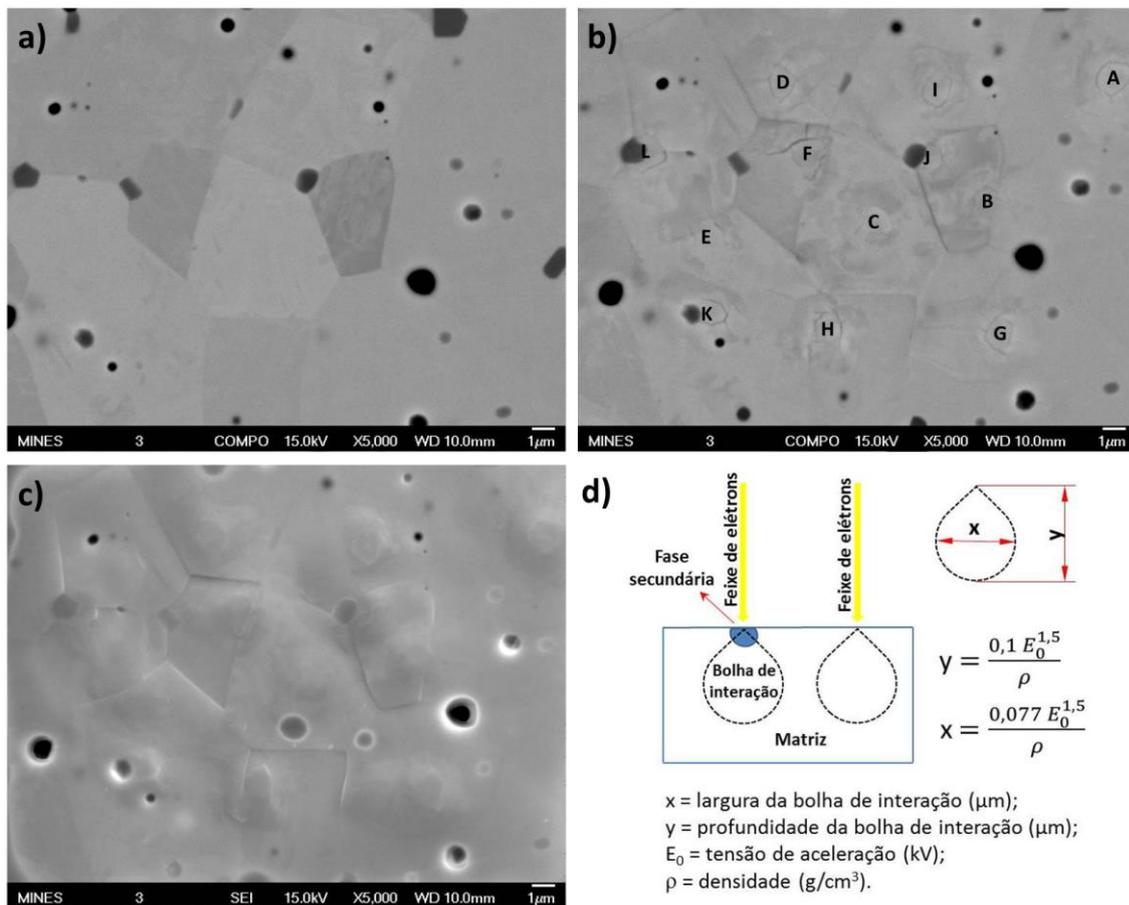


Figura 4.70 Exemplo de coleta dos espectros de EDS para amostra BCY14Zn mostrando em a) região de coleta no modo BSE antes da coleta dos espectros de EDS, b) mesma região no modo BSE após a coleta dos espectros, c) mesma região no modo SE após a coleta dos espectros e d) ilustração da bolha de interação e respectivas equações para cálculo da largura e profundidade de acordo com Potts [118].

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 são mostrados todos os valores obtidos no processo de quantificação da composição química da matriz. Nota-se claramente que, comparado com os valores vistos anteriormente nas Tabelas 4.5 e 4.6, a fração de ítrio na matriz é menor do que a fração geral de ítrio nas amostras, mostrando que, de fato uma parte do ítrio foi consumida na formação da fase secundária. Nota-se também que, ao se comparar uma mesma composição, nas variantes *com* e *sem* adição de ZnO, a fração de ítrio é sempre menor nas amostras com aditivo de sinterização.

Isto leva a duas possibilidades. A primeira é a de que, a adição de ZnO levou a uma maior formação da fase secundária rica em ítrio. Como discutido anteriormente, nas amostras contendo aditivo de sinterização, as partículas ricas em Y eram aparentemente maiores do que nas composições sem aditivo. A outra possibilidade é a de que, parte do ítrio pode ter sido consumida para formação da fase líquida, responsável pela densificação em mais baixa temperatura. Esta possibilidade é corroborada pelo fato de que, apenas nas composições contendo ítrio, a adição de ZnO, proporcionou maior crescimento de grão, exceto na composição contendo 20% at. Como será visto posteriormente, ambas as hipóteses parecem ser verdadeiras.

Analisando, os valores obtidos para o elemento Ba, estes estão bastante próximos a 1. Novamente, cita-se o fato dos picos de Ba e Ce e seus respectivos satélites estarem parcialmente sobrepostos no espectro de EDS como sendo um adicional de incertezas.

Tabela 4.8 Composição química da matriz obtida experimentalmente *via* EDS no modo ponto para as amostras sem adição de ZnO.

Amostra	Composição nominal:	Composição experimental (apenas da matriz)					
		Ba	δ Ba	Ce	δ Ce	Y	δ Y
BC	BaCeO ₃	1,02	\pm 0,01	0,98	\pm 0,01	-	
BCY10	BaCe _{0,90} Y _{0,10} O _{2,950}	0,986	\pm 0,006	0,943	\pm 0,007	0,071	\pm 0,001
BCY11	BaCe _{0,89} Y _{0,11} O _{2,945}	0,992	\pm 0,004	0,930	\pm 0,004	0,078	\pm 0,002
BCY12	BaCe _{0,88} Y _{0,12} O _{2,940}	0,991	\pm 0,003	0,926	\pm 0,003	0,083	\pm 0,002
BCY13	BaCe _{0,87} Y _{0,13} O _{2,935}	0,988	\pm 0,005	0,915	\pm 0,005	0,097	\pm 0,003
BCY14	BaCe _{0,86} Y _{0,14} O _{2,930}	0,993	\pm 0,005	0,894	\pm 0,006	0,113	\pm 0,005
BCY15	BaCe _{0,85} Y _{0,15} O _{2,925}	0,985	\pm 0,008	0,897	\pm 0,004	0,117	\pm 0,007
BCY17	BaCe _{0,83} Y _{0,17} O _{2,915}	0,99	\pm 0,01	0,863	\pm 0,003	0,15	\pm 0,01
BCY20	BaCe _{0,80} Y _{0,20} O _{2,900}	1,015	\pm 0,004	0,799	\pm 0,004	0,186	\pm 0,003

Tabela 4.9 Composição química da matriz obtida experimentalmente *via* EDS para as amostras no modo ponto com adição de 1% em massa de ZnO.

Amostra (BC...)	Composição nominal:	Composição experimental (apenas da matriz)					
		Ba	δ Ba	Ce	δ Ce	Y	δ Y
Zn	BaCeO ₃	1,011	\pm 0,014	0,99	\pm 0,01	-	
Y10Zn	BaCe _{0,90} Y _{0,10} O _{2,950}	1,013	\pm 0,012	0,94	\pm 0,01	0,044	\pm 0,003
Y11Zn	BaCe _{0,89} Y _{0,11} O _{2,945}	1,028	\pm 0,004	0,92	\pm 0,005	0,053	\pm 0,002
Y12Zn	BaCe _{0,88} Y _{0,12} O _{2,940}	1,024	\pm 0,004	0,907	\pm 0,003	0,069	\pm 0,004
Y13Zn	BaCe _{0,87} Y _{0,13} O _{2,935}	1,015	\pm 0,006	0,907	\pm 0,008	0,079	\pm 0,004
Y14Zn	BaCe _{0,86} Y _{0,14} O _{2,930}	1,020	\pm 0,005	0,885	\pm 0,006	0,095	\pm 0,004
Y15Zn	BaCe _{0,85} Y _{0,15} O _{2,925}	1,02	\pm 0,01	0,889	\pm 0,008	0,097	\pm 0,007
Y17Zn	BaCe _{0,83} Y _{0,17} O _{2,915}	1,02	\pm 0,01	0,88	\pm 0,01	0,110	\pm 0,004
Y20Zn	BaCe _{0,80} Y _{0,20} O _{2,900}	1,04	\pm 0,02	0,82	\pm 0,02	0,136	\pm 0,005

Tabela 4.10 Soma dos valores de quantificação dos elementos Ce e Y de todas as composições sintetizadas (EDS no modo ponto).

Composição	Ce + Y	δ (Ce + Y)	Composição	Ce + Y	δ (Ce + Y)
BC	0,98	\pm 0,01	BCZn	0,99	\pm 0,01
BCY10	1,014	\pm 0,007	BCY10Zn	0,99	\pm 0,01
BCY11	1,008	\pm 0,005	BCY11Zn	0,972	\pm 0,006
BCY12	1,010	\pm 0,004	BCY12Zn	0,976	\pm 0,005
BCY13	1,012	\pm 0,006	BCY13Zn	0,985	\pm 0,009
BCY14	1,007	\pm 0,008	BCY14Zn	0,980	\pm 0,007
BCY15	1,015	\pm 0,008	BCY15Zn	0,99	\pm 0,01
BCY17	1,01	\pm 0,01	BCY17Zn	0,98	\pm 0,01
BCY20	0,985	\pm 0,005	BCY20Zn	0,96	\pm 0,02
Média + Desvio Padrão	1,00	\pm 0,01		0,98	\pm 0,01

Na Figura 4.71 são plotados os valores experimentais mostrados nas

Tabelas 4.5, 4.6, 4.8 e 4.9, obtidos para o ítrio em função dos valores nominais. Nota-se que, os pontos referentes aos valores de concentração de ítrio para os espectros coletados em uma área de $\approx 11449 \mu\text{m}^2$ estão próximos ou mesmo, sobrepostos aos pontos referentes aos valores nominais, exceto a amostra BCY20Zn, cujo valor ficou abaixo.

Como visto na discussão sobre MEV, esta foi a única composição que apresentou, além das fases ricas em Y e Zn, uma fase rica em Ba. Desta forma, o valor baixo obtido para a concentração de ítrio, está provavelmente associado a uma contribuição extra de Ba oriunda da fase secundária, fazendo com que as porcentagens relativas de Ce e Y, sejam menores.

Aparentemente, não foi identificado um limite de solubilidade para o ítrio na matriz; caso houve-se, seria esperado que, a partir de determinada composição, os pontos na Figura 4.71 para as concentrações de ítrio na matriz (pontos em lilás e verde) assumissem um valor constante. Todavia, observou-se que a concentração de ítrio na matriz cresce a uma taxa próxima a taxa de variação da composição nominal, isto é, com coeficiente angular próximo a 1.

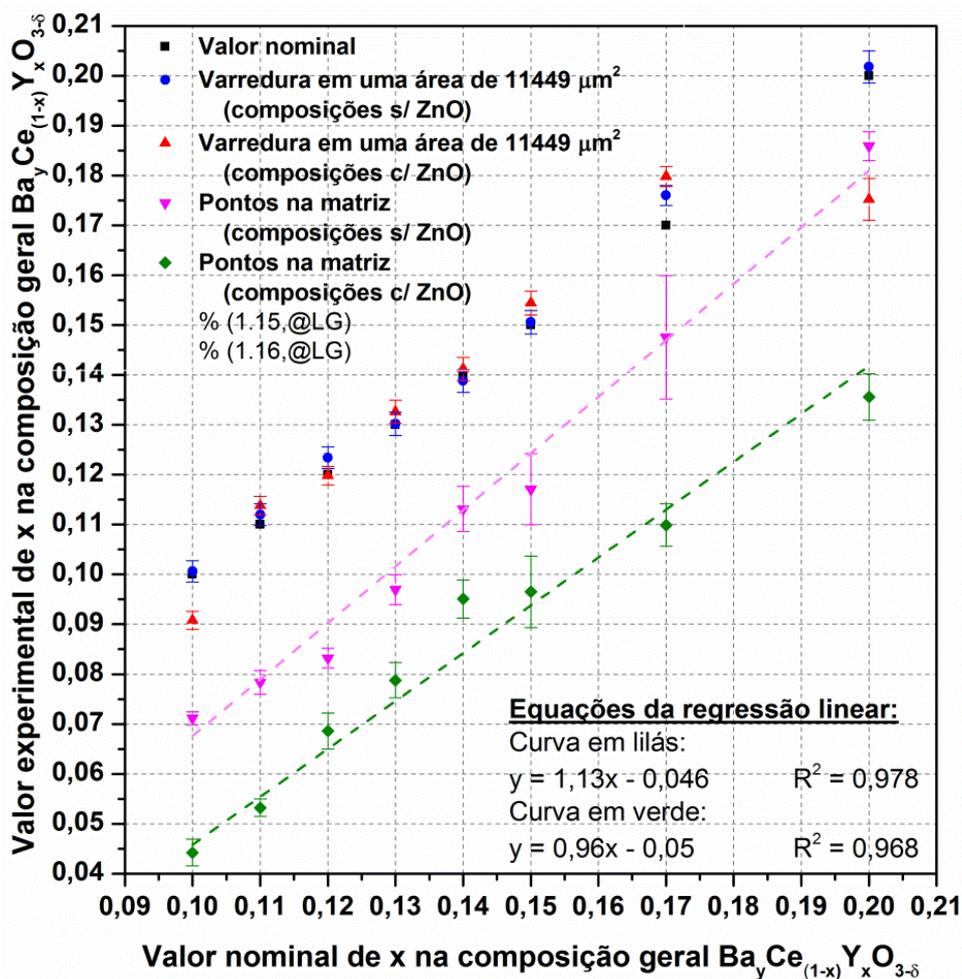


Figura 4.71 Gráfico mostrando a quantidade de ítrio medida experimentalmente por meio de EDS em função do valor nominal em uma área de $11449 \mu\text{m}^2$ e o valor médio medido em diversos pontos da matriz para cada composição sintetizada com suas respectivas incertezas.

4.2.2 Tamanho médio de grãos

Na Figura 4.72 são mostrados os resultados do tamanho médio de grão para as amostras sem e com aditivo de sinterização em função do teor experimental de ítrio na matriz (quadro a) e em função do teor nominal de ítrio na composição (quadro b), obtidos pelo método da interceptação descrito anteriormente no item 3.2.4.2. Também são plotados para fins de comparação os valores obtidos por Park e colaboradores [69] para composições no sistema BCY sem aditivo de sinterização.

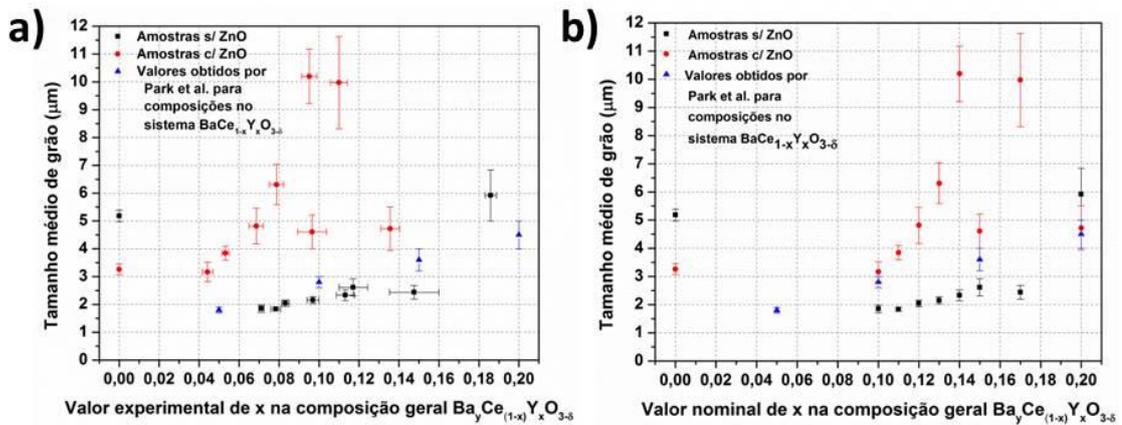


Figura 4.72 Tamanho médio de grão para as amostras com e sem adição de ZnO em função do a) teor experimental de ítrio na matriz e b) teor nominal de ítrio na composição. OBS: São plotado juntamente, os valores de tamanho de grão obtidos por Park e colaboradores [69]

Até o limite de 0,15, os valores obtidos por Park e colaboradores estão cerca de 40 % acima, se comparado apenas as amostras sem adição de ZnO. Contudo, há de se considerar que, em seu estudo, Park e colaboradores utilizaram uma temperatura de sinterização e tempo de patamar de 1550 °C e 10 h respectivamente, ao passo que, neste estudo foi usado uma temperatura de 1500 °C e um tempo de patamar de 12 h.

Para a composição BCY20, presente em ambos os estudos, houve uma inversão e amostra obtida neste estudo apresentou tamanho de grão cerca de 30 % maior, se não forem consideradas as barras de erros. Uma possível explicação é: embora uma temperatura mais elevada de sinterização tenha sido usada por Park e colaboradores, os valores de densidade obtidos por eles foram relativamente baixos (entre 5,3 e 5,8 g/cm³), se comparado aos obtidos neste trabalho que ficaram entre 6,1 e 6,21 g/cm³ (Figura 4.1).

Ao se comparar as amostras sem aditivo com as amostras com aditivo, comprova-se aquilo que já havia sido observado visualmente nas análises de MEV: o segundo grupo apresentou um significativo aumento no tamanho de grão para um mesmo valor experimental de ítrio na matriz, exceto para as composições BC e BCZn, onde o inverso foi observado. Em alguns casos, este aumento foi de até 4,7 vezes.

O maior aumento no tamanho de grão ocorreu nas composições BCY14Zn e BCY17Zn como pode ser observado visualmente nas micrografias mostradas nas micrografias mostradas nas Figuras 4.54 e 4.60 Figura 4.72 *b*). Ambas as composições apresentaram um tamanho médio de grão de aproximadamente 10 μm , ante um valor aproximado de 2,4 μm para as variantes sem ZnO.

Observou-se também que, apenas para as amostras com ZnO, houve um comportamento anômalo para algumas composições. Apenas analisando a Figura 4.72, é difícil afirmar se o comportamento anômalo se dá para as composições BCY14Zn e BCY17Zn, cujos valores de tamanho de grão ficaram acima das demais), ou para as composições BCY15Zn e BCY20Zn, cujos valores voltaram a cair após uma sequencia de crescimento.

Baseando-se no que já foi observado anteriormente nos resultados de densidade e na análise das micrografias, acredita-se que o comportamento anômalo seja das composições BCY15Zn e BCY20Zn. No caso da BCY20Zn foi visto que foi a composição com o menor valor de densidade dentre todas as composições, não obstante, também foi a única que apresentou a fase rica em Ba.

Já para composição BCY15Zn, uma possível explicação para a redução no tamanho de grão está no fato de que está foi a composição com a maior fração de segunda fase rica em ítrio. Assim, uma maior quantidade de fases secundárias, localizadas principalmente na região de contorno de grão pode ter inibido o crescimento dos grãos durante o processo de sinterização.

4.2.3 Porcentagem de segunda fase rica em Y ou Ce.

Na Figura 4.73 são mostrados os valores em % em área de segunda fase rica em Y para as composições BCY, ou rica em Ce para as composições BC e BCZn em função do teor experimental de ítrio na matriz (quadro *a*) e do teor nominal de ítrio na composição (quadro *b*), obtidos conforme os procedimentos descritos no item 3.2.4.3. O ponto referente a composição BCY20 não é mostrado dado que está foi a única composição que não

apresentou este tipo de fase secundária.

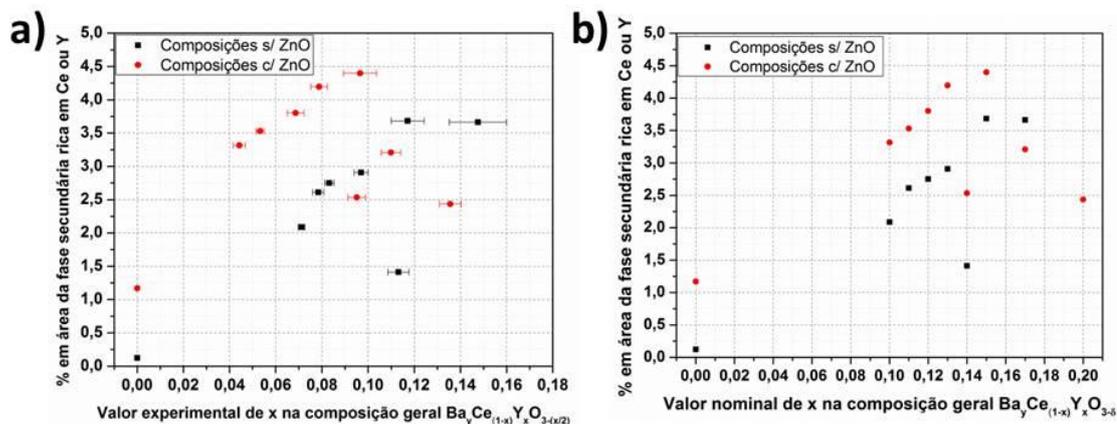


Figura 4.73 Porcentagem em área de fases secundárias presente nas composições com e sem adição de ZnO a) em função do teor experimental de ítrio na matriz e b) em função do teor teórico de ítrio na composição.

A primeira observação a ser feita é que: o maior valor de % de fase secundária rica em Y foi de aproximadamente 4,4 % para as composições com ZnO, e aproximadamente 3,7 % para as composições sem ZnO. Estes baixos valores justificam o porquê destas fases não terem sido detectadas na DRX. Se for considerado que esta fase fosse semelhante a Y_2O_3 cúbica com densidade próxima a $5,1 \text{ g/cm}^3$, a fração em massa das fases secundária seria ainda menor, dado que a densidade aproximada das composições BCY é de $6,2 \text{ g/cm}^3$.

Como se observa, para as amostras sem adição de ZnO, a % de segunda fase aumenta com o aumento da concentração de ítrio, já para as amostras com ZnO, há aparentemente um limite, que é a composição BCY15Zn, a partir do qual a % torna a cair.

Para ambos os grupos é possível notar que, as composições BCY14 e BCY14Zn, apresentaram uma % de fases precipitadas abaixo do esperado, considerando a tendência de crescimento observada. Dentro do grupo das composições com ZnO, as amostras BCY17Zn e BCY20Zn, também fugiram da tendência de crescimento.

É interessante ressaltar que, as amostras BCY14Zn e BCY17Zn foram

justamente as que apresentaram o maior tamanho de grão dentre todas as composições. Fazendo o raciocínio inverso do que foi feito para amostra BCY15Zn no ítem anterior, neste caso, a menor % de fase secundária nestas amostras, principalmente na região de contorno de grão, pode ter favorecido o crescimento de grão destas amostras.

Considerando o raciocínio feito para a formação das partículas ricas em Ce ou Y durante a discussão dos resultados de MEV e EDS (item 0), este aumento na fração de segunda deve estar relacionado a um distanciamento do ponto da composição da superfície *liquidus* do ternário e uma aproximação do canto rico em Y_2O_3 .

4.2.4 Parâmetros de rede e volume da célula unitária

Na Figura 4.74 é mostrado um exemplo do resultado obtido no refinamento pelo método de *Rietveld* para amostra BCY10.

A estrutura *ICSD* 165828 utilizada para o refinamento das composições contendo Y, exceto a BCY20, possibilitou um ajuste satisfatório de todos os picos em cada difratograma. Observa-se que o gráfico da diferença (linha sob o difratograma) não apresentou grandes oscilações. O parâmetro χ^2 , que é um indicativo da qualidade⁴⁴ do refinamento, oscilou entre 1,33 para amostra BCY12 e 2,07 para amostra BCY14Zn.

O mesmo ocorreu com as composições BC e BCZn onde a estrutura utilizada foi a *ICSD* 165826, e com a BCY20 na qual se utilizou as estruturas *ICSD* 92271 para fase monoclinica e *ICSD* 159724 para fase ortorrômbica de corpo centrado. Para as composições BC e BCZn os valores de χ^2 foram respectivamente 2,41 e 2,19, e para composição BCY20 1,5.

⁴⁴ O valor χ^2 é a razão entre o fator R ponderado do ajuste (R_{wp}) e o fator R esperado (R_{exp}), que são calculados com base na diferença entre os valores de intensidade calculada e observado para cada ponto do difratograma. Em tese, quanto mais próximo χ^2 está de 1, mais o modelo proposto se ajustou ao dado experimental, sendo este o menor valor teórico possível. **Nota:** Esta é uma forma simplória de se analisar o valor de χ^2 e só é valida porque todos os difratogramas foram obtidos em condições idênticas. Uma discussão mais detalhada de como interpretar os parâmetros obtidos no refinamento pelo método de *Rietveld* é abordada por Toby.

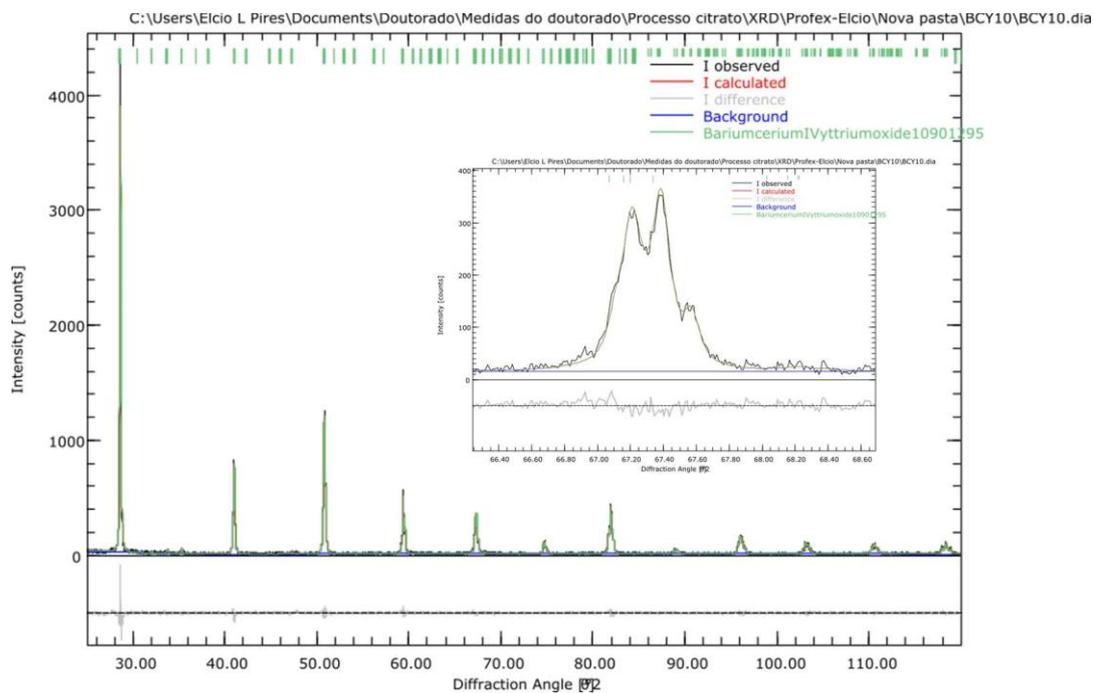


Figura 4.74 Resultado do refinamento pelo método de *Rietveld* para amostra BCY10, mostrando o padrão de difração experimental sobreposto pelo calculado e a plotagem da diferença (linha em baixo do difratograma).

Na Figura 4.75 são mostrados os resultados do refinamento pelo método de *Rietveld* de todas as composições. No quadro a) são mostrados os valores do Volume da célula unitária, no quadro b) a variação do parâmetro de rede a com o teor experimental de ítrio na matriz, no quadro c) a variação do parâmetro de rede b com o teor experimental de ítrio na matriz e no quadro d) a variação do parâmetro de rede c com o teor experimental de ítrio na matriz.

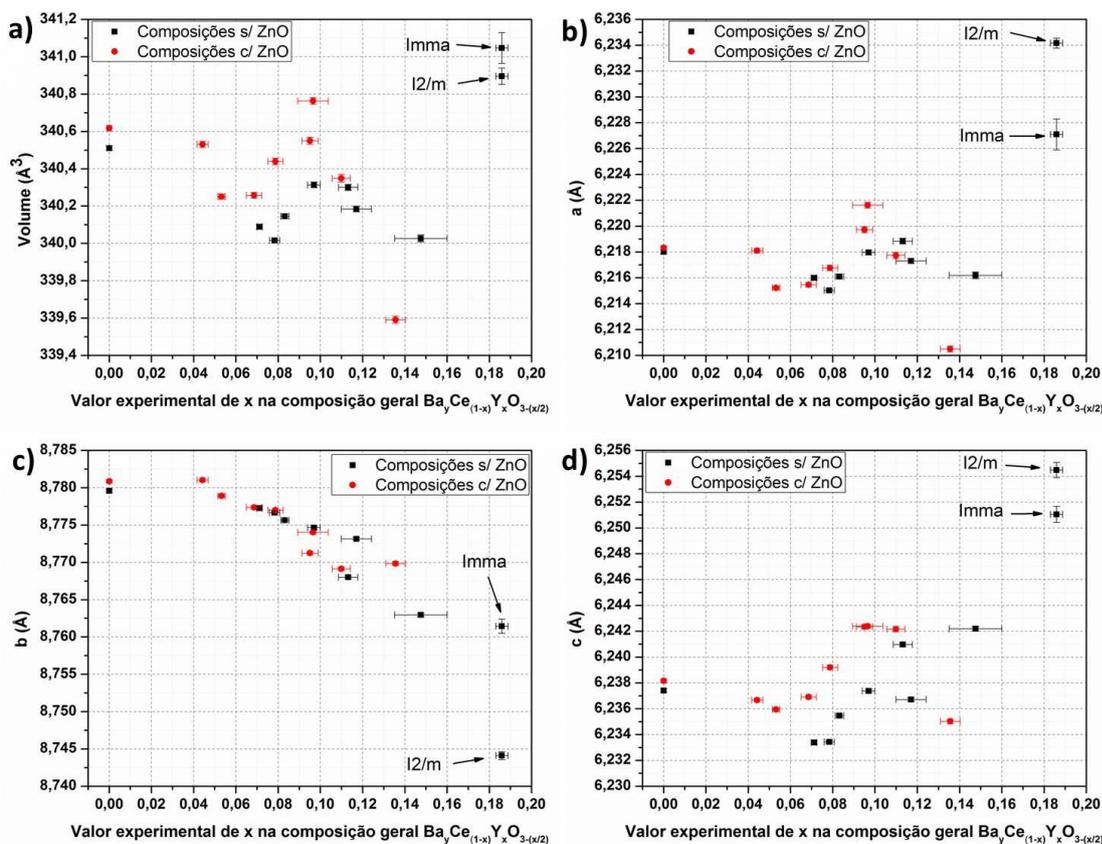


Figura 4.75 Parâmetros estruturais obtidos por meio do refinamento *Rietveld* mostrando em a) variação do volume da célula unitária com o teor experimental de ítrio; b) variação do parâmetro a da célula unitária com o teor experimental de ítrio; c) variação do parâmetro b da célula unitária com o teor experimental de ítrio e d) variação do parâmetro c da célula unitária com o teor experimental de ítrio.

Dentre os parâmetros mostrados nesta Figura, o único que apresentou um decaimento sistemático com o aumento do teor de ítrio na matriz foi o parâmetro b . Os parâmetros a e c e o Volume oscilaram de maneira não sistemática com o aumento do teor de ítrio na matriz.

Uma possibilidade para explicar esta oscilação no volume da célula e nos parâmetros a e c pode ser o diferente grau de hidratação das amostras devido à hidratação por exposição à umidade ambiente, dado o caráter higroscópico do cerato de bário. Embora tenha se procurado moer as pastilhas no dia da análise, para algumas amostras acabou havendo exposição do pó por um ou dois dias antes da análise ser feita.

Ao se analisar a projeção da estrutura ortorrômbica *Pnma* oriunda da ficha ICSD 165828 ao longo das direções [100], [010] e [001] (Figura 4.76), observa-se que, a presença de hidroxilas no sítio 2 do O, que é o sítio preferencial para formação das vacâncias, afeta diretamente os parâmetros de rede *a* e *c* (quadro b), causando sua expansão. Malavasi e colaboradores [60] estudaram o efeito do tratamento em atmosfera úmida sobre os parâmetros de rede e conseqüentemente, volume da célula unitária para uma composição BC e outra BCY10. Observaram que, após a hidratação o volume da amostra BC reduziu de 340,415(15) Å³ para 340,120(25) Å³, enquanto que, para composição BCY10 houve um aumento de 339,885(34) Å³ para 340,498(29) Å³, justificado pelo preenchimento das vacâncias por hidroxilas. Para esta última composição, a variação nos parâmetros de rede *a*, *b* e *c* obtidos por Malavasi e colaboradores foram respectivamente 0,00807, 0,00098 e 0,00246, ou seja, o parâmetro *b* foi o que foi menos alterado pela hidratação.

Nota-se que, a composição BCY20, que foi a única refinada utilizando uma estrutura monoclinica *I2/m* e outra ortorrômbica de corpo centrado *Imma* apresentou os maiores valores para o parâmetro *a* e *c* e os menores valores para o parâmetro *b*. Para estrutura monoclinica, o valor do parâmetro β obtido foi de $90,974 \pm 0,005$ °. Estes valores extremos dos parâmetros de rede estão relacionados ao alto grau de inclinação nos octaedros (Ce⁴⁺/Y³⁺)O₆ na estrutura monoclinica como mostrado por Malavasi e colaboradores [63].

Comparando-se as composições sem adição de ZnO com as composições com ZnO, observa-se que, o volume da célula unitária para um mesmo teor de ítrio na matriz é maior para o segundo grupo de composições e que isto é consequência direta de maiores valores nos parâmetros de rede *a* e *c*, dado que o parâmetro de rede *b* das amostras com e sem ZnO se sobrepõe para varias composições.

Duas são as hipóteses levantadas: a primeira é a de que parte do Zn, entra na estrutura perovskita causando sua dilatação. Se sua posição na rede fosse próxima ao sítio onde se localizam as vacâncias de O, que é um espaço vago na rede, haveria repulsão entre os cations Zn e os cátions Ce⁴⁺/Y³⁺ e Ba²⁺ ao redor, tendendo a aumentar a distância entre eles e conseqüentemente, os

parâmetros de rede associados a esta localização (ver quadro b) da Figura 4.76). Se esta hipótese for verdadeira, ajudaria também explicar o menor grau de hidratação destas amostras se comparado às amostras sem aditivo, juntamente com a hipótese do maior molhamento do contorno de grão pela fase líquida citado anteriormente na discussão dos resultados de espectroscopia de impedância.

Outra possibilidade é que contraria as anteriores é a de que, as amostras contendo Zn, são justamente mais suscetíveis à hidratação em temperatura ambiente do que as amostras sem aditivo. Neste caso o maior volume da célula unitária seria explicado pela maior concentração de hidroxilas na estrutura e a menor variação observada na condutividade medida nas condições a *seco* e a *úmido* seria na realidade, consequência de uma hidratação parcial prévia destas composições, semelhante ao que foi proposto para explicar o não aumento da condutividade da amostra BCY20 após o tratamento.

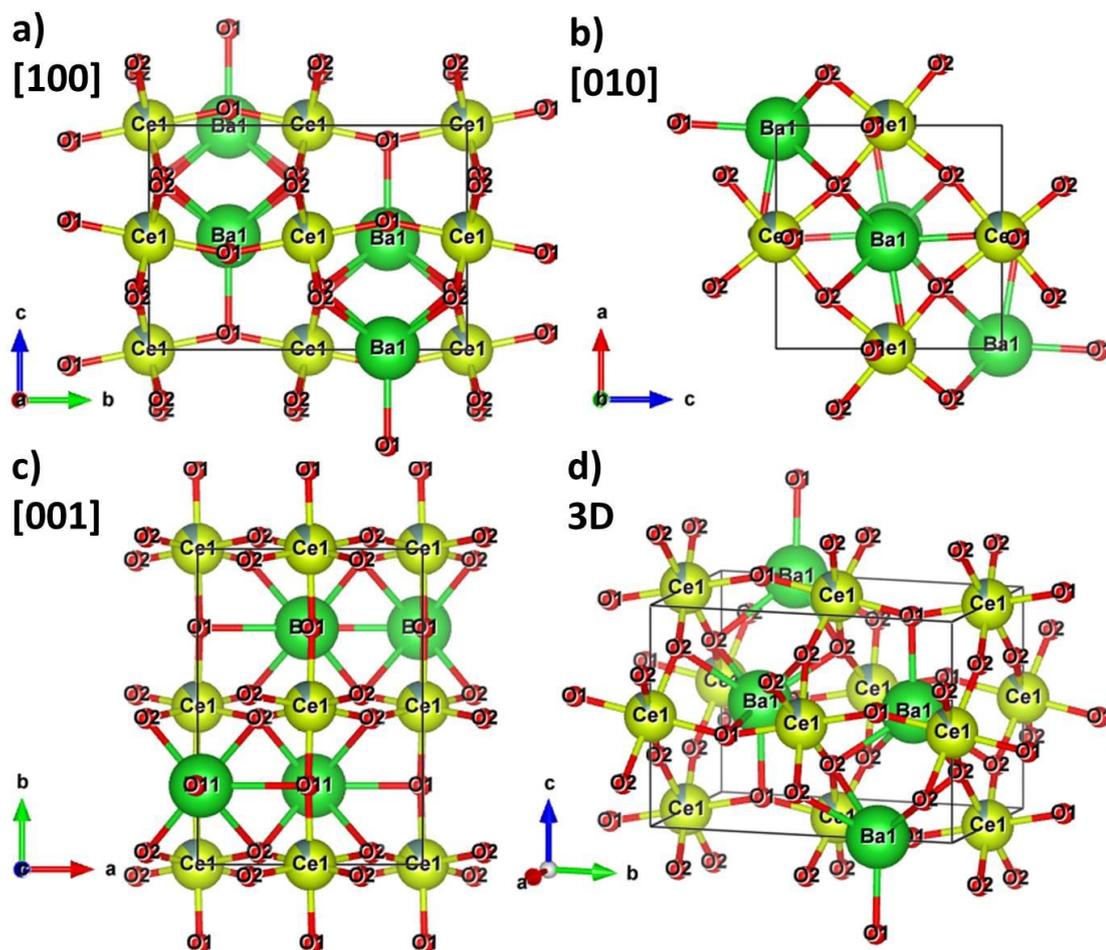


Figura 4.76 Estrutura ICSD 165828 da composição $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ mostrando a) projeção ao longo da direção [100], b) projeção ao longo da direção [010], c) projeção ao longo da direção [001] e d) vista em 3 dimensões.

4.2.5 Propriedades elétricas

Nas Figuras 4.77, 4.78 e 4.79 são plotados respectivamente as energias de ativação para condução elétrica no interior do grão, no contorno de grão e total da amostra, nas condições a seco (quadro a) e após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água (quadro b) em função do teor experimental de ítrio na matriz.

No que se refere à energia de ativação para condução no grão, se observa que, todas as amostras contendo ítrio tiveram valores entre 0,48 e 0,61 eV. Também se nota que, há um aumento da energia de ativação com a

concentração de ítrio na matriz, apresentando uma tendência de crescimento aproximadamente linear, especialmente para as amostras medidas sem tratamento prévio.

Outra observação é a de que, para uma determinada concentração de ítrio na matriz, a adição de ZnO aumentou pouco a energia de ativação para condução no grão, não mais do que 0,03 eV.

As composições sem ítrio (BC e BCZn) foram as que mais apresentaram alteração na energia de ativação para condução no grão após o tratamento em atmosfera rica em vapor de água. Observou-se uma redução de 0,78 para 0,63 eV para composição BC, e de 0,42 para 0,37 eV para composição BCZn.

Ainda para as composições BC e BCZn nota-se que, a adição de ZnO provocou uma redução de 45% no valor da energia de ativação. Uma possível explicação para isto é a de que, parte do Zn foi incorporada a rede cristalina, induzindo condutividade eletrônica. O porquê de tal redução não ter sido observado nas composições contendo ítrio pode ser explicada com base na discussão sobre os resultados MEV feitos anteriormente. Como discutido, foi observado que, o ZnO apenas é eficaz como aditivo de sinterização quando há a presença de ítrio, de tal modo que, a relação que o ZnO tem com o BC é diferente da que ele tem com as composições BCY.

No quadro *c* da Figura 4.77 é mostrada a variação da energia de ativação com concentração de ítrio na matriz após o tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água. Como se observa, para todas as composições contendo ítrio, esta variação ficou dentro de um intervalo de $\pm 0,03$ eV e não foi visto um padrão de aumento ou decaimento com a composição. Como discutido anteriormente, para as composições sem ítrio, houve significativa redução na energia de ativação.

Comparando-se os valores obtidos aqui, com os valores disponíveis na literatura, observa-se que, para um teor de 10 % de ítrio na matriz, a energia de ativação média após o tratamento foi de 0,53 eV aproximadamente. Este valor está bastante próximo a muitos dos valores mostrados na Tabela 2.1. Não obstante, os valores de energia de ativação do grão obtidos por Kreuer [54] para diferentes composições do sistema BCY são mostrados em azul no

quadro b) da Figura 4.77, e como se nota, estão bastante próximos dos obtidos neste trabalho.

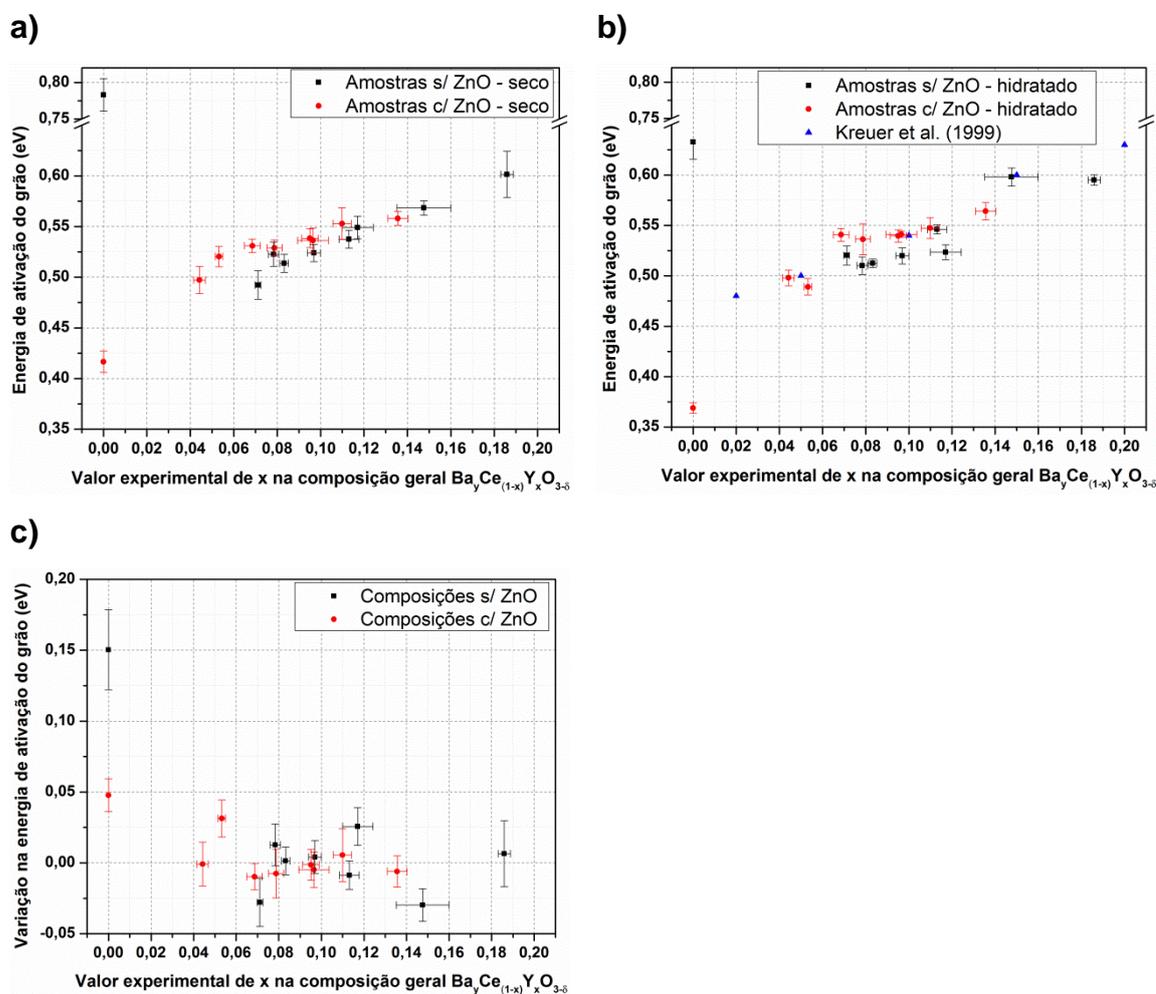


Figura 4.77 Energia de ativação do grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnOa) na condição a seco, b) após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água e c) variação na energia de ativação após o tratamento.

Para energia de ativação específica do contorno de grão (Figura 4.78) a seco (quadro a) e após tratamento (quadro b), observa-se que, todos os valores estão acima dos obtidos para energia de ativação do grão para uma determinada composição. Maior energia de ativação tem como consequência uma menor mobilidade dos prótons pela região de contorno, que por sua vez está associado a uma desordem estrutural nesta região, dificultando sua

migração.

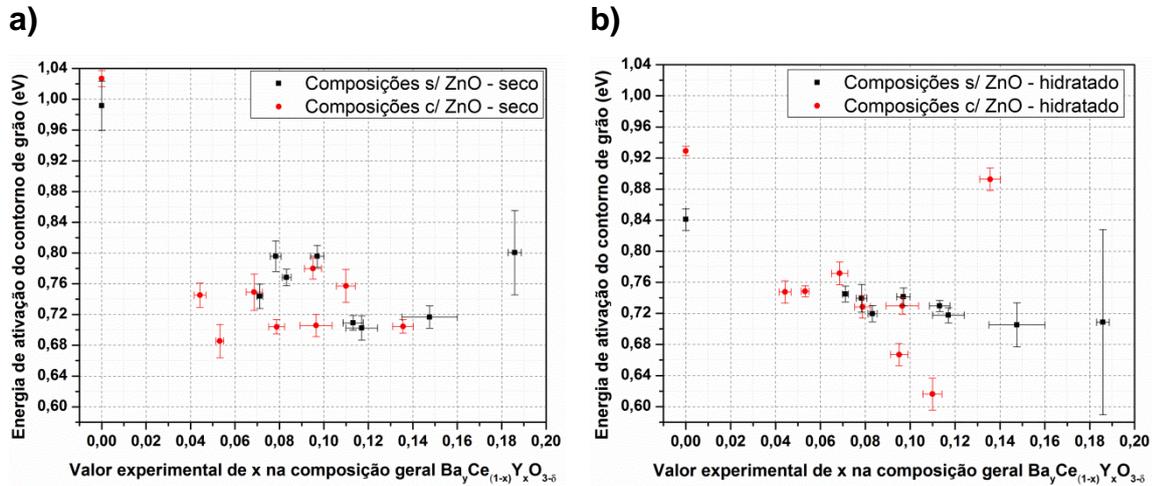


Figura 4.78 Energia de ativação específica do grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO a) na condição a seco e b) após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água.

Já para energia total (Figura 4.79), observaram-se valores intermediários de energia de ativação, isto é, maiores do que os obtidos para o grão e menores do que os obtidos para o contorno de grão.

A dependência da energia de ativação total com o teor de ítrio na matriz é mais bem entendida ao se comparar este resultado com os resultados obtidos para o tamanho médio de grão (Figura 4.72). Considerando que maior tamanho de grão implica em menor fração volumétrica de contorno de grão, é de se esperar que as composições com maior tamanho de grão, como por exemplo, a BCY14Zn ($\approx 10,2 \mu\text{m}$) e BCY17Zn ($\approx 10 \mu\text{m}$), tenham uma energia de ativação total, mais próxima ao valor da energia de ativação do grão do que a energia de ativação do contorno de grão. De igual modo, composições como a BCY10Zn, que apresentou tamanho médio de grão menor ($\approx 3,1 \mu\text{m}$), tem uma maior contribuição relativa do contorno para energia de ativação total, e conseqüentemente, maior valor.

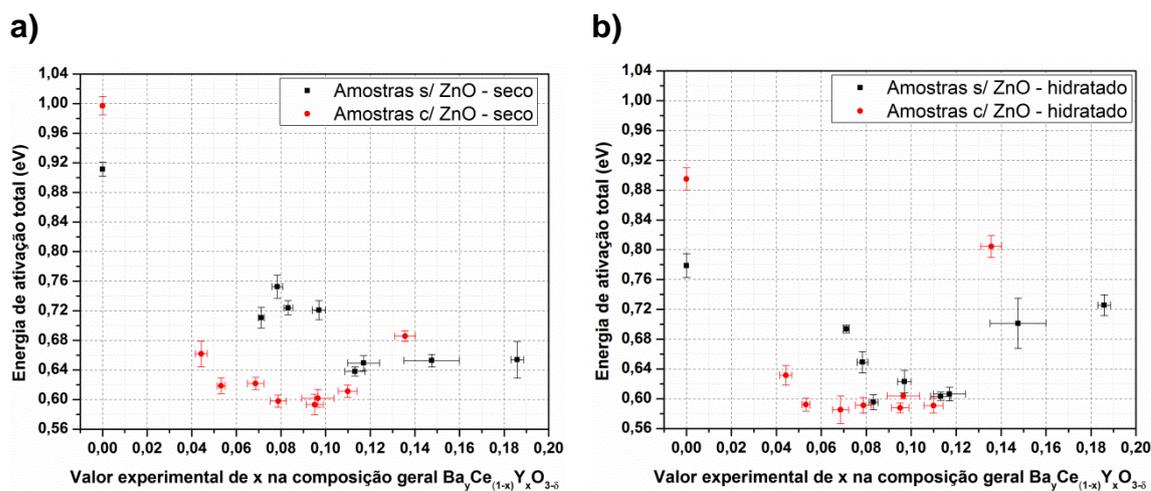


Figura 4.79 Energia de ativação total em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO a) na condição a seco e b) após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água.

Na Figura 4.80 são mostrados os valores de fração volumétrica do contorno de grão calculados em função do teor experimental de ítrio na matriz. Vê-se que, o modo como a fração volumétrica do contorno varia com a concentração de ítrio é semelhante ao modo como a energia de ativação total varia (Figura 4.79).

Estes resultados são consistentes com perfil de variação do tamanho de grão visto anteriormente. Para as amostras com ítrio e sem aditivo, observou-se que, o tamanho médio de grão aumentou com a concentração de ítrio (Figura 4.72), já a fração volumétrica do contorno tende a uma queda (Figura 4.80 a). De igual forma, para as amostras com ítrio e com aditivo, se observou um maior aumento do tamanho de grão com a concentração de ítrio até o limite da composição BCY17Zn, sendo que, para composição BCY20Zn, o tamanho médio de grãos voltou a cair. Este comportamento se dá de maneira inversa no gráfico da fração volumétrica. O ponto de mínimo em torno de $x = 0,95$ na Figura 4.80 a) equivale a composição BCY14Zn que foi justamente a que apresentou maior tamanho médio de grão.

Embora visualmente pareça que houve um aumento na fração volumétrica após o tratamento em atmosfera rica em vapor de água (comparar quadro a com quadro b na Figura 4.81), tal afirmação não é possível dado que

os valores ainda estão dentro de suas faixas de incerteza. Contudo, supondo que houve um aumento, uma possível razão seria uma degradação da região de contorno durante o tratamento em atmosfera rica em vapor de água.

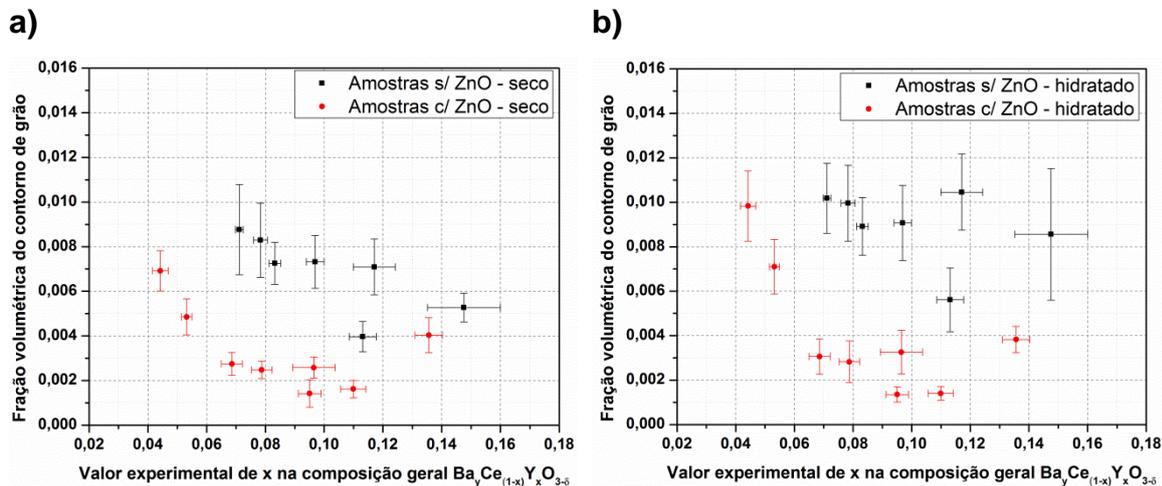


Figura 4.80 Fração volumétrica do contorno de grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras hidratadas com e sem adição de ZnO. a) na condição a seco e b) após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água.

Na Figura 4.81 são mostrados os valores calculados para a espessura do contorno de grão nas condições a *seco* e *úmido* de acordo com o modelo proposto por Barsoukov e Macdonald [101], que assume que a permissividade elétrica do grão e do contorno são iguais. Os erros relativamente altos são oriundos da propagação de incertezas. A equação usada neste cálculo depende das capacitâncias do grão e do contorno além do tamanho médio de grão, que são justamente os parâmetros com o maior grau de incerteza associado.

Se observa que os valores oscilaram entre aproximadamente 3 e 7,5 nm para as amostras medidas a seco e entre 4,2 e 10,5 para as medições feitas após o tratamento térmico. Novamente, uma hipótese para justificar este aumento seria uma possível degradação do contorno de grão durante o tratamento em atmosfera rica em vapor de água.

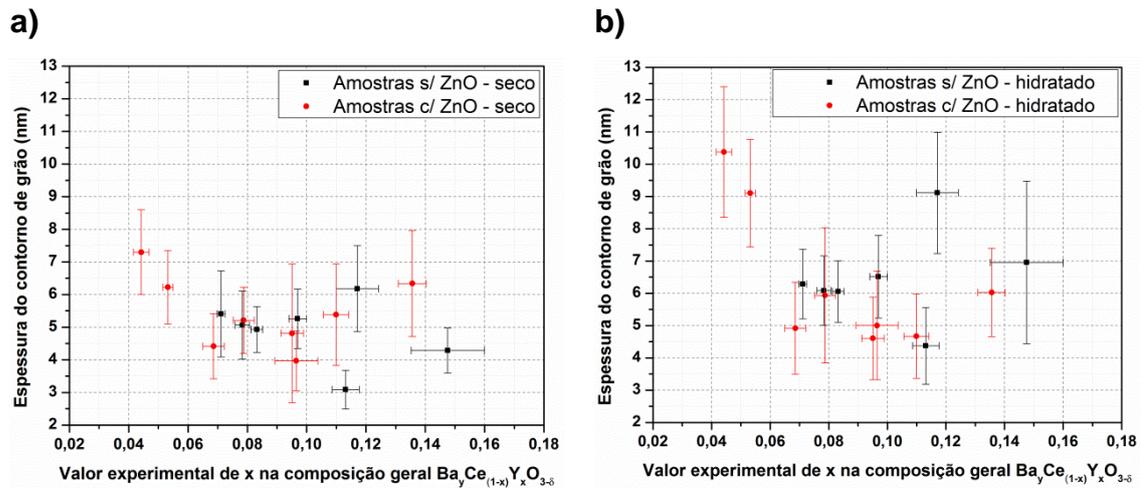


Figura 4.81 Espessura do contorno de grão em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras hidratadas com e sem adição de ZnO. a) na condição a seco e b) após tratamento térmico em atmosfera rica em vapor de água.

4.2.5.1 Condutividade a 600 °C

Na Figura 4.82 são plotados os valores de condutividade a 600 °C para todas as composições após tratamento em atmosfera rica em vapor de água.

Observa-se que, à medida que o teor de ítrio na matriz aumenta, a condutividade também aumenta, sendo a amostra BCY20 a que teve o maior valor de condutividade (aproximadamente 31,5 mS/cm). Comparando esta amostra com a composição BC que foi a menos condutiva de todos (apenas 76 μS/cm), seu valor de condutividade foi aproximadamente 400 vezes maior.

Para um mesmo teor de ítrio na matriz, para valores de x entre 0,06 e 0,10, as amostras contendo aditivo de sinterização tiveram maior valor de condutividade dos que as amostras sem aditivo, provavelmente devido ao maior tamanho de grão médio das composições com ZnO.

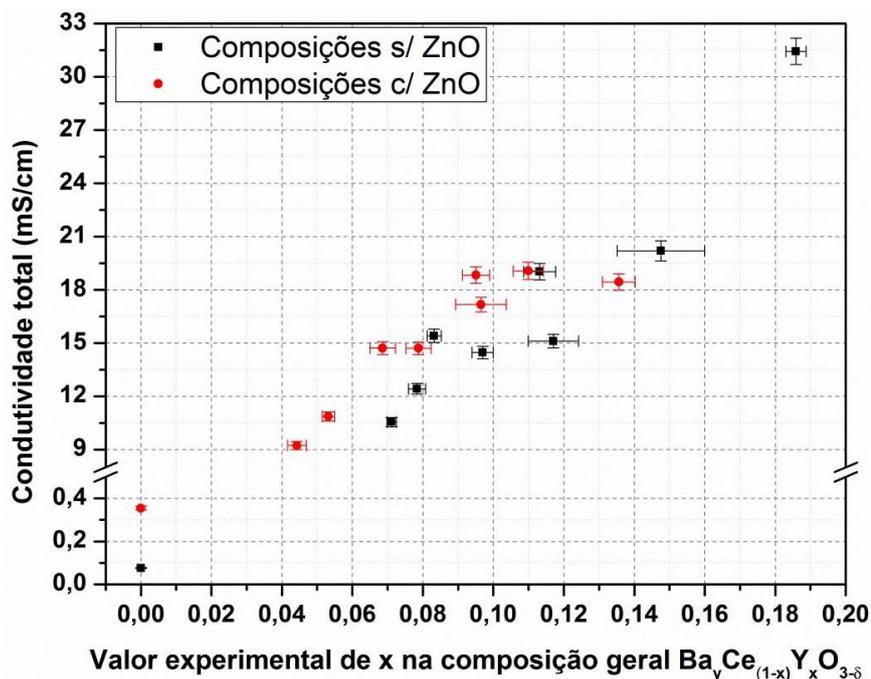


Figura 4.82 Condutividade total a 600°C em função do teor experimental de ítrio na matriz para as amostras com e sem adição de ZnO para as amostras hidratadas.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados da literatura mostrados na Tabela 2.1 (página 37), observa-se que, para composição BCY10 há valores que oscilam desde 3 até 70 mS/cm sendo que este último foi obtido em condições bastante próximas as de operação de um eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido. O valor obtido para uma composição equivalente foi de 15 mS/cm para as amostras sem ZnO e aproximadamente 18 mS/cm para as amostras com ZnO. De fato, este valor está acima de todos os valores na Tabela 2.1, exceto o de 70 citado anteriormente.

Em um trabalho recente, Presto e Viviani [119] obtiveram um valor de condutividade de 9,37 mS/cm a 600 °C para uma composição BCY15 contendo 0,75 % em massa de CuO como aditivo de sinterização. Neste trabalho, para uma composição equivalente se obteve um valor de aproximadamente 19 mS/cm, ou seja, aproximadamente duas vezes maior.

Para a composição BCY20 citam-se os seguintes valores encontrados na literatura:

- O estudo feito por Swant e colaboradores [120] no qual eles obtiveram o valor de 14 mS/cm para esta composição, sintetizada via processo *Pechini* modificado e testando a sua compatibilidade com ânodo feito de um cermeto de mesma composição contendo 35% em volume de Ni;
- O valor aproximado de 10 mS/cm obtido por Malavasi e colaboradores [63];
- E o valor de 15,9 mS/cm obtido por Zhang e colaboradores [78] usando 4% em mol de ZnO com aditivo de sinterização.

Neste trabalho, o valor obtido para esta composição foi de aproximadamente 31,5 mS/cm, ou seja, entre duas e três vezes maior do que os valores observados na literatura.

4.2.6 Resumo parcial conclusivo da segunda parte

Com base no que foi apresentado na segunda parte, as seguintes observações podem ser feitas:

- A determinação da concentração real de ítrio na matriz se fez necessária para uma comparação correta da variação de diversas propriedades com a composição fosse feita;
- Os valores obtidos na determinação do tamanho médio de grão mostraram que o tamanho de grão cresce com a concentração de ítrio na matriz;
- Não obstante, a adição de ZnO possibilitou um aumento real do tamanho médio de grão, sendo que para algumas composições, como a BCY14Zn e a BCY17Zn, este aumento foi de até cinco vezes, utilizando uma temperatura de sinterização 225 °C menor;
- Os resultados da % em área de fases ricas em Ce ou Y, mostraram que houve um crescimento desta % com o aumento da concentração de ítrio, o que foi explicado em termos de afastamento da composição da superfície *liquidus*, em direção ao

canto do diagrama rico em ítrio;

- Para as amostras que fugiram da tendência, uma relação inversamente proporcional com o tamanho médio de grão foi encontrada, isto é, as amostras com menor % de segunda fase apresentaram maior tamanho de grão e vice-versa;
- Resultados obtidos para o refinamento da estrutura cristalina pelo método *Rietveld* sugerem que as amostras sofreram um processo de hidratação por exposição a umidade ambiente, justificando variações aleatórias no volume da célula unitária;
- Os valores de condutividade a 600 °C obtidos neste trabalho para diferentes composições ficou acima da média dos valores encontrados na literatura;

4.3 Terceira Parte

Esta parte da pesquisa foi dedicada à caracterização das fases ricas em Y e Zn observadas anteriormente nos estudos de MEV/EDS por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons (DE). Por se tratarem de técnicas de alto custo e tempo de análise demorado, não foi feita a análise de todas as composições.

Embora esta parte da pesquisa ainda não tenha sido concluída, os avanços obtidos até agora serão discutidos a seguir.

4.3.1 Defeitos cristalinos

Na Figura 4.83 é mostrada uma micrografia de campo claro obtido para amostra BCY17Zn em uma região com três orientações cristalográficas distintas. O padrão de difração de elétrons (PDE) mostrado ao lado é referente à área abrangida pelo círculo tracejado na imagem de campo claro e foi indexado como sendo referente ao eixo de zona [102] para uma estrutura ortorrômbica *Pnma*. Os índices no PDE são referentes aos planos cristalinos

ortogonais ao eixo de zona.

Outras micrografias de campo claro em diferentes eixos de zona para amostra BCY17Zn são mostradas na Figura 4.84. A localização da fase rica em Y é indicada por meio de uma seta no quadro *b*). Nota-se também, no quadro *d*), a presença de linhas na região interna do círculo tracejada, provavelmente associada a defeitos lineares como discordâncias e planares como falhas de empilhamento. Embora não muito estudado por ceramistas, estes tipos de defeitos estão presentes em estruturas mais complexas como, por exemplo, a da perovskita, especialmente em estruturas como a do cerato de bário que passam por diversas transformações de fase durante o resfriamento, terminando em uma fase de mais baixa simetria. Cheng e colaboradores [121,122] verificaram a presença destes defeitos, além de maclas e contornos de anti-fase⁴⁵, estudando uma composição BaCeO_3 por meio de difração de elétrons no MET, visando confirmar o caráter da transformação de fase $lbmm \rightarrow Pbnm$, ou $Imma \rightarrow Pnma$ na notação convencional, proposto por Genet e colaboradores [56]. Eles também verificaram a presença dos mesmos defeitos cristalinos em uma composição $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. De fato, muito destes defeitos como maclas e falhas de empilhamento são visíveis em varias das micrografias de MEV mostradas anteriormente.

⁴⁵ Contornos de anti-fase são marcas deixadas na microestrutura pela transformação de uma fase em outra, geralmente de mais alta para mais baixa simetria. Estes contornos são vistos apenas em orientações específicas no MET, que estão relacionadas à perda de alguma simetria durante a transformação.

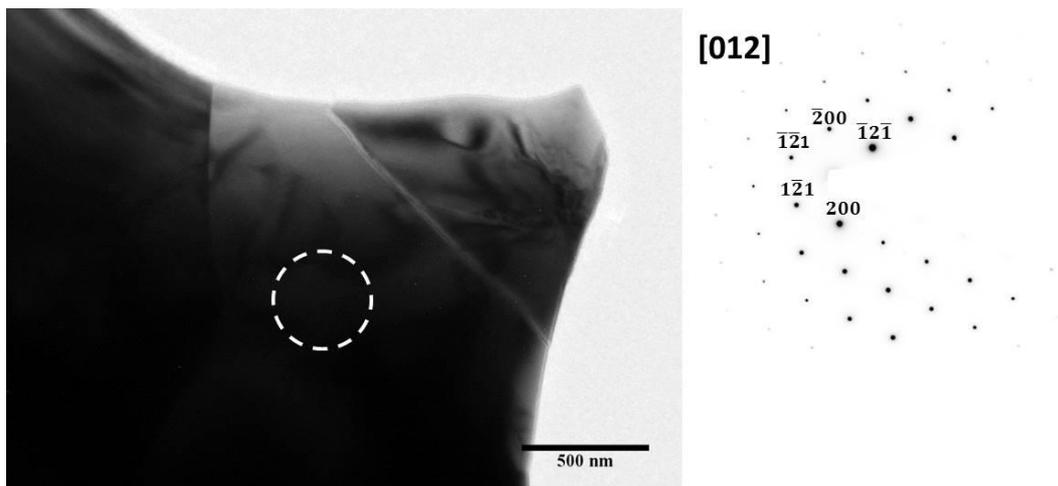


Figura 4.83 Micrografia de transmissão de campo claro da amostra BCY17Zn com padrão de difração de área selecionada indexado como eixo de zona [012] para estrutura ortorrômbica *Pnma* ICDS 165828, obtido na região do círculo tracejado.

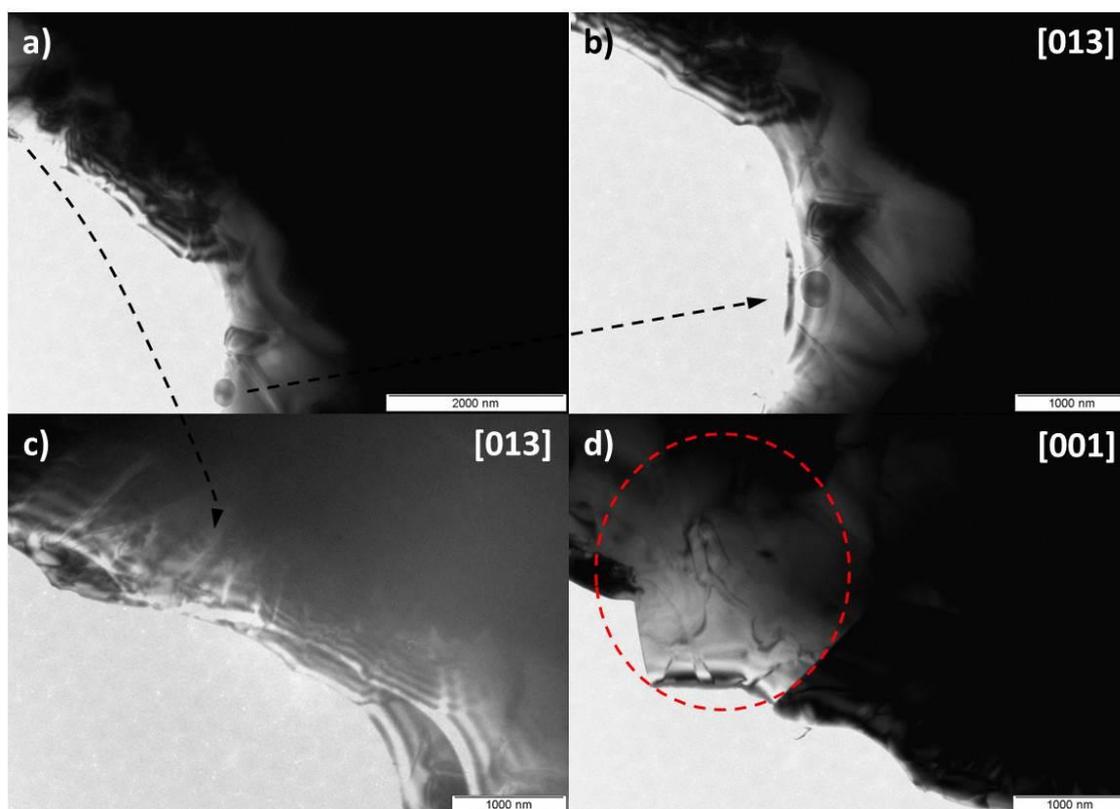


Figura 4.84 Micrografias de campo claro da amostra BCY17Zn nos eixos de zona [013] e [001] mostrando detalhes da microestrutura.

4.3.2 Mapeamento químico por espectroscopia de raios X por dispersão em energia no modo transmissão/varredura

Na Figura 4.85 são mostradas micrografias obtidas no modo transmissão/varredura para a amostra BCY14Zn, usando três diferentes tipos de detector. Nos quadros a) e b) são mostradas imagens de campo claro, nos quadros c) e d) imagens de campo escuro e nos quadros e) e f) imagens de campo escuro anular de alto ângulo. Todas as imagens são da mesma região sendo que, a imagem da coluna da direita é uma ampliação na região do contorno entre os dois grãos inferiores. Esta região foi utilizada para se fazer o mapeamento químico por EDS e os resultados são mostrados na Figura 4.86.

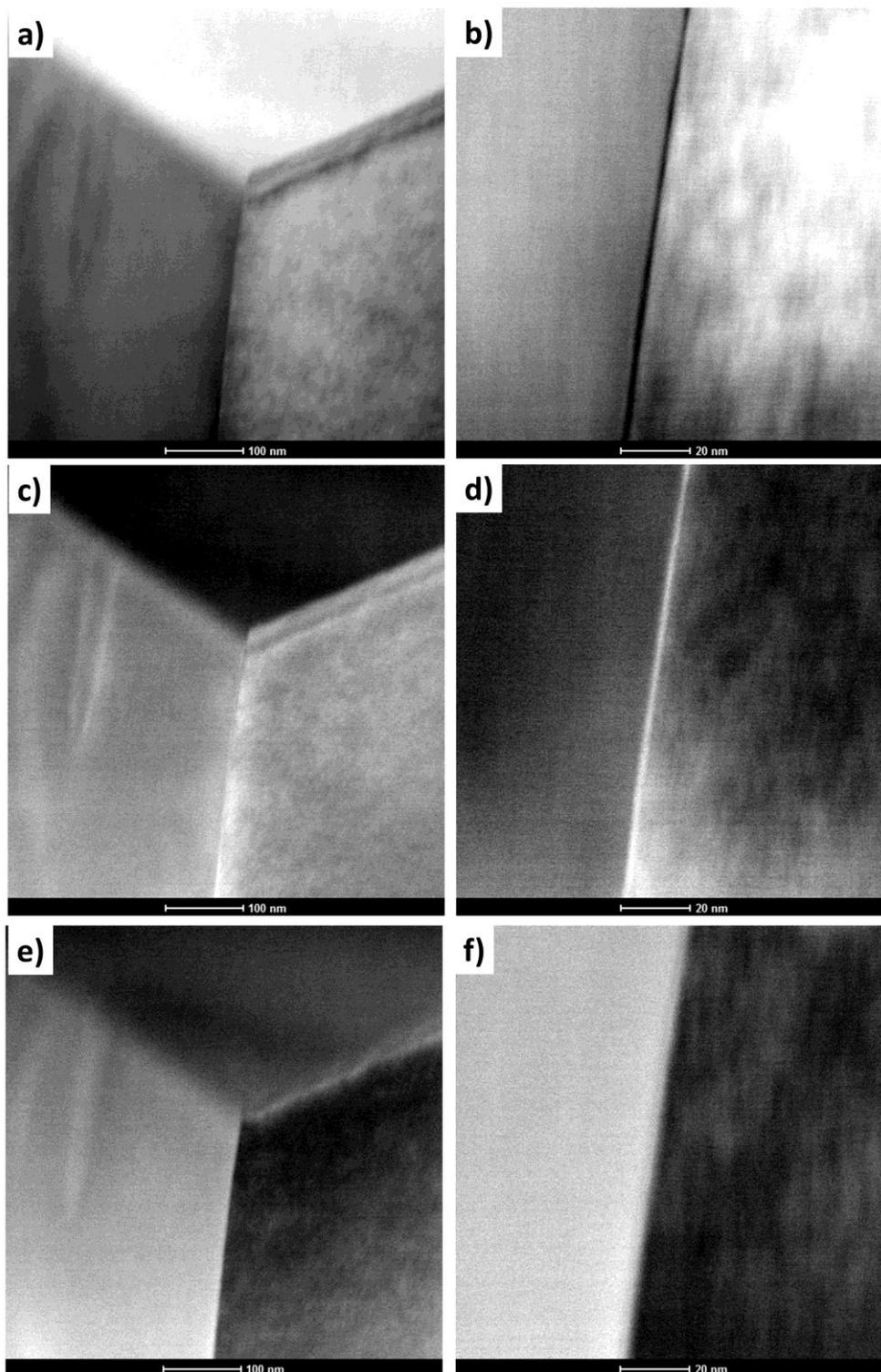


Figura 4.85 Micrografias de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura mostrando a região de contorno triplo (Coluna da esquerda) e uma ampliação na região do contorno de grão inferior (coluna da direita): a) e b) imagem de campo claro, c) e d) imagem de campo escuro e e) e f) imagem de campo escuro anular de alto ângulo. OBS: A escala das imagens da coluna da esquerda é 100 nm e a das imagens da coluna da direita é 20 nm.

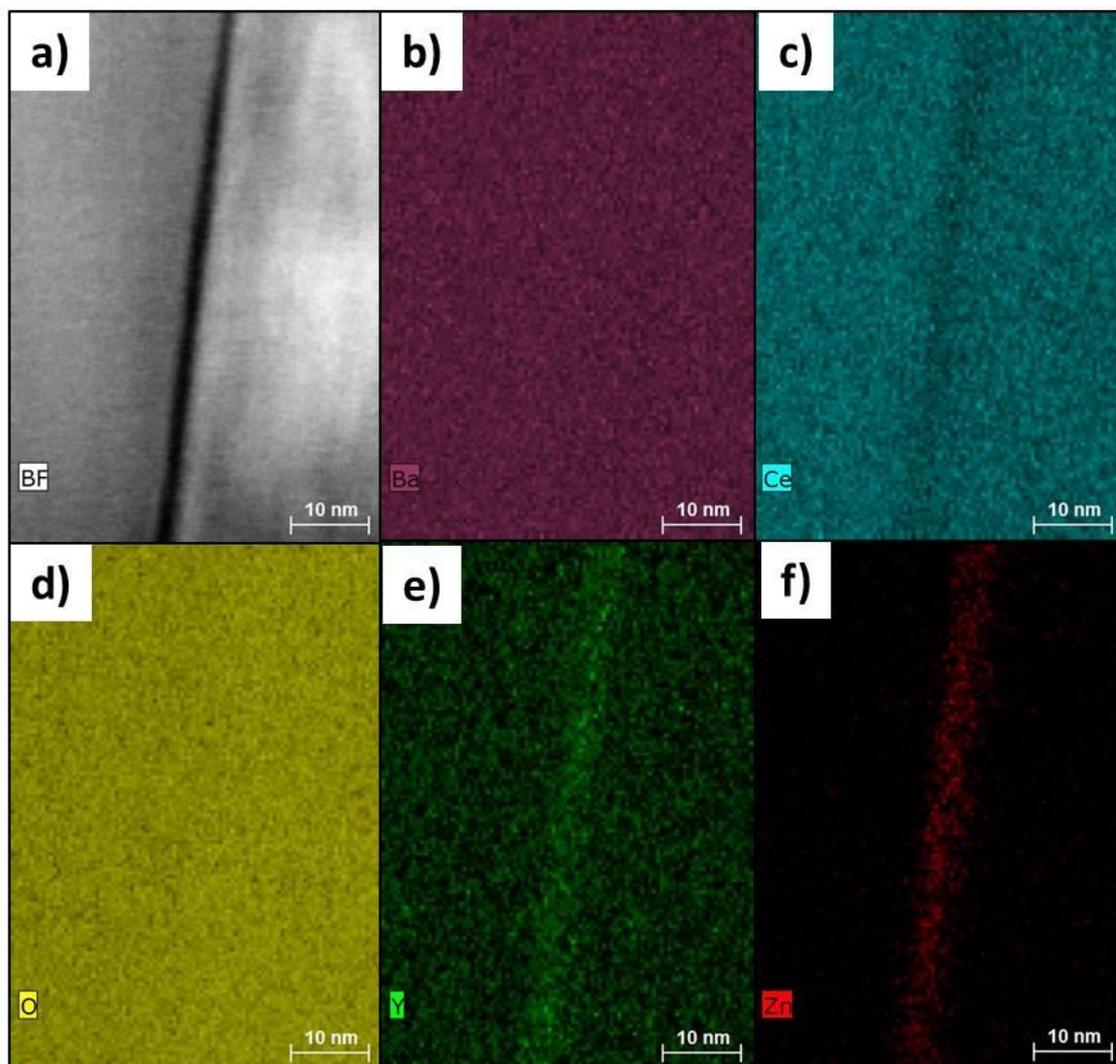


Figura 4.86 Mapeamento químico por EDS da região de contorno de grão da amostra BCY14Zn mostrando: a) imagem no modo STEM, b) distribuição do Ba, c) distribuição do Ce, d) distribuição do O, e) distribuição do Y e f) distribuição do Zn.

O que se observou com o mapeamento químico é que, claramente, o Zn se localiza principalmente na região de contorno de grão. Não obstante, a hipótese de que o ZnO apenas atua na presença do Y é corroborada pelo fato de que esta mesma região apresentou uma maior concentração de Y e uma deficiência de Ce. Infelizmente, para que tal hipótese seja comprovada, ainda é necessário mapear a região de contorno de uma amostra sem adição de Zn, para ver se a concentração de Y também é maior no contorno de grão destas composições.

Outra maneira de interpretar este resultado foi feita por meio da Figura

4.87. Nela é mostrado um mapeamento em linha cruzando a região de contorno de grão (quadro *a* e *b*), gerado a partir dos dados gravados⁴⁶ no mapeamento em área mostrado na Figura 4.86 e também, um mapeamento em linha feito sobre o contorno de grão (quadro *c* e *d*). Os retângulos ao redor das linhas delimitam a área de integração⁴⁷ utilizada para quantificação dos elementos.

Como se nota no quadro *b*, a linha referente ao Zn é praticamente nula quando ela está sobre o grão; já quando esta passa sobre o contorno, a concentração de Zn sobe para até aproximadamente 5 % at. O mesmo ocorre para o Y, que tem um valor constante de aproximadamente 4,5 % at. sobre o grão e passa para até 7,5 % at. na região de contorno. Por sua vez, os valores do Ce decrescem de aproximadamente 45 para até 37 % at.. O valor do Ba se mantém constante ao longo de toda a linha em aproximadamente 50% at. Outra informação interessante é a de que, a espessura da região rica em Zn e Y e deficiente em Ce é de aproximadamente 5 nm, que foi aproximadamente o valor obtido por meio de espectroscopia de impedância para esta composição (Figura 4.81).

Ao se fazer o escaneamento em linha sobre o contorno de grão (Figura 4.87, quadros *c* e *d*), observa-se que, todos os elementos quantificados apresentaram um valor aproximadamente constante. O valor obtido para Zn (aproximadamente 2,5 %at.) é menor do que o valor do obtido no escaneamento cruzando o contorno (aproximadamente 5 %at.), porém, isto é esperado dado que a área de integração delimitada pelo retângulo abrange uma parte significativa da matriz, onde não foi identificado Zn dentro dos limites de detecção da técnica. Os mesmos escaneamentos em linha são mostrados na Figura 4.88, contudo, utilizando escala logarítmica no eixo das concentrações de modo a facilitar a visualização dos elementos com baixa

⁴⁶ O programa *ESPRIT 2* da *Bruker* grava cada ponto (pixel) do mapeamento químico por EDS como sendo um espectro de EDS, de tal modo que, posteriormente é possível realizar processos de quantificação ou mapeamento em linha em uma determinada região do mapa coletado.

⁴⁷ Este é um recurso que o programa *ESPRIT 2* da *Bruker* utiliza para aumentar a intensidade do sinal e conseqüentemente, a precisão do processo de quantificação. Basicamente, além dos pontos na linha central, o programa quantifica pontos em linhas paralelas delimitadas pelo retângulo, obtendo um valor médio para cada ponto ao longo da linha principal.

concentração.

Um resultado semelhante ao observado para composição BCY14Zn também foi obtido para composição BCY17Zn, como mostrado no mapa de EDS apresentado na Figura 4.89. Para esta composição o mapeamento foi feito em uma área contendo também a fase rica em ítrio. Nota-se que a maior concentração de Zn na região de contorno se dá tanto no contorno entre grãos da matriz quanto entre um grão da matriz e a fase rica em ítrio.

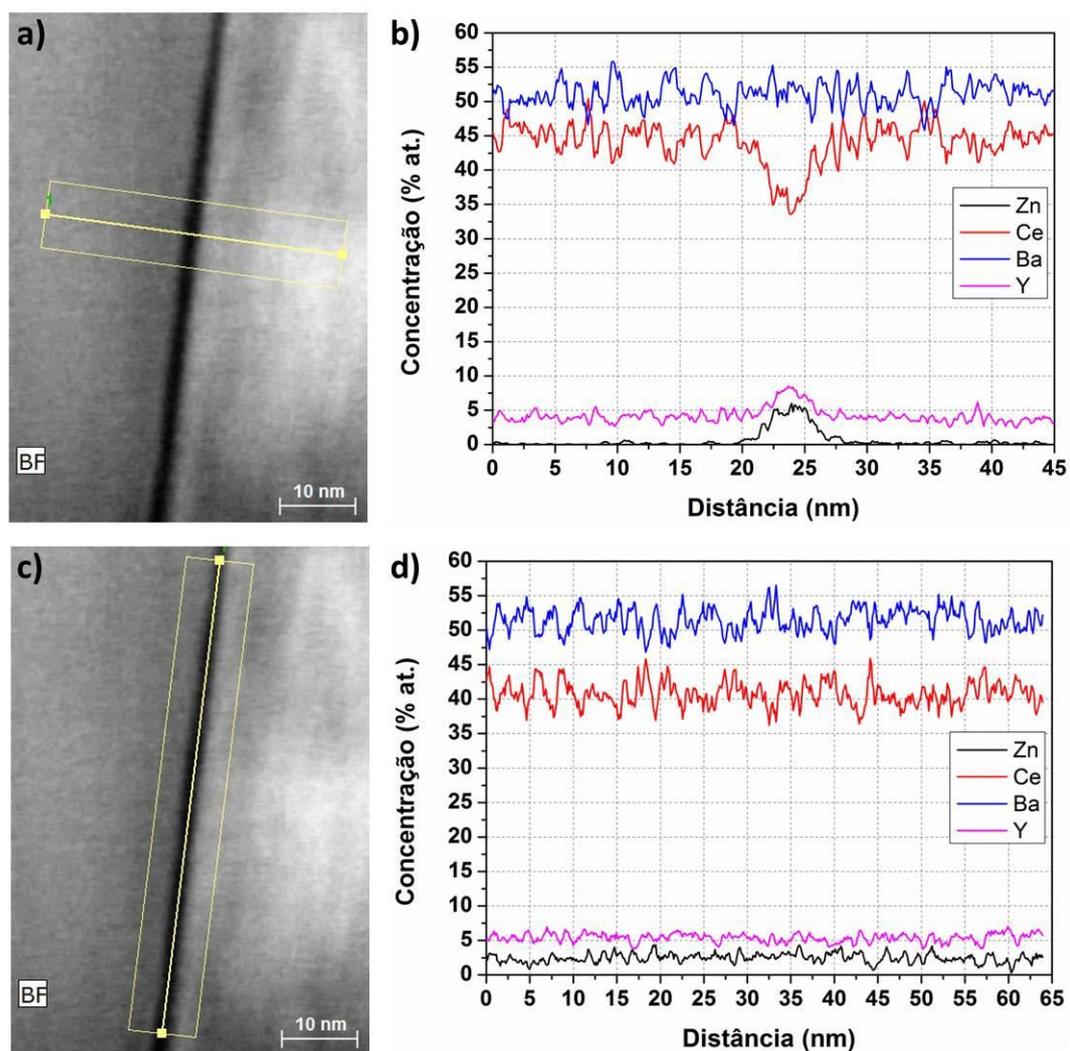


Figura 4.87 Mapeamento em linha por EDS obtido a partir dos dados gravados no mapeamento em área (Figura 4.86).a) mapeamento em linha perpendicular ao contorno e b) mapeamento em linha sobre o contorno.

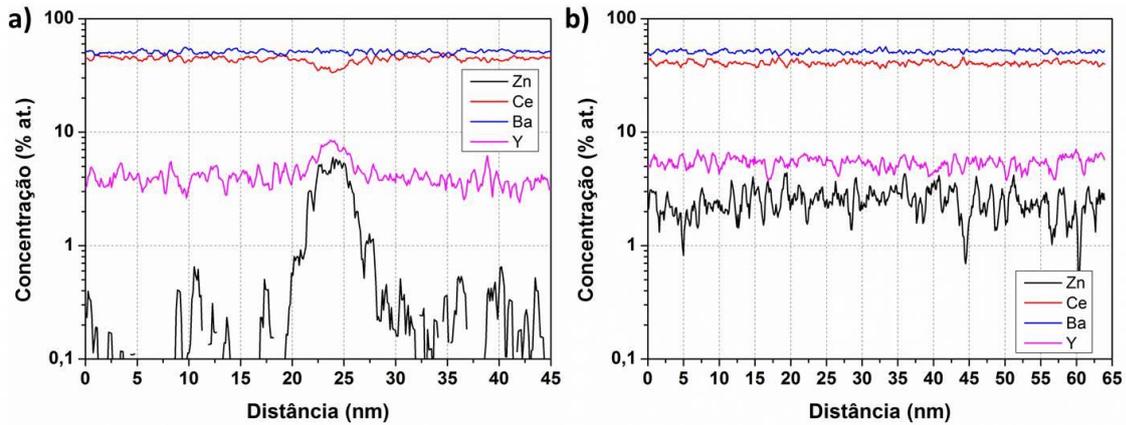


Figura 4.88 Replotagem dos escaneamentos em linha mostrados na Figura 4.87, utilizando escala logarítmica no eixo das concentrações atômica. a) mapeamento em linha perpendicular ao contorno e b) mapeamento em linha sobre o contorno.

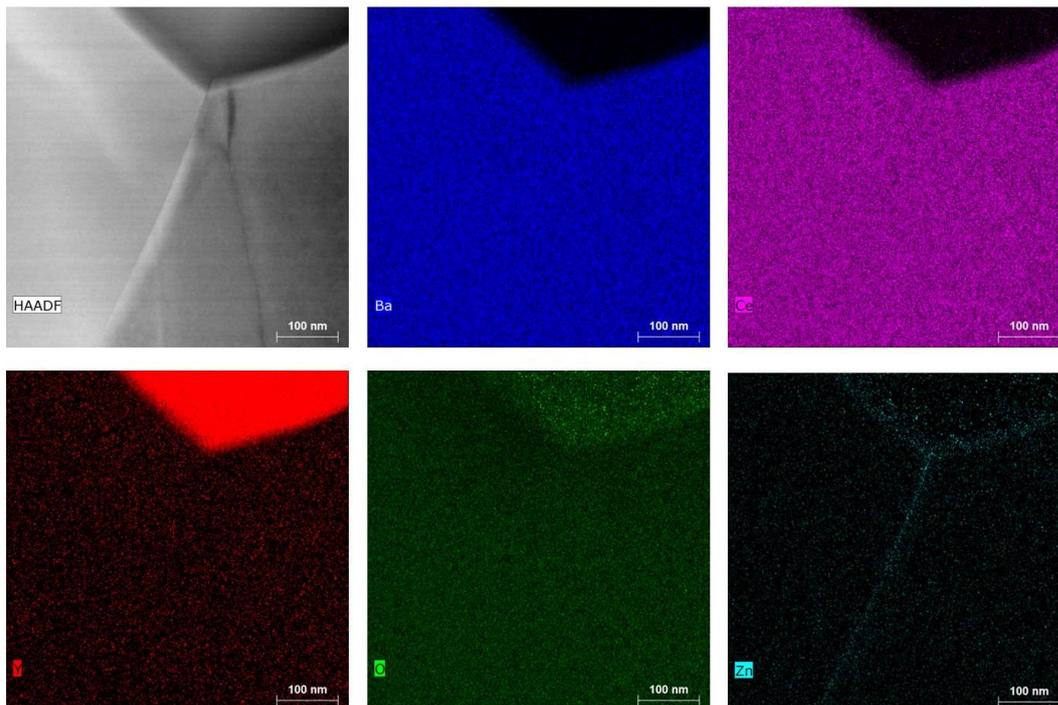


Figura 4.89 Mapeamento químico por EDS da região de contorno de grão da amostra BCY17Zn incluindo a fase rica em Y mostrando: a) imagem no modo STEM, b) distribuição do Ba, c) distribuição do Ce, d) distribuição do O, e) distribuição do Y e f) distribuição do Zn.

4.3.3 Determinação da composição química das fases ricas em Zn e em Y

4.3.3.1 Fase rica em Y

A determinação da composição química da fase rica em Y e da fase rica em Zn consistiu basicamente na obtenção de mapas de EDS e posterior quantificação das áreas de interesse.

Na Figura 4.90 é mostrado o resultado do escaneamento em linha obtido para amostra BCY10Zn, onde se nota a presença de duas partículas de fase rica em ítrio. Vê-se que, quando a linha está sobre as regiões da fase rica em ítrio, a concentração deste elemento sobe para aproximadamente 85 % at, já quando a linha está sobre a matriz, o seu valor é de aproximadamente 4,5 % at. Em contrapartida, as concentrações de Ba e Ce sobem para aproximadamente 50 e 45 % at. No quadro c) é mostrado o espectro de EDS referente a área delimitada pelo retângulo no quadro a). Nota-se que não foi possível distinguir o pico referente ao Zn, localizado em aproximadamente 8,7 keV, do ruído. Por esta razão, não se considerou este elemento no processo de quantificação.

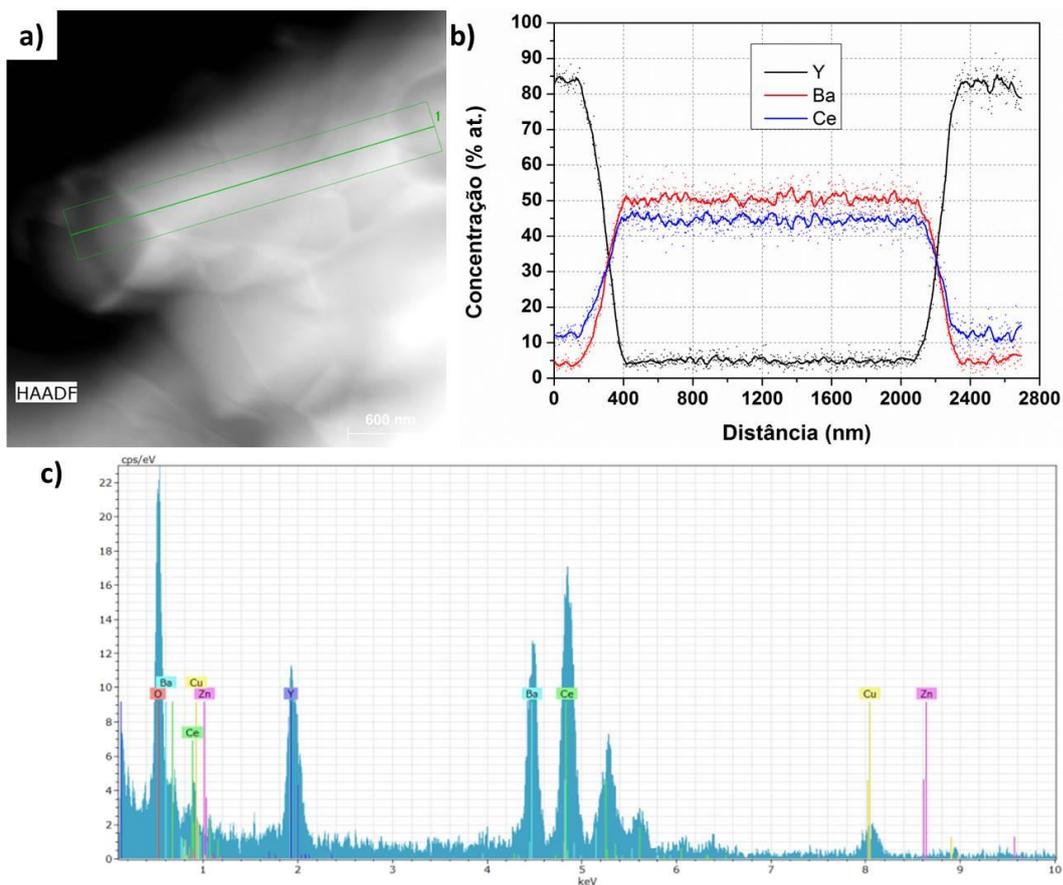


Figura 4.90 Micrografia de MET da amostra BCY10Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), mostrando a) área utilizada para integração da varredura em linha para determinação da composição química ao longo da matriz e fase rica em Y e b) resultado da varredura em linha e c) espectro de EDS da área delimitada pelo retângulo.

Nas Figuras 4.91 e 4.92 são mostrados resultados de escaneamento em linha para amostra BCY14Zn em duas regiões distintas. Ambas as regiões apresentaram uma fase rica em Y de formato aproximadamente circular. Pelo escaneamento em linha vê-se que, o teor de ítrio na matriz ficou entre aproximadamente 85 e 90% at. para ambas as partículas. Fora das partículas ricas em Y, a concentração de Y caiu bruscamente para aproximadamente 5% at. ao passo que a concentração de Ba subiu para aproximadamente 50% at. e a de Ce para aproximadamente 45% at. Semelhante ao ocorrido para amostra BCY10Zn, descartou-se o Zn no processo de quantificação dado que seu pico não foi observado nos espectros de EDS referentes aos retângulos mostrados no quadro a) das Figuras 4.91 e 4.92.

Na Figura 4.92 (quadros *c*, *d*, *e* e *f*) também é mostrado o resultado do mapeamento químico dos elementos Ba, Ce, Y e O na área analisada, sendo claramente distinguível fase rica em ítrio da matriz.

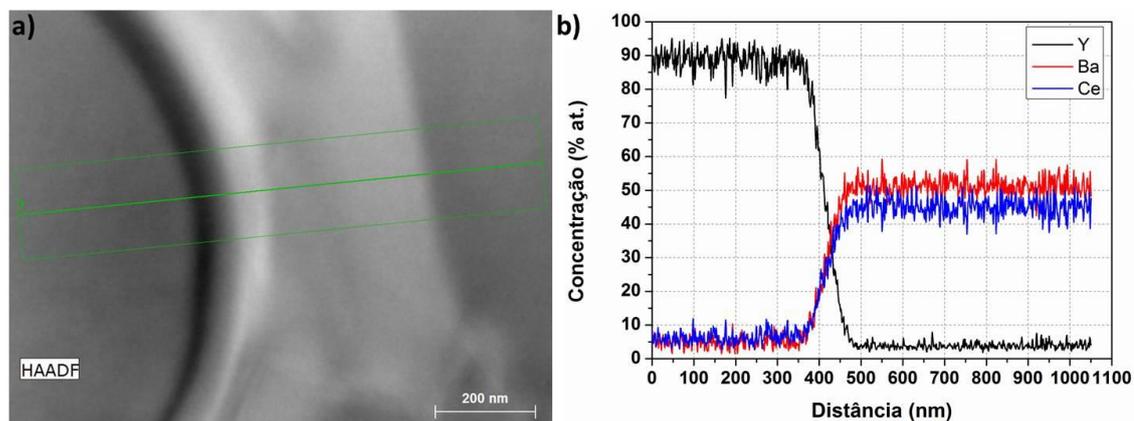


Figura 4.91 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo (HAADF), mostrando: a) áreas utilizadas para integração da varredura em linha para determinação da composição química ao longo da matriz e fase rica em Y e b) resultado da varredura em linha.

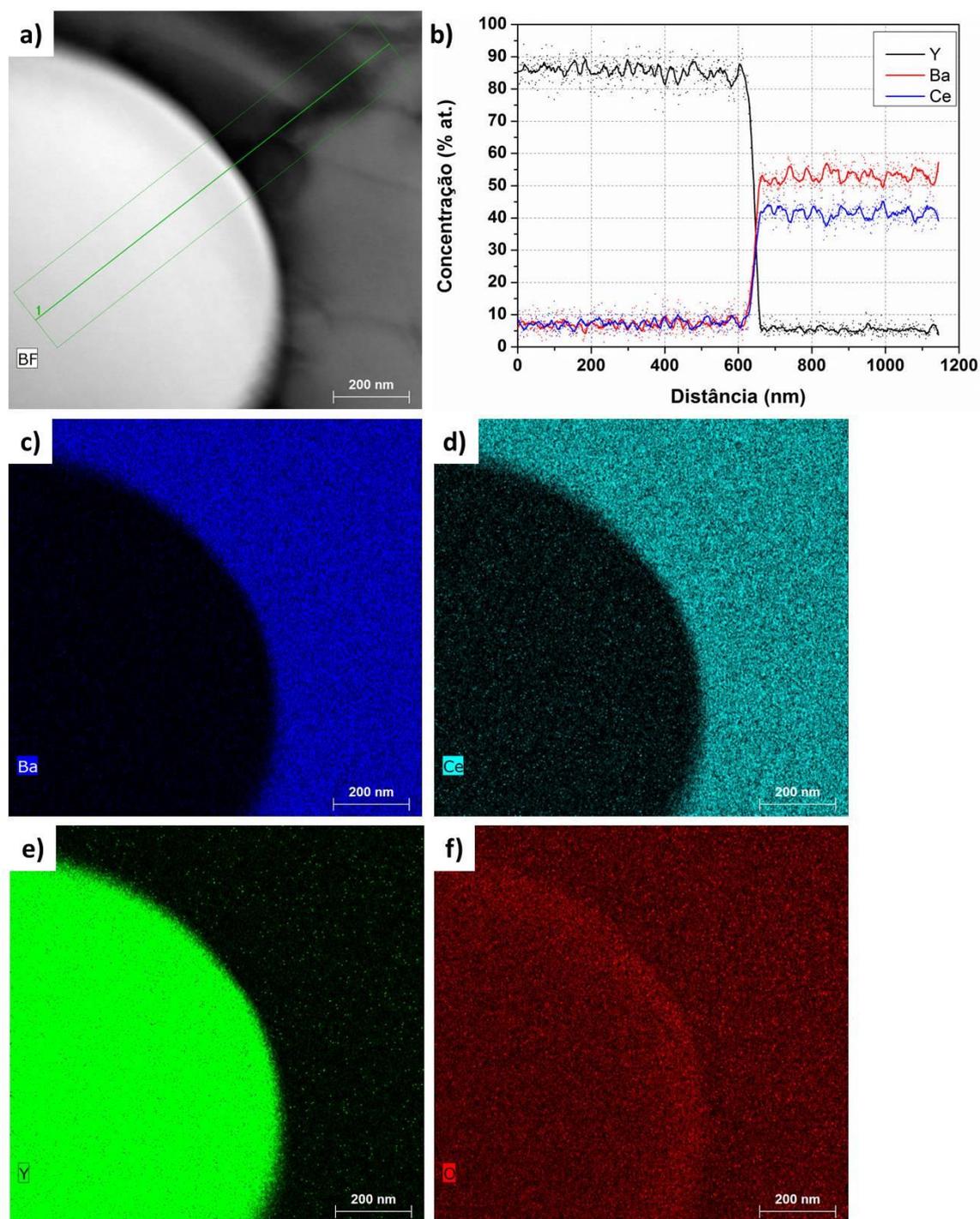


Figura 4.92 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo claro (BF), mostrando: a) áreas utilizadas para integração da varredura em linha para determinação da composição química ao longo da matriz e fase rica em Y e b) resultado da varredura em linha, c) distribuição de Ba, d) distribuição de Ce, e) distribuição de Y e f) distribuição de O.

Na Figura 4.93 são mostradas novamente as três micrografias mostradas no quadro a) das três Figuras anteriores; todavia, ao invés do retângulo delimitador da região de escaneamento em linha, são mostrados círculos ou retângulos de diferente tamanho ou áreas localizados em diversas regiões da imagem. Para cada uma destas áreas obteve-se um espectro de EDS equivalente, que foram quantificados para obtenção das concentrações em % at. dos elementos Ba, Ce e Y. Ressalta-se novamente que, não foi identificado o pico referente ao Zn, como pode ser visto pelo pedaço do espectro de EDS referente à área número 1 do quadro b), de modo que o mesmo não foi considerado no processo de quantificação. Esta consideração é importante porque, o fato de não ter sido identificado Zn, não necessariamente significa que ele está ausente nesta área da amostra. Pode ser que ele esteja presente em uma concentração menor do que o limite de detecção deste elemento.

Os valores obtidos para cada uma das áreas, ou o valor médio de um conjunto de áreas são mostrados na Tabela 4.11.

Como pode ser observado, para as áreas localizadas totalmente dentro da fase rica em ítrio, este elemento atingiu concentrações próximas a 83 % at. para amostra BCY10Zn e valores próximos a 90 % at. para amostra BCY14Zn. Também nota-se que a concentração de Ba nestas áreas não ultrapassou 5,1 % at., enquanto que, o restante é Ce. Já para as áreas localizadas inteiramente sobre a matriz, observou-se que a concentração de Ba oscila em torno de um valor médio de aproximadamente 50 % at.

Para amostra BCY10Zn, observou-se uma flutuação na concentração do Y que parece estar relacionada a distância entre a área e a fase rica em ítrio. Vê-se, por exemplo, que, as áreas 5, 6 e 7, que estão mais distantes das fases ricas em ítrio possuem um valor de concentração menor para este elemento ($\approx 4,5$ % at.). Em contrapartida, as áreas 4, 3 e 8 que estão localizadas mais próximas a esta fase, possuem valores de concentração maior (entre 5,2 e 6,7 % at.). Este resultado evidencia que, provavelmente há um gradiente na concentração de ítrio na matriz que aumenta nas proximidades da fase rica em ítrio.

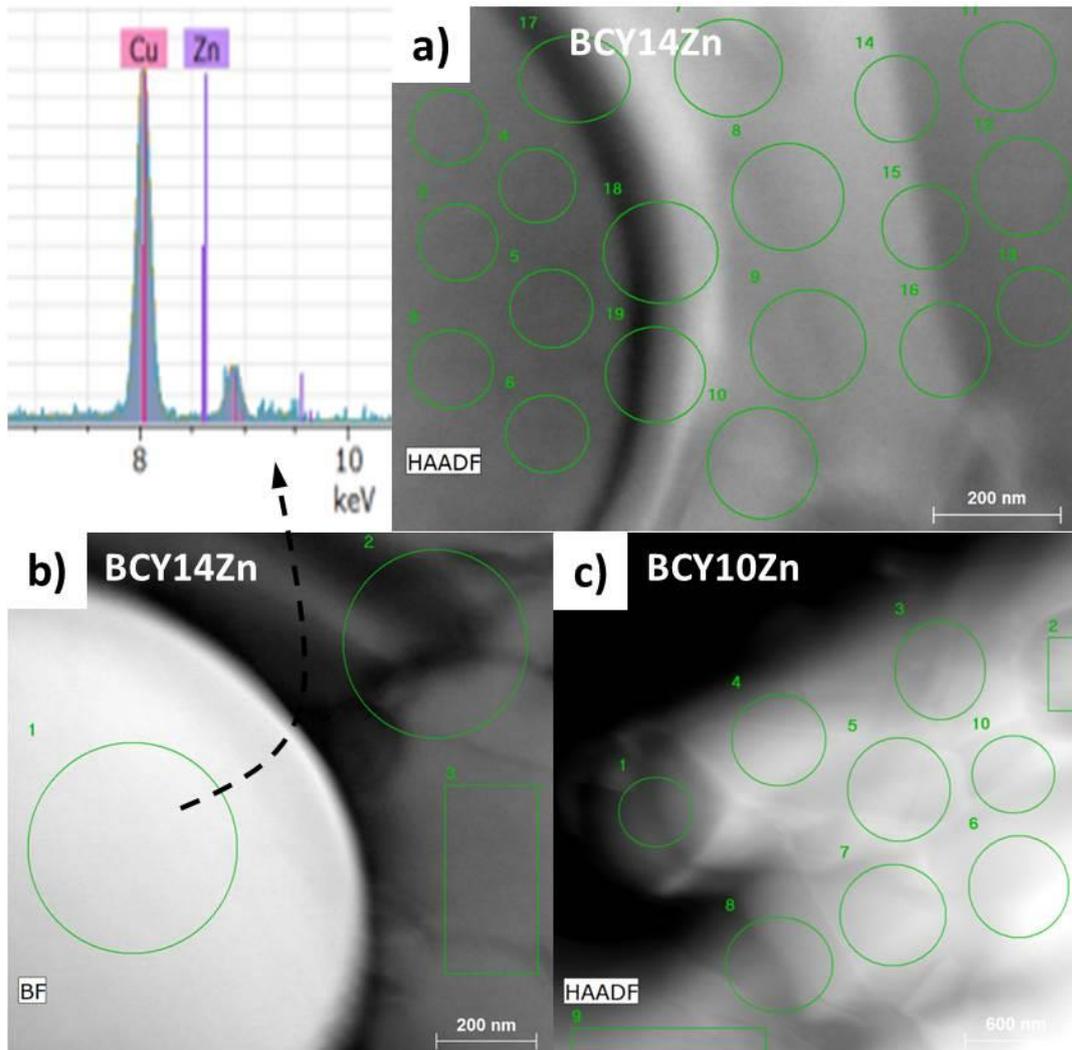


Figura 4.93 Micrografias de MET das amostras BCY14Zn (quadro a e b) e da amostra BCY10Zn (quadro c), no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro anular de alto ângulo (quadros a e c) e de campo claro (quadro b), mostrando as áreas utilizadas para determinação da composição química da partícula rica em Y e da matriz. OBS: O pedaço de espectro de EDS mostrado evidenciando a não obtenção do pico de Zn se refere a área 1 do quadro b).

Tabela 4.11 Resultados da quantificação de cada área mostrada na Figura 4.93 em % atômica.

BCY10Zn (quadro c)				BCY14Zn (quadro a)			
Área	Ba	Ce	Y	Área	Ba	Ce	Y
1	5,0	12,6	82,4	Média das áreas de 1 a 6	5,1 ± 0,2	6,2 ± 0,2	88,7 ± 0,4
2	4,0	11,6	84,4	Média das áreas de 7 a 16	51,1 ± 0,3	44,9 ± 0,4	4,0 ± 0,2
3	49,6	44,6	5,9	17	14,1	13,2	72,7
4	50,4	44,5	5,2	18	24,0	22,4	53,6
5	50,9	44,6	4,5	19	19,3	18,4	62,3
6	50,7	45,0	4,3	BCY14Zn (quadro b)			
7	49,6	45,8	4,6	Área	Ba	Ce	Y
8	47,8	45,5	6,7	1	3,1	4,5	92,4
9	48,9	44,8	6,4	2	51,1	43,0	5,9
10	50,5	45,2	4,3	3	51,2	43,2	5,6

Com base nos resultados obtidos na quantificação das áreas localizadas sobre a fase rica em ítrio, é possível estimar a estequiometria desta fase.

O diagrama binário BaO-Y₂O₃ mostrado na Figura 2.7 c) não prevê solubilidade de BaO em Y₂O₃ em baixas temperaturas, apenas acima de 2200 °C. Contudo, também foi visto que há Ce dentro desta fase e que seu valor oscila de 4,5% at. para amostra BCY14Zn, para 12,6% at. na composição BCY10Zn. Diferentemente do binário BaO-Y₂O₃, o binário CeO₂-Y₂O₃ (Figura 2.7 b) mostra que a estrutura da Y₂O₃ admite uma solubilidade de até 20% mol de CeO₂. Considerando agora o sistema ternário BaO-Y₂O₃-CeO₂, é possível que a presença de CeO₂ na estrutura da ítria abra um campo de solubilidade para o BaO e que este limite seja próximo aos 5% at. obtido.

Embora esta solubilidade não seja prevista na isoterma obtida por Wong-Ng e colaboradores [68] (Figura 2.8), deve-se considerar que, as composições sintetizadas em seu trabalho, são distantes do canto rico em ítria do diagrama ternário, de tal modo que, esta região do diagrama é apenas estimada. Para fins de visualização, as composições sintetizadas por Wong-Ng e colaboradores são mostradas na Figura 4.94.

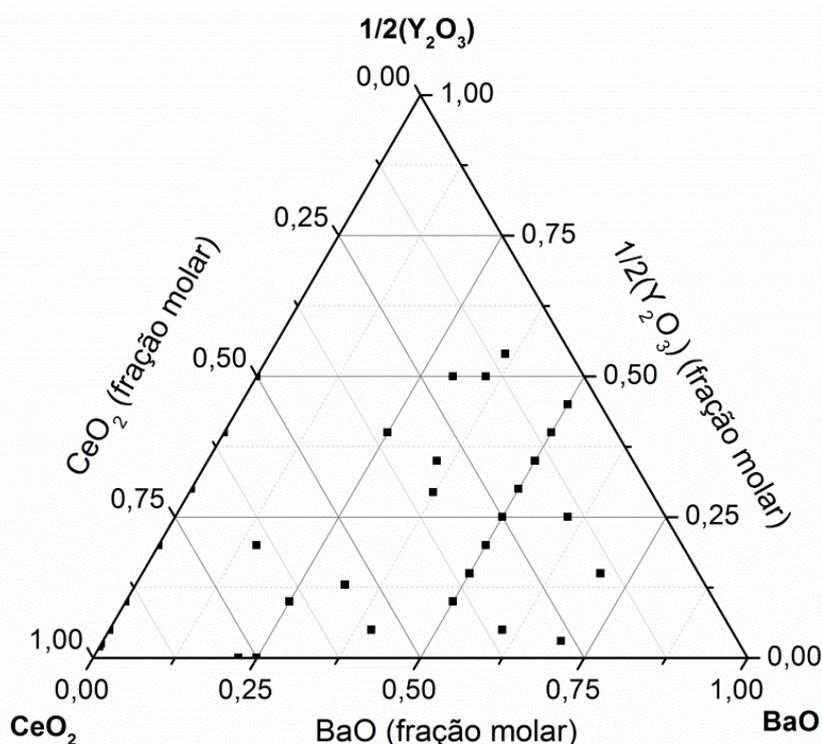


Figura 4.94 Composições sintetizadas por Wong-Ng e colabores [68] para determinação da isoterma a 810 °C e $p_{O_2} = 100$ Pa do sistema BaO-CeO₂-Y₂O₃.

Se de fato a fase rica em Y é uma solução sólida do tipo $Y_{1-x-y}Ce_xBa_yO_{3-\delta}$, a estrutura cristalina desta fase deve ser semelhante à estrutura da ítria pura, com pequenas variações no parâmetro de rede e intensidade das reflexões.

4.3.3.2 Fase rica em Zn

A determinação da composição da fase rica em Zn foi feita de maneira análoga a feita pra fase rica em Y. A Figura 4.95 mostra uma micrografia de campo claro tirada da amostra BCY14Zn, contendo uma fase rica em Zn localizada próxima a fase rica em Y. Nota-se a presença de imperfeições na matriz, provavelmente geradas pela tensão na rede cristalina causada pela presença das partículas.

Já na Figura 4.96 é mostrado o resultado do mapeamento químico por EDS feito na área ao redor da partícula rica em Zn. Observa-se que, em

comparação com a matriz, a partícula rica em Zn, também apresenta maior concentrações de Y e O em relação a matriz.

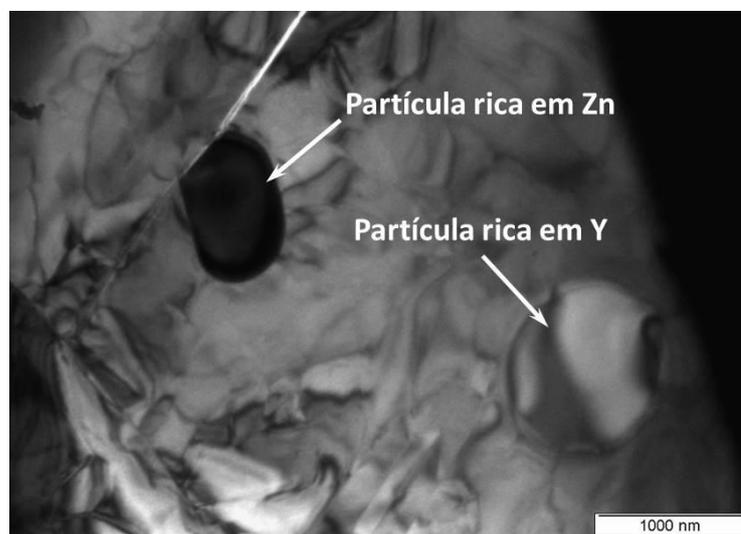


Figura 4.95 Micrografia de campo claro mostrando as fases ricas em Zn e Y na amostra BCY14Zn.

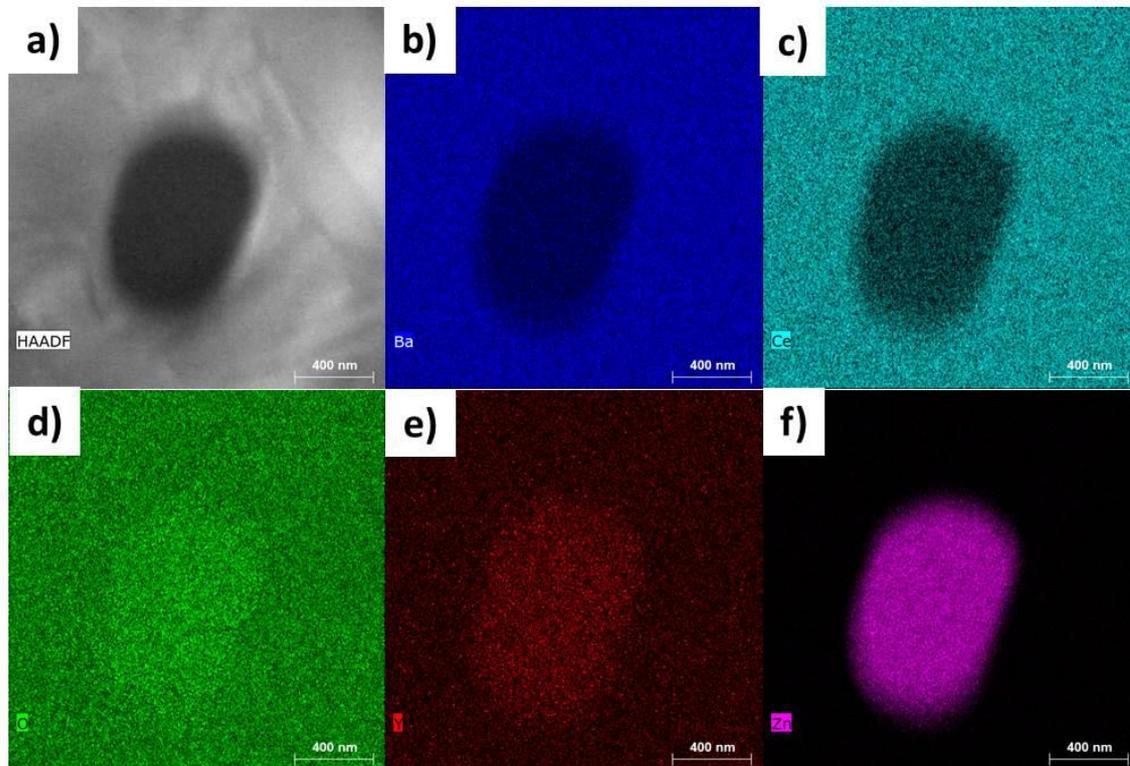


Figura 4.96 Mapeamento químico por EDS da amostra BCY14Zn mostrando a região da fase secundária rica em Zn.

Na Figura 4.97 é mostrado o resultado quantitativo de um mapeamento em linha feito de maneira semelhante ao feito para a fase rica em Y. Observa-se que, quando a linha está sobre a fase rica em Zn, sua concentração aumenta para cerca de 63% at. Sobre a matriz, o seu teor cai para praticamente 0. É observado também a presença de Ba, Ce e Y, nas respectivas concentrações aproximadas: 20, 12 e 5 % at. O oxigênio não foi considerado no processo de quantificação devido a maior incerteza associada a sua quantificação.

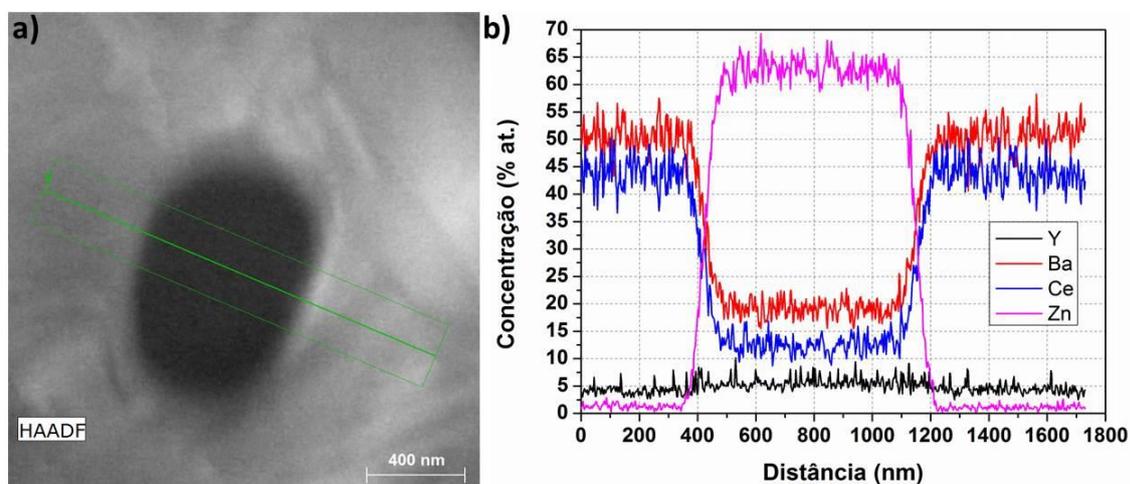


Figura 4.97 Micrografia de MET da amostra BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo (HAADF), mostrando a) áreas utilizadas para integração da varredura em linha para determinação da composição química ao longo da matriz e fase rica em Zn e b) resultado da varredura em linha.

Com base no resultado do escaneamento em linha, foram desenhadas áreas sobre a fase rica em Zn e sobre a matriz, das quais se obteve os espectros de EDS que foram utilizados para quantificação e obtenção das concentrações de cada elemento. As áreas desenhadas bem como seus respectivos resultados de quantificação são mostrados na Figura 4.98 e na Tabela 4.12.

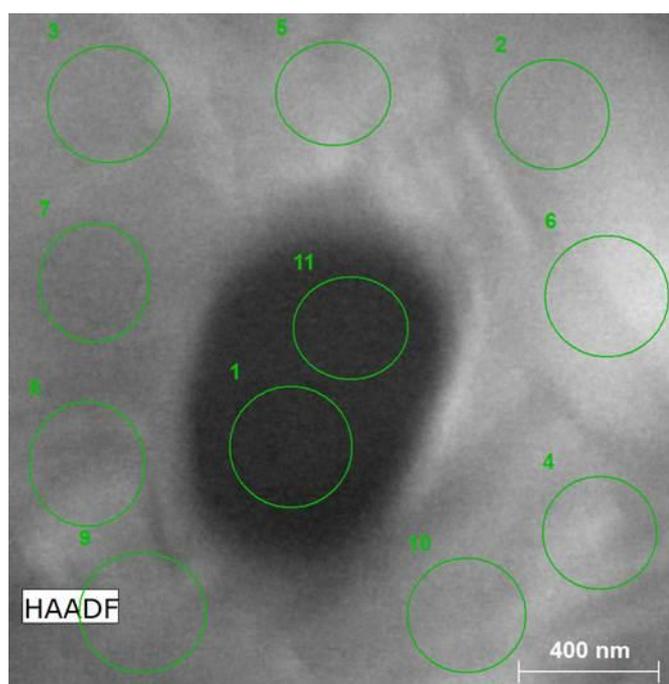


Figura 4.98 Micrografia de MET da amostras BCY14Zn no modo Transmissão/Varredura com detector de campo escuro de alto ângulo mostrando áreas utilizadas para determinação da composição química da partícula rica em Zn e da matriz.

Tabela 4.12 Resultados da quantificação de cada área mostrada na Figura 4.98 em % atômica. OBS: O valor de Zn na sexta linha não foi considerado para quantificação porque seu pico era indistinguível da linha de ruído.

Área na Figura 4.98	Ba	Ce	Y	Zn	O
1 (com O)	10,9	7,0	3,1	36,2	42,8
11 (com O)	11,1	7,0	3,4	35,8	42,8
1 (sem O)	19	12,3	5,4	63,2	-
11 (sem O)	19,4	12,2	5,9	62,5	-
Média das áreas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (com O e Zn)	26,8 ± 0,2	23,2 ± 0,2	2,22 ± 0,07	0,60 ± 0,05	47,3 ± 0,3
Média das áreas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (sem O e Zn)	51,3 ± 0,2	44,4 ± 0,2	4,3 ± 0,1	-	-

Descartando o valor do oxigênio, vê-se que a concentração de Zn nas áreas 1 e 11 é de aproximadamente 63 at% e que as concentrações de Ba, Ce e Y são aproximadamente 19, 12 e 5,5 % at. Já na matriz, os valores apresentados para o Ba, Ce e Y são bastante semelhantes aos mostrados anteriormente na Tabela 4.11 para a amostra BCY14 Zn.

ão é possível afirmar se há Zn na matriz dado que não foi possível distinguir o seu pico do ruído nos espectros de EDS oriundos das áreas de 2 a 10. Caso se peça para o programa considerar o Zn na quantificação, ele assume o valor mínimo possível que no caso foi 0,6, contudo este valor não confiável e é melhor desconsiderá-lo.

Na Tabela 4.13 são mostradas algumas relações entre os diferentes elementos quantificados na área 1 e 11. Estas relações de razão e/ou soma de concentrações foi usada para se estimar a fórmula química desta fase.

Tabela 4.13 Diversas relações entre átomos utilizando os valores obtidos nas linhas 1 e 2 da Tabela 4.12.

Área na Figura 4.98	Zn/Ba	Zn/Ce	Zn/Y	Y/Ce	Y + Ce	Y/(Y+Ce)
1 (sem O)	3,3	5,1	11,7	0,44	17,7	0,31
11 (sem O)	3,2	5,1	10,5	0,49	18,1	0,33

Considerando que este é um composto estequiométrico, podem-se fazer as seguintes aproximações:

- De acordo com a Tabela 4.13 há aproximadamente 3 vezes mais átomos de Zn do que Ba neste composto;
- Outra consideração é que, a soma Y + Ce na Tabela 4.13 é aproximadamente igual ao valor de Ba na Tabela 4.12 (linhas 3 e 4);
- Por fim, ainda na Tabela 4.13, o valor de Y/(Y+Ce) é aproximadamente 0,32 e logo, o valor Ce/(Y+Ce) seria igual a 0,68. Arredondando, tem-se 0,3 e 0,7 respectivamente.

Desta forma, uma possível composição estequiométrica levaria a seguinte proporção aproximada entre os cátions: $Zn_3BaCe_{0,7}Y_{0,3}$.

Considerando que o Zn e Ba têm valência 2+, o Ce é 4+ e o Y 3+ e ainda, admitindo que o Ce^{4+} e o Y^{3+} ocupam o mesmo sítio cristalino devido a similaridade química, o composto teria a seguinte fórmula química esperada: $Zn_3BaCe_{0,7}Y_{0,3}O_{6-\delta}$, ou $Zn_3BaCe_{1-x}Y_xO_{6-\delta}$ para uma composição geral, onde o valor $6-\delta$ é devido a formação de vacâncias de oxigênio devido a substituição

de átomos de Ce^{4+} por Y^{3+} .

Considerando que está é a fórmula química do composto e que δ tem um valor aproximado igual a $x/2$, a % atômica de bário seria = $[5,85/(3+1+0,7+0,3+5,85)] \times 100 = 53,9$. Vê-se que este valor é mais alto do que o previsto pela análise por EDS na Tabela 4.12, que seria aproximadamente 42,8 %. Todavia, sabe-se que, a quantificação de O por EDS não é tão precisa quanto à de íons metálicos, especialmente os mais pesados. Prova disto é o valor de O obtido para matriz na Tabela 4.12 ($47,3 \pm 0,3$). Sabe-se que, para uma perovskita de composição aproximada $\text{Ba}_{1,03}\text{Ce}_{0,89}\text{Y}_{0,11}\text{O}_{3-\delta}$, considerando $\delta = 0,055$, o valor de % at. esperada para o O seria de aproximadamente 59,2, que também está acima do valor obtido experimentalmente, justificando o descarte do O no processo de quantificação.

4.3.4 Estudo cristalográfico da fase rica em Y por difração de elétrons.

As Figuras 4.99, 4.100 e 4.101 mostram os padrões de difração de área selecionada (PDAS) obtidos sobre a fase rica em ítrio na amostra BCY17Zn, obtidos para três eixos de zona, além das respectivas imagens de campo claro. Já nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 são mostrados os valores de comprimento (R) das linhas 1,2 e 3, respectivo ângulo entre elas, além dos valores de espaçamento interplanar (d) calculados a partir dos valores de R e as razões entre os valores de d .

A distância experimental entre o primeiro e o segundo eixo de zona foi de 30° , entre o segundo e o terceiro de $19,1^\circ$ e entre o primeiro e o terceiro $29,2^\circ$.

Tendo como base a estrutura da ítria, cúbica de grupo espacial $Ia\bar{3}$, de parâmetro de rede $a = 10,61 \text{ \AA}$ obtida por Bose e colaboradores [123], calculou-se o valor de d para vários planos cristalográficos. Por meio de planilha eletrônica (Apêndice C), simulou-se a relação entre diversos planos até se obter valores de razões entre e ângulos entre planos mostrados nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16.

Conseguiu-se por meio deste procedimento, chegar-se a conclusão de que os PDAS eram referentes aos eixos de zona [112], [011] e [132] respectivamente. Com base nisto, fez-se a simulação dos PDAS teóricos para os eixos de zona sugeridos a partir da estrutura cúbica da ítria, utilizando-se o programa *Jems*. Os três PDAS obtidos são mostrados na Figura 4.102. Notar-se-á que os PDAS simulados estão rotacionados em relação aos PDAS experimentais, o que é normal.

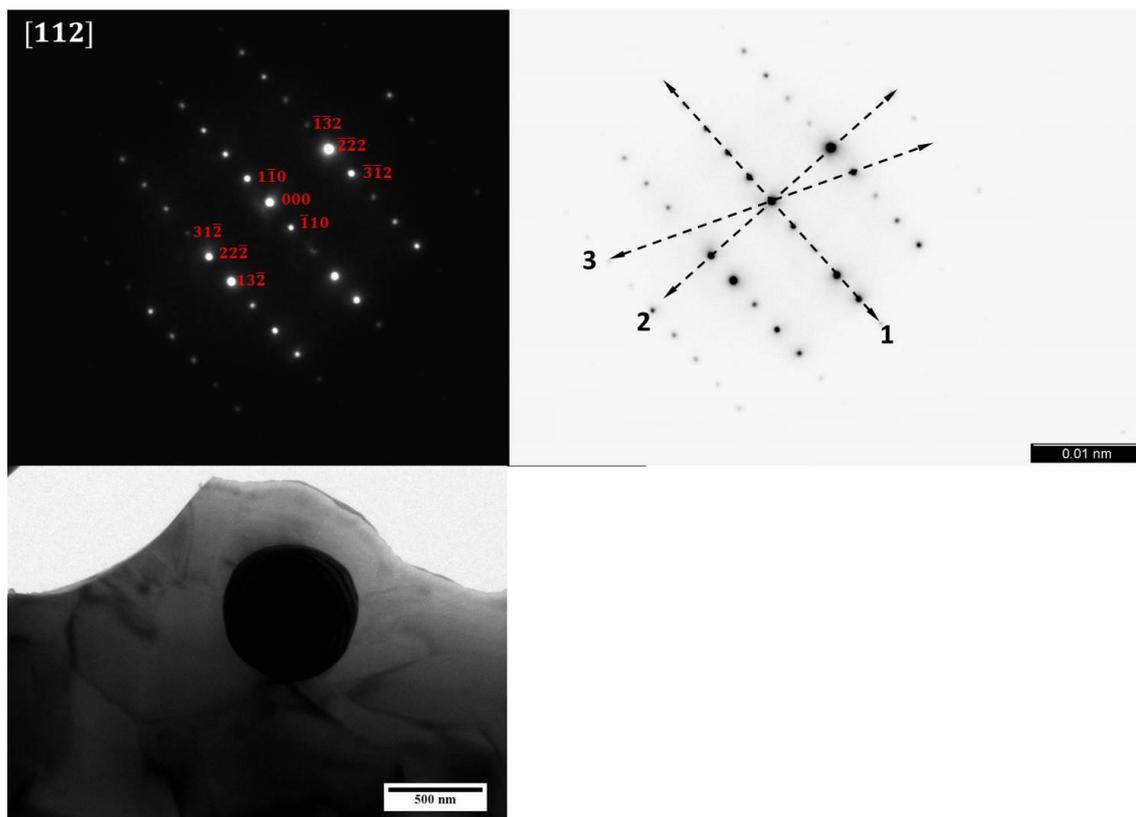


Figura 4.99 Primeiro padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.

Tabela 4.14 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1,2 e 3 da Figura 4.99 e valores calculados de d , δd , e razão entre d .

Linha	R (u.a)	n° de espaços d	d (Å)	Linhas	Ângulo (°)	Razão
1	2,881	10	7,52	1 & 2	90,685	2,44
2	2,812	4	3,08	1 & 3	67,068	2,645
3	3,048	4	2,84	2 & 3	23,617	1,084

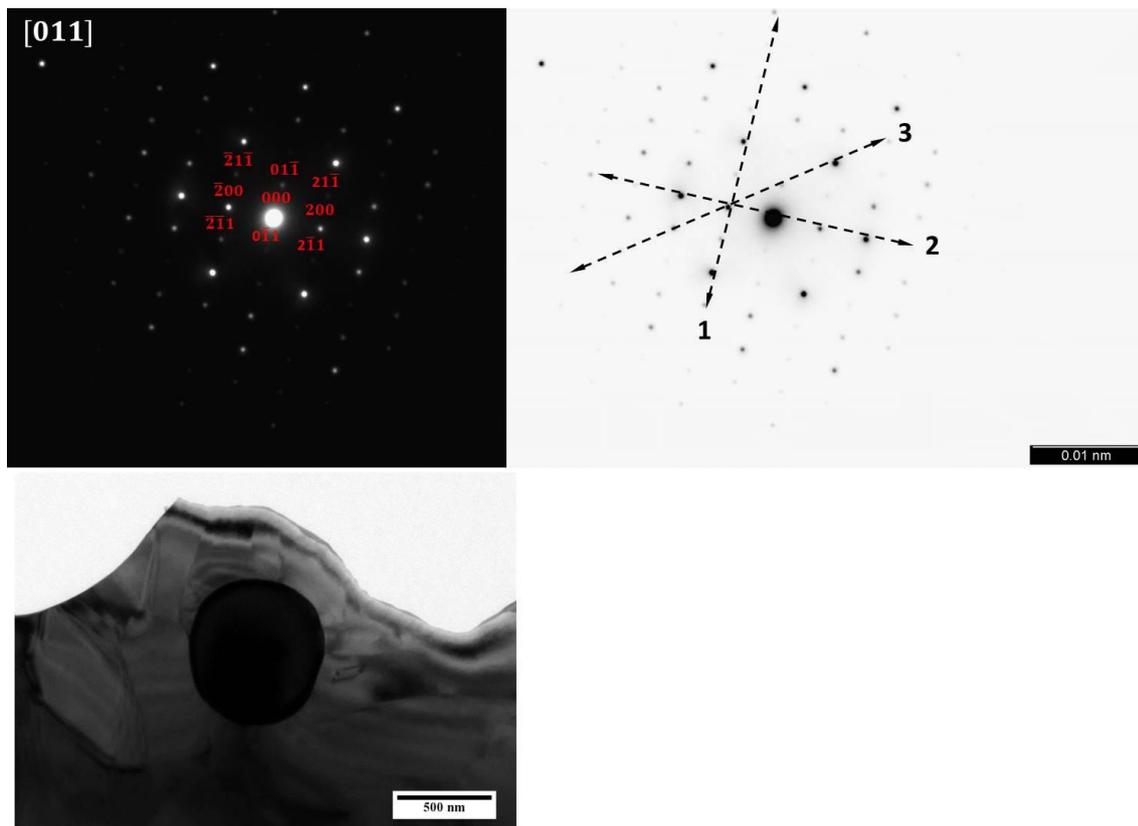


Figura 4.100 Segundo padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.

Tabela 4.15 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1,2 e 3 da Figura 4.100e valores calculados de d , δd , e razão entre d .

Linha	R (u.a)	n° de espaços d	d (Å)	Linhas	Ângulo (°)	Razão
1	2,665	9	7,31	1 & 2	89,757	1,386
2	2,874	7	5,27	1 & 3	53,955	1,709
3	3,036	6	4,28	2 & 3	35,1	1,232

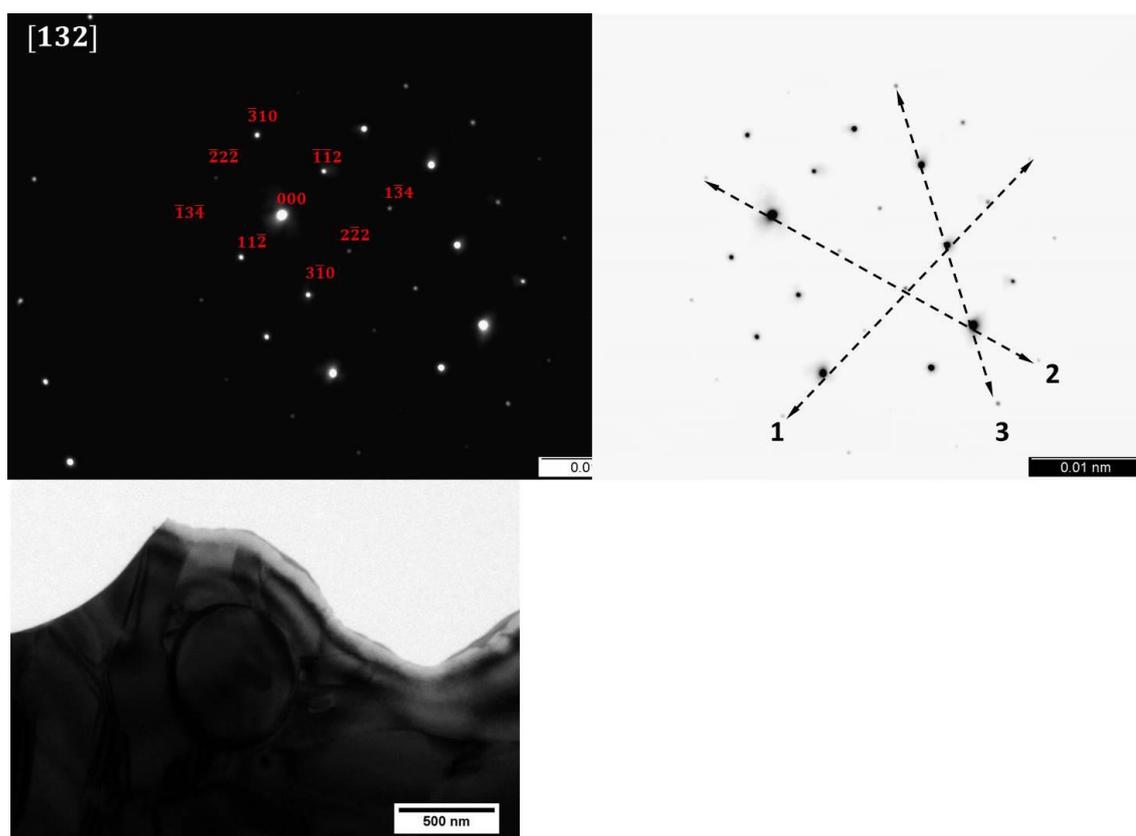


Figura 4.101 Terceiro padrão de difração de área selecionada obtido e respectiva imagem de campo claro da fase rica em ítrio.

Tabela 4.16 Valores de R e Ângulo medidos nas linhas 1, 2 e 3 da Figura 4.101 e valores calculados de d , δd , e razão entre d .

Linha	R (u.a)	n° de espaços d	d (Å)	Linhas	Ângulo (°)	Razão
1	3,070	6	4,23	1 & 2	105,887	1,271
2	3,252	5	3,33	1 & 3	61,008	1,395
3	2,855	4	3,03	2 & 3	44,163	1,097

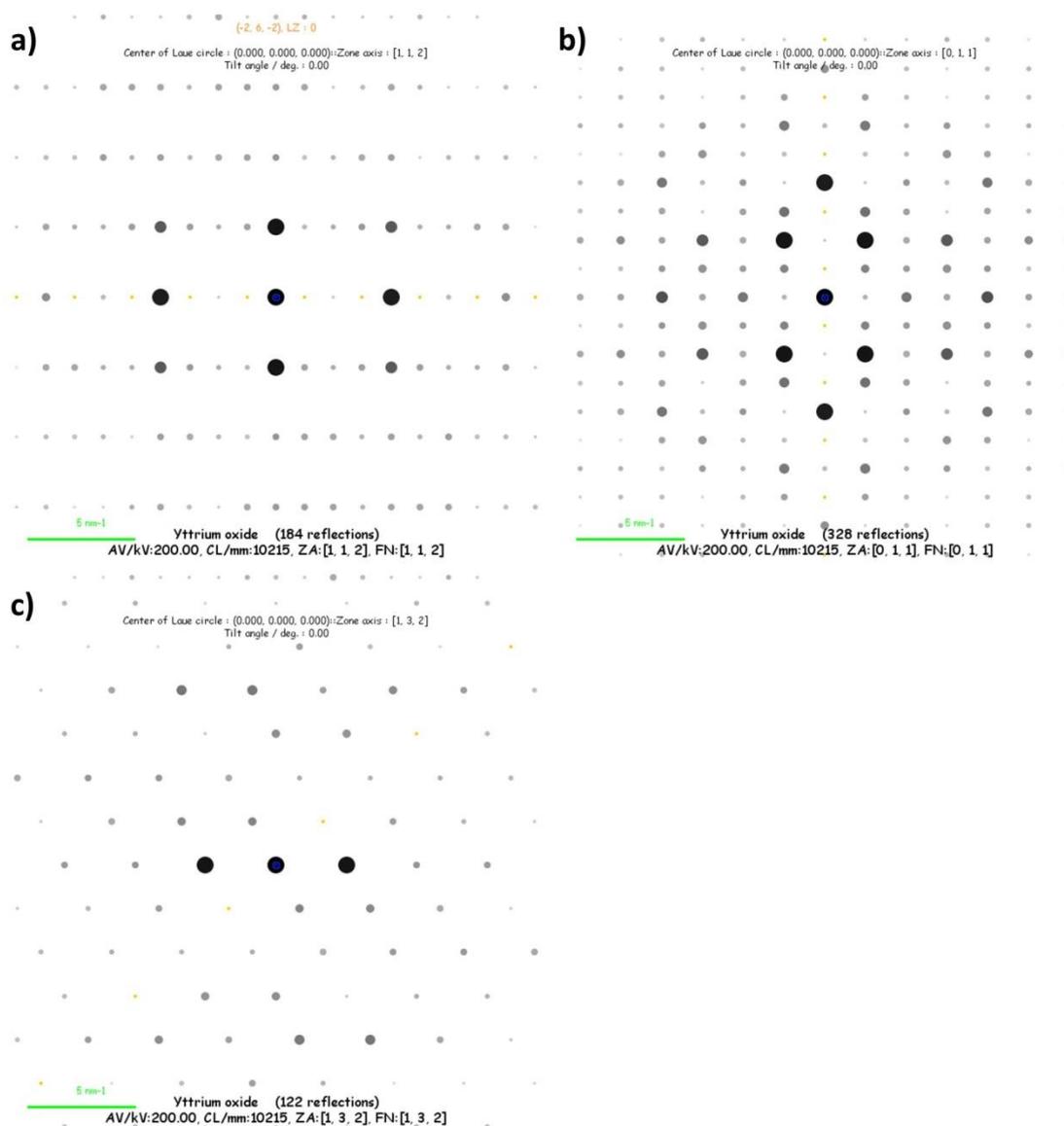


Figura 4.102 Padrões de difração de elétrons de área selecionada simulados no programa *Jems* para estrutura cúbica $Ia3$ da Y_2O_3 com parâmetro de rede $a = 10,61$ para os eixos de zona a) $[112]$, b) $[011]$ e c) $[132]$.

Os PDAS simulados são semelhantes aos PDAS experimentais no que diz respeito à distribuição dos pontos pela área, o que indica que a estrutura proposta está correta, isto é, simetria e parâmetro de rede. Todavia, nota-se que algumas reflexões aparecem com intensidade diferente, por exemplo, as reflexões 200 e $\bar{2}00$ no PDAS referente ao eixo de zona $[011]$. No PDAS experimental ela aparece como um dos pontos mais intensos, já no PDAS simulado, era esperado que fosse um ponto de baixa intensidade. Uma

possível explicação para isto é que, embora esta fase tenha a estrutura da Y_2O_3 , há a presença de átomos de Ce e Ba na rede cristalina, que possuem valores de fator de espalhamento atômico diferentes dos do Y, o que faz com que os valores de intensidade para determinadas reflexões sejam alterados.

4.3.5 Estudo cristalográfico da fase rica em Zn por difração de elétrons

Embora este estudo ainda não esteja completo, dado a maior complexidade pelo fato de não ter sido verificado na literatura uma composição química semelhante à sugerida, serão mostrados os resultados obtidos até agora. Na Figura 4.103 são mostradas três imagens de campo claro tiradas em três diferentes orientações cristalográficas (eixos de zona) da fase rica em Zn. Já na Figura 4.104 são mostrados os PDEAS tirados para cada um dos eixos.

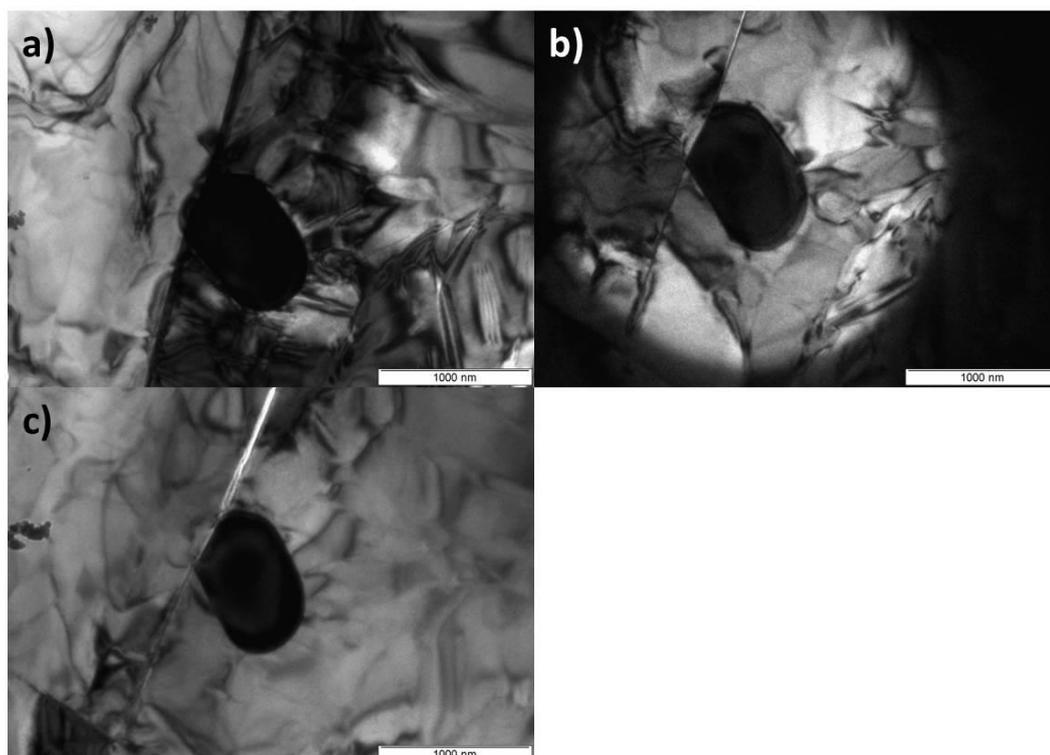


Figura 4.103 Imagens de campo claro da partícula rica em Zn orientada em três diferentes eixos de zona. a) eixo de zona 1 ($\alpha = 22,78$ $\beta = 12,73$), b) eixo de zona 2 ($\alpha = 16,36$ $\beta = -6,33$) e c) eixo de zona 3 ($\alpha = 11,27$ $\beta = -16,93$).

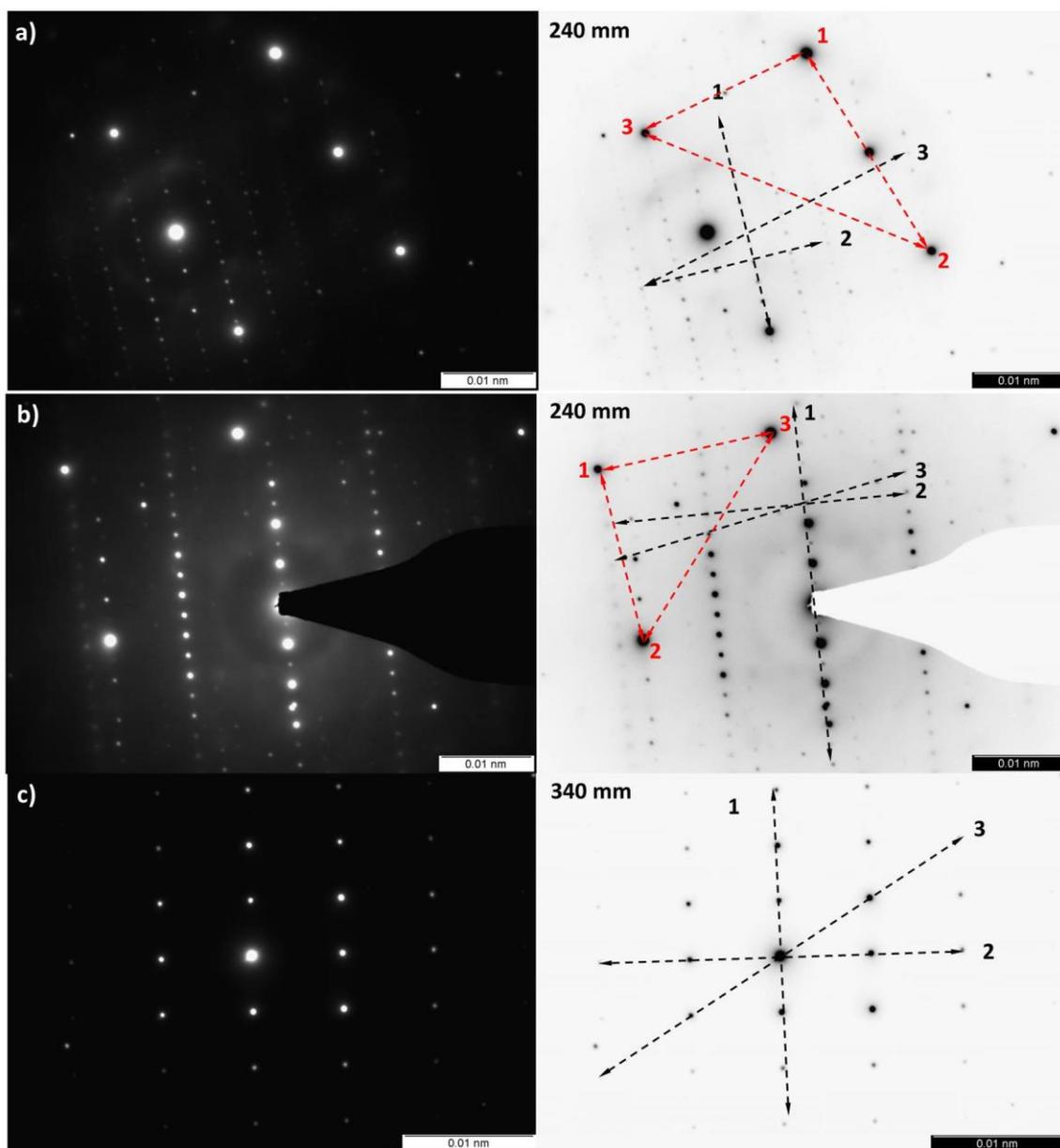


Figura 4.104 Padrões de difração de elétrons por área selecionada sobre a partícula rica em zinco e matriz da Figura 4.95, mostrando. a) eixo de zona 1 ($\alpha = 22,78$ $\beta = 12,73$), b) eixo de zona 2 ($\alpha = 16,36$ $\beta = -6,33$) e c) eixo de zona 3 ($\alpha = 11,27$ $\beta = -16,93$).

Os pontos mais intensos sobre os PDEAS são referente à matriz. Na coleta dos PDEAS colocou-se a abertura sobre ambas as regiões de modo a se obter tanto o padrão de difração da matriz quanto da partícula rica em Zn, exceto no terceiro eixo de zona, que só foi coletado na partícula rica em zinco. Vê-se que os pontos da matriz sobrepõe as reflexões da fase rica em Zn. Isto indica que há provavelmente uma relação de orientação entre esta fase e os

grãos da matriz. Nota-se que a sobreposição de pontos ocorre tanto no primeiro quanto no segundo eixo de zona.

Na Tabela 4.17 são mostrados os valores medidos nos três eixos de zona, apenas para as reflexões da partícula rica em Zn bem como os valores de d , as razões entre os valores de d , e os ângulos entre as três direções. Nota-se claramente o valor de aproximadamente 20 Å para linha 1 do primeiro eixo de zona. Este valor é considerado grande, mesmo para uma cerâmica e sugere uma estrutura complexa com várias unidades de fórmula por célula unitária. Cabe lembrar que o maior d obtido para o cerato de bário é de aproximadamente 8,75 Å para uma célula unitária ortorrômbica contendo quatro unidades de fórmula.

Estes valores altos obtidos para d (19,94 Å e 10,12 Å) suportam a afirmação feita anteriormente de que esta fase tem uma composição química complexa e conseqüentemente uma estrutura complexa.

Tabela 4.17 Valores medidos e calculados para os três eixos de zona da Figura 4.104.

Eixo de zona	Linha	R (u.a)	n° de espaços d	d (Å)	Linhas	Ângulo (°)	Razão
1	1	2.172	20	19.94	1 & 2	91.1	3.70
	2	2.409	6	5.39	1 & 3	74.0	3.87
	3	2.524	6	5.15	2 & 3	15	1.05
2	1	3,852	18	10,12	1 & 2	89,4	4,95
	2	4,233	4	2,05	1 & 3	78,0	5,05
	3	3,239	3	2,01	2 & 3	11,2	1,02
3	1	3,548	6	4,91	1 & 2	89,4	1,61
	2	3,815	4	3,04	1 & 3	57,6	1,9
	3	3,370	3	2,58	2 & 3	31,6	1,18

Apenas com os resultados aqui mostrados não é possível ainda afirmar qual a simetria desta fase, tão pouco sua estrutura. Ainda serão necessárias outras análises para determinação de simetria cristalina, como por exemplo, a coleta de padrões de difração utilizando a técnica de feixe convergente.

4.4 Resumo parcial conclusivo da terceira parte

Por meio de microscopia eletrônica de transmissão no modo transmissão/varredura com um sistema de EDS de alta eficiência associado foi possível a obtenção de mapas químicos das amostras nas regiões de contorno de grão com alta resolução. Resultados do mapeamento mostraram que o Zn se concentra principalmente no contorno, onde sua concentração alcança valores de até 5% at. Devido aos limites de detecção EDS não é possível afirmar se parte do Zn está localizado na matriz. Caso esteja, é possível afirmar apenas que sua concentração não ultrapassa 1% at.

Foi observado que a concentração de Y na região do contorno de grão aumenta, enquanto que a concentração de Ce diminui. A maior concentração de Y na região de contorno corrobora a hipótese levantada anteriormente de que o ZnO apenas atua eficientemente como aditivo de sinterização na presença de ítrio.

Ainda por meio do mapeamento químico, foi possível estimar a composição das fases ricas em Y e Zn. A fase rica em Y tem a concentração deste elemento variando entre 85 e 90 % at, também apresenta concentrações menores de Ba ($\approx 5\%$ at.) e concentrações de Ce entre 4,5 e 12,6 % at. Devido a alta concentração de Y, a baixa concentração de Ba e a relativa grande variação nas concentrações do Ce, acredita-se que esta fase seja uma solução sólida de BaO e CeO₂ em Y₂O₃. Esta hipótese foi corroborada pelos resultados de difração de elétrons no qual foi possível fazer a indexação de três padrões de difração utilizando como base a estrutura cúbica *Ia3* ítria de parâmetro de rede $a = 10,61 \text{ \AA}$;

A composição química da fase rica em Zn foi estimada como sendo do tipo Zn₃BaCe_{1-x}Y_xO_{6- δ} . Embora a análise por difração de elétrons não tenha

sido concluída, sendo uma das sugestões para trabalhos futuros, já se sabe que alguns dos valores de espaçamento interplanar obtidos foram de aproximadamente 10 e 20 Å, indicando que a estrutura desta fase é na verdade composta de mais de uma unidade de fórmula célula unitária.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e discussões apresentadas, as seguintes conclusões podem ser feitas.

A rota de síntese utilizada bem como os valores altos de densidade a verde e escolha adequada dos parâmetros de sinterização possibilitou a obtenção de pastilhas com densidade relativa acima de 95 % para todas as composições, sendo que, para 15 delas, os valores de densidade relativa ficaram acima de 97 %. Para as amostras contendo ZnO, foi observado uma queda da densidade relativa a partir de concentrações de ítrio acima de 15 %at., que foi relacionado com uma possível alteração dos parâmetros ideais de sinterização com o aumento do teor de ítrio.

A primeira parte do estudo, que visou uma caracterização geral das amostras, possibilitou as seguintes conclusões:

Não foi possível a obtenção de estruturas monofásicas, sendo que, para as composições sem aditivo de sinterização houve a presença de uma fase rica em Ce ou Y, localizada preferencialmente no contorno de grão, cujo surgimento foi explicado como sendo devido a utilização de uma temperatura de sinterização ligeiramente acima do patamar peritético, levando a perda de Ba, e conseqüente deslocamento do ponto da composição no diagrama de fases para o lado rico em CeO₂ nas composições sem ítrio, ou para o canto rico em ítria nas composições contendo Y. Nas amostras com aditivo de sinterização, além da presença de uma fase rica em Ce ou Y, observou-se a presença de uma fase rica em Zn.

Estas três fases foram caracterizadas quanto à composição química por diferentes técnicas. A fase rica em Ce, foi identificada por meio de espectroscopia Raman e EDS/MEV como sendo CeO₂. Concluiu-se por meio de EDS/MET e difração de elétrons que a fase rica em Y é provavelmente uma solução sólida de CeO₂ e BaO em Y₂O₃ dado que sua estrutura é semelhante a da ítria pura. Já a fase rica em Zn foi estimada como sendo de composição Zn₃BaCe_{1-x}Y_xO_{6-δ} e sua estrutura ainda não foi determinada.

Devido à presença da fase secundária rica em Y, o teor real de ítrio na matriz foi inferior ao esperado. Quantificar o teor de ítrio na matriz foi essencial

para que uma correlação entre a estrutura, microestrutura e condutividade elétrica das amostras fosse feita.

A caracterização estrutural por meio de difração de raios X mostrou que, todas as amostras, exceto a BCY20 apresentaram estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pnma$. Para composição BCY foi identificada uma estrutura monoclinica de grupo espacial $I2/m$ e que, segundo visto na literatura, é resultante de uma hidratação por exposição à umidade da estrutura romboédrica presente quando a ocupação do sítio B da estrutura perovskita por íons Y^{3+} é superior a 15 %. Como já foi sugerido em outros trabalhos na literatura [59,63], provavelmente a estrutura monoclinica é a justificativa do porque esta composição é a que apresenta os maiores valores de condutividade elétrica.

Sobre o uso do ZnO como aditivo de sinterização pode-se concluir que:

Corroborando com o que já foi visto em estudos anteriores [15,77], possibilita a sinterização e obtenção de estruturas densas (> 95%) do cerato de bário dopado com ítrio em temperaturas cerca de 225 °C abaixo do que sem o uso de aditivo.

Promoveu crescimento de grão em todas as composições com teores de ítrio entre 10 e 17 % atômico de ítrio, sendo que, para algumas composições como a BCY14Zn e a BCY17Zn este aumento foi de 5 vezes em comparação as amostras sem aditivo.

Sua atuação efetiva como aditivo de sinterização está ligada a presença de ítrio, o que foi evidenciado pelos seguintes fatos: para todas as composições contendo ítrio, o teor de ítrio na matriz foi menor em comparação com a composição equivalente contendo aditivo de sinterização. Uma das hipóteses é que parte do ítrio se concentrou na região de contorno devido a presença de ZnO como foi evidenciado pelo mapeamento químico por EDS, onde foi observada uma maior concentração de Y e Zn na região contorno.

Com relação à correlação entre as propriedades elétricas com a estrutura e microestrutura das amostras as seguintes conclusões são feitas:

A energia de ativação para condução no grão aumenta com o aumento do teor de ítrio na matriz e a adição de ZnO não alterou significativamente seu

valor. E energia de ativação total foi, salvo exceções, menor para as amostras contendo aditivo de sinterização, o que foi relacionado ao maior tamanho de grão apresentado por estas amostras e conseqüente menor fração volumétrica do contorno de grão, diminuindo a contribuição da região mais resistiva da microestrutura.

As amostras sem aditivo de sinterização, exceto a BCY20 foram mais sensíveis ao tratamento em atmosfera rica em vapor de água para incorporação de prótons na estrutura. No caso da amostra BCY20 a não hidratação está relacionada a uma previa saturação de defeitos protônicos na estrutura monoclinica por exposição à umidade ambiente, dado que seu valor de condutividade a 600 °C foi o maior dentre todas as composições ($31,4 \pm 0,7$ mS/cm). Já para as amostras com adição de ZnO, valores de condutividade elétrica a 600 °C próximos a um valor médio de $\approx 18,4$ mS/cm foram obtidos para as composições com teores de ítrio igual ou acima de 14 % atômico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade da investigação desenvolvida nesta tese sugere-se:

- Sintetizar a composição $Zn_3BaCe_{1-x}Y_xO_{6-\delta}$ sugerida na tese e determinar sua estrutura por meio de difração de raios X de alta energia ou difração de nêutrons e comparar os resultados com o modelo a ser proposto por difração de elétrons;
- Estimar a composição da fase líquida com e sem ZnO e a partir dela, sintetizar a composição e realizar ensaios para se determinar as características de molhamento desta fase no cerato de bário;
- Baseando-se na composição sugerida para solução sólida de CeO_2 e BaO em Y_2O_3 sintetizar diversas composições para se determinar os limites de solubilidade e a partir disto, aprimorar o diagrama de fases do sistema BaO- CeO_2 - Y_2O_3 ;
- Fazer um estudo visando determinar se a adição de ZnO altera a estabilidade química do cerato de bário dopado com ítrio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IWAHARA, H. Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics*, v. 86–88, Part 1 (0), p. 9-15, 1996.
- [2] NOWICK, A. S. e DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. *Solid State Ionics*, v. 77 (0), p. 137-146, 1995.
- [3] BONANOS, N., *et al.* Perovskite solid electrolytes - structure, transport-properties and fuel-cell applications. *Solid State Ionics*, v. 79, p. 161-170, 1995.
- [4] MEDVEDEV, D. A., *et al.* Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science*, v. 75, p. 38-79, 2016.
- [5] JACOBSON, A. J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, v. 22 (3), p. 660-674, 2010.
- [6] BADWAL, S. P. S. e FOGER, K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International*, v. 22 (3), p. 257-265, 1996.
- [7] BADWAL, S. P. S., *et al.* Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 50 (1), p. 23-37, 2014.
- [8] FIGUEIREDO, F. M. L. e MARQUES, F. M. B. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, v. 2 (1), p. 52-72, 2013.
- [9] IWAHARA, H., *et al.* Effect of ionic-radii of dopants on mixed ionic-conduction ($H^+ + O^{2-}$) in $BaCeO_3$ -based electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 70, p. 267-271, 1994.
- [10] AGMON, N. The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, v. 244 (5–6), p. 456-462, 1995.
- [11] FABBRI, E., *et al.* Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. *Chemical Society Reviews*, v. 39 (11), p. 4355-4369, 2010.
- [12] BABILO, P. e HAILE, S. M. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88 (9), p. 2362-2368, 2005.
- [13] TONG, J., *et al.* Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. *Solid State Ionics*, v. 181 (11–12), p. 496-503, 2010.
- [14] ZHANG, C., *et al.* Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $Ba_{1.03}Ce_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34 (6), p. 2739-2746, 2009.
- [15] MACAMBIRA, F. J. *Desenvolvimento da microestrutura do $BaCeO_3$ dopado com ítrio sob a influência do ZnO como aditivo de sinterização: correlação com a condutividade protônica*. 2013. 110 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de

- São Carlos, São Carlos. 2013.
- [16] NIKODEMSKI, S., *et al.* Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. *Solid State Ionics*, v. 253, p. 201-210, 2013.
- [17] AMSIF, M., *et al.* The effect of Zn addition on the structure and transport properties of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34 (6), p. 1553-1562, 2014.
- [18] AMSIF, M., *et al.* Effect of sintering aids on the conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Power Sources*, v. 196 (22), p. 9154-9163, 2011.
- [19] CHIANG, Y. Physical ceramics - principles for ceramic science and engineering Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 522 p.
- [20] CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002. 589 p.
- [21] KINGERY, W. D. Introduction to ceramics. 2ª ed.: John Wiley & Sons, Inc, 1976. 1032 p.
- [22] LEON-REINA, L., *et al.* Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14 (7), p. 1142-1149, 2004.
- [23] MALAVASI, L., *et al.* Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, v. 39 (11), p. 4370-4387, 2010.
- [24] KROGER, F. A. e VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, v. 3, p. 307-435, 1956.
- [25] HUI, S. Q., *et al.* A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 172 (2), p. 493-502, 2007.
- [26] NORBY, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, v. 125 (1-4), p. 1-11, 1999.
- [27] BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics New York, NY - EUA: Taylor & Francis Group, 2003. 610 p.
- [28] MOLLWO, E. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift Fur Physik*, v. 138 (3-4), p. 478-488, 1954.
- [29] THOMAS, D. G. e LANDER, J. J. Hydrogen as a donor in zinc oxide. *Journal of Chemical Physics*, v. 25 (6), p. 1136-1142, 1956.
- [30] NORBY, T. e LARRING, Y. Concentration and transport of protons in oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2 (5), p. 593-599, 1997.
- [31] IWAHARA, H., *et al.* Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics*, v. 3-4 (0), p. 359-363, 1981.
- [32] TAKAHASHI, T. e IWAHARA, H. Solid-state ionics - protonic conduction in perovskite type oxide solid-solutions. *Revue De Chimie Minerale*, v. 17 (4), p. 243-253, 1980.
- [33] UCHIDA, H., *et al.* Relation between proton and hole conduction in

- SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high-temperatures. *Solid State Ionics*, v. 11 (2), p. 117-124, 1983.
- [34] IWAHARA, H., *et al.* Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor. *Solid State Ionics*, v. 11 (2), p. 109-115, 1983.
- [35] BARTHELMY, D. *Perovskite mineral data*. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>. Acesso em: 25 de fev. de 2014.
- [36] RALPH, J. *Perovskite*. Disponível em: <http://www.mindat.org/min-3166.html>. Acesso em: 25 de fev. de 2014.
- [37] JOHANSSON, M. e LEMMENS, P. *Crystallography and chemistry of perovskites*. Disponível em: <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0506/0506606.pdf>. Acesso em: 25 de fev. de 2014.
- [38] GLAZER, M. e BURNS, G. *Space groups for solid state scientists*. 3^a ed.: Elsevier, 2013. 408 p.
- [39] *Barium Titanate - Perovskite structure*. Disponível em: <http://www.camsoft.co.kr/CrystalMaker/graphics/resources/hires/perovskite.jpg>. Acesso em: 26 de fev. de 2014.
- [40] KNIGHT, K. S. Structural phase-transitions in BaCeO₃. *Solid State Ionics*, v. 74 (3-4), p. 109-117, 1994.
- [41] BELLAICHE, L. Piezoelectricity of ferroelectric perovskites from first principles. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 6 (1), p. 19-25, 2002.
- [42] KREUER, K. D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 333-359, 2003.
- [43] SUKSAMAI, W. e METCALFE, I. S. Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC. *Solid State Ionics*, v. 178 (7-10), p. 627-634, 2007.
- [44] SCHERBAN, T. e NOWICK, A. S. Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO₃. *Solid State Ionics*, v. 35 (1-2), p. 189-194, 1989.
- [45] BONANOS, N., *et al.* Ionic-conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites. *Solid State Ionics*, v. 35 (1-2), p. 179-188, 1989.
- [46] NOWICK, A. S. e VAYSLEYB, A. V. Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, v. 97 (1-4), p. 17-26, 1997.
- [47] MUNCH, W., *et al.* A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃. *Solid State Ionics*, v. 86-8, p. 647-652, 1996.
- [48] MEDVEDEV, D., *et al.* BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*, v. 60, p. 72-129, 2014.
- [49] ZAKOWSKY, N., *et al.* Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications. *Solid State Ionics*, v. 176 (39-40), p. 3019-3026, 2005.
- [50] SLADE, R. C. T. e SINGH, N. Systematic examination of hydrogen-ion conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics. *Solid State Ionics*, v. 46 (1-2), p. 111-115, 1991.
- [51] AMSIF, M., *et al.* Influence of rare-earth doping on the microstructure

- and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. *Journal of Power Sources*, v. 196 (7), p. 3461-3469, 2011.
- [52] GORBOVA, E., *et al.* Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. *Solid State Ionics*, v. 179 (21-26), p. 887-890, 2008.
- [53] KREUER, K. D., *et al.* Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high-drain electrochemical applications. *Solid State Ionics*, v. 145 (1-4), p. 295-306, 2001.
- [54] KREUER, K. D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, v. 125 (1-4), p. 285-302, 1999.
- [55] MUNCH, W., *et al.* Comparison of proton migration energies of the perovskites BaTiO_3 , BaZrO_3 , and BaCeO_3 by quantum molecular dynamics. in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V)*, 1997.
- [56] GENET, F., *et al.* Phase transitions in BaCeO_3 : neutron diffraction and Raman studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60 (12), p. 2009-2021, 1999.
- [57] KNIGHT, K. S. Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO_3 : results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations. *Solid State Ionics*, v. 145 (1-4), p. 275-294, 2001.
- [58] OHZEKI, T., *et al.* Analysis of phase transition behavior of BaCeO_3 with thermal analyses and high temperature X-ray diffraction. *Solid State Ionics*, v. 180 (17-19), p. 1034-1039, 2009.
- [59] TAKEUCHI, K., *et al.* The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO_3 : their dependence on Y concentration and hydrogen doping. *Solid State Ionics*, v. 138 (1-2), p. 63-77, 2000.
- [60] MALAVASI, L., *et al.* Local and average structures of the proton conducting Y-doped BaCeO_3 from neutron diffraction and neutron pair distribution function analysis. *Journal of Applied Physics*, v. 105 (12), 2009.
- [61] KNIGHT, K. S. Powder neutron diffraction studies of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ and BaCeO_3 at 4.2 K: A possible structural site for the proton. *Solid State Ionics*, v. 127 (1-2), p. 43-48, 2000.
- [62] KNIGHT, K. S. e BONANOS, N. Space group and lattice constants for barium cerate and minor corrections to the crystal-structures of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4 (6), p. 899-901, 1994.
- [63] MALAVASI, L., *et al.* Correlation between thermal properties, electrical conductivity, and crystal structure in the $\text{BaCe}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2.90}$ proton conductor. *Chemistry of Materials*, v. 20 (6), p. 2343-2351, 2008.
- [64] CORDERO, F., *et al.* Effect of doping and oxygen vacancies on the octahedral tilt transitions in the BaCeO_3 perovskite. *Physical Review B*, v. 82 (10), 2010.
- [65] GUHA, J. P. e KOLAR, D. Phase equilibria in the system BaO-CeO_2 . *J Mater Sci*, v. 6 (9), p. 3, 1971.

- [66] LONGO, V. e PODDA, L. Phase-equilibrium diagram of the system ceria-yttria for temperatures between 900 and 1700 °C. *J Mater Sci*, v. 16 (3), p. 839-841, 1981.
- [67] MARUSHKIN, K. N., *et al.* Thermodynamics and (p,T,x) phase-diagram of (barium oxide plus diyttrium trioxide). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 27 (5), p. 465-474, 1995.
- [68] WONG-NG, W., *et al.* Chemical interaction between $Ba_2YCu_3O_{6+x}$ and CeO_2 at $pO_2=100$ Pa. *Solid State Sciences*, v. 7 (11), p. 1333-1343, 2005.
- [69] PARK, E. T., *et al.* High-temperature deformation of $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$). *Solid State Ionics*, v. 117 (3-4), p. 323-330, 1999.
- [70] SHIMIZU, M., *et al.* Preparation of $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ single phase by liquid phase mixing method and its structural variation on Y content. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 119 (1390), p. 417-421, 2011.
- [71] AMSIF, M., *et al.* Synthesis and characterisation of $BaCeO_3$ -based proton conductors obtained from freeze-dried precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29 (1), p. 131-138, 2009.
- [72] GORETTA, K. C., *et al.* Diffusional creep of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}$ mixed conductors. *Solid State Ionics*, v. 111 (3-4), p. 295-299, 1998.
- [73] LIU, Y., *et al.* Significant performance enhancement of yttrium-doped barium cerate proton conductor as electrolyte for solid oxide fuel cells through a Pd ingress-egress approach. *Journal of Power Sources*, v. 257 (0), p. 308-318, 2014.
- [74] MA, G., *et al.* Ionic conduction and nonstoichiometry in $Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\alpha}$. *Solid State Ionics*, v. 110 (1-2), p. 103-110, 1998.
- [75] JEONG, Y. C., *et al.* Proton migration in bulk orthorhombic barium cerate using density functional theory. *Solid State Ionics*, v. 259, p. 1-8, 2014.
- [76] WANG, Y. Z., *et al.* Influence of ZnO additive on the properties of Y-doped $BaSnO_3$ proton conductor. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, v. 176 (15), p. 1178-1183, 2011.
- [77] HOSKEN, C. M. *Influência do processamento cerâmico no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades elétricas do condutor protônico $BaCeO_3$ dopado com ítrio* 2011. 122 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2011.
- [78] ZHANG, M., *et al.* Proton conduction in $Ba_xCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}+0.04ZnO$ at intermediate temperatures and its application in ammonia synthesis at atmospheric pressure. *J Mater Sci*, v. 46 (13), p. 4690-4694, 2011.
- [79] WANG, H., *et al.* Sintering behavior and conductivity study of Yttrium-doped $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ solid solutions using ZnO additives. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92 (11), p. 2623-2629, 2009.
- [80] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray diffraction* Reading, MA - EUA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 514 p.
- [81] RON JENKINS e ROBERT SNYDER *Introduction to X-Ray powder diffractometry*: Wiley, 2012. 432 p.

- [82] CLEARFIELD, A., *et al.* Principles and applications of powder diffraction: Wiley-Blackwell, 2008. 400 p.
- [83] THOMPSON, P., *et al.* Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20 (2), p. 79-83, 1987.
- [84] DINNEBIER, R. E. e BILLINGE, S. J. L. Powder diffraction: Theory and practice. Cambridge, Reino Unido: RSC Publishing, 2008. 604 p.
- [85] PECHARSKY, V. e ZAVALIJ, P. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. 2^a ed. New York, NY - EUA: Springer Science, 2009. 744 p.
- [86] ALTOMARE, A., *et al.* QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, v. 48 (2), p. 598-603, 2015.
- [87] IZUMI, F. e MOMMA, K. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenomena*, v. 130, p. 15-20, 2007.
- [88] MOMMA, K. e IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44 (6), p. 1272-1276, 2011.
- [89] DOEBELIN, N. e KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, v. 48 (5), p. 1573-1580, 2015.
- [90] O'CONNOR, B. H. e PRATAPA, S. Improving the accuracy of rietveld-derived lattice parameters by an order of magnitude. *Advances in X-ray Analysis*, v. 45, p. 7, 2002.
- [91] O'CONNOR, B. H., *et al.* The importance of the specimen displacement correction in Rietveld pattern fitting with symmetric reflection-optics diffraction data. *Advances in X-ray Analysis*, v. 44, p. 6, 2001.
- [92] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21 (1), p. 67-70, 2006.
- [93] ASTM-INTERNATIONAL. E112-13 - *Standard test methods for determining average grain size*. 2014. Estados Unidos. p. 28.
- [94] STRELI, C., *et al.* Comparison of SiLi detector and silicon drift detector for the determination of low Z elements in total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 59 (8), p. 1211-1213, 2004.
- [95] NEWBURY, D. E. e RITCHIE, N. W. M. Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS). *J Mater Sci*, v. 50 (2), p. 493-518, 2015.
- [96] EDAX-INC. *GENESIS Spectrum - User's manual*. 2006. EDAX INC. Mahwah, NJ, EUA. p. 122.
- [97] WILLIAMS, D. B. e CARTER, C. B. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. 2^a ed. New York, NY - EUA: Springer Science, 2009 p.
- [98] HOSKEN, C. M. e SOUZA, D. P. F. D. Seleção de eletrodos para caracterização elétrica de Y-BaCeO₃ contendo ZnO como aditivo de

- sinterização. *Cerâmica*, v. 58 (347), p. 400-403, 2012.
- [99] YODER, C. *Vapor pressure of water from 0 °C to 100 °C*. Chemistry Disponível em: <http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/vapor-pressure>. Acesso em: 07 de nov. de 2016.
- [100] AMBROSE, D. *Vapour pressure of water at temperatures between 0 and 360°C*. Kaye&Laby - Tables of Physical & Chemical Constants Disponível em: <http://intro.chem.okstate.edu/1515sp01/database/vpwater.html>. Acesso em: 07 de nov. de 2016.
- [101] BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*. 2ª ed. Hoboken, NJ - EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 595 p.
- [102] ERIKSSON ANDERSSON, A. K., *et al.* Thermal evolution of the crystal structure of proton conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\text{delta}}$ from high-resolution neutron diffraction in dry and humid atmosphere. *Dalton Transactions*, v. 44 (23), p. 10834-10846, 2015.
- [103] FINGER, L. W., *et al.* A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27 (6), p. 892-900, 1994.
- [104] SCHERBAN, T., *et al.* Raman-scattering study of acceptor-doped BaCeO_3 . *Solid State Ionics*, v. 61 (1-3), p. 93-98, 1993.
- [105] SCHERBAN, T., *et al.* Raman scattering study of BaCeO_3 and SrCeO_3 . *Solid State Communications*, v. 84 (3), p. 341-344, 1992.
- [106] LORIDANT, S., *et al.* Correlations between structural and electrical-properties of BaCeO_3 studied by coupled in-situ Raman-scattering and impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, v. 78 (3-4), p. 249-258, 1995.
- [107] WEBER, W. H., *et al.* Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B*, v. 48 (1), p. 178-185, 1993.
- [108] MCBRIDE, J. R., *et al.* Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physics*, v. 76 (4), p. 2435-2441, 1994.
- [109] GENET, F., *et al.* Vibrational normal modes of the D-2h(16) phase of BaCeO_3 : A critical comparison of force fields. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28 (4), p. 255-276, 1997.
- [110] GRIMAUD, A., *et al.* Transport properties and in-situ Raman spectroscopy study of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\text{delta}}$ as a function of water partial pressures. *Solid State Ionics*, v. 191 (1), p. 24-31, 2011.
- [111] SUBRAMANIYAN, A., *et al.* Sintering studies on 20 mol% yttrium-doped barium cerate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94 (6), p. 1800-1804, 2011.
- [112] DUBAL, S. U., *et al.* Yttrium doped BaCeO_3 thin films by spray pyrolysis technique for application in solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 587, p. 664-669, 2014.
- [113] JADHAV, S. T., *et al.* Effect of oxidant to fuel ratio on properties of yttrium doped barium cerate (BCY20). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26 (7), p. 4854-4861, 2015.

- [114] JADHAV, S. T., *et al.* Structural, morphological and electrical studies of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized by solution combustion method. *Ionics*, v. 21 (5), p. 1295-1300, 2015.
- [115] REPELIN, Y., *et al.* Vibrational spectroscopy of the C-form of Yttrium sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 118 (1), p. 163-169, 1995.
- [116] HUSSON, E., *et al.* Phase transitions in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, v. 34 (12-13), p. 2085-2092, 1999.
- [117] ASHKENOV, N., *et al.* Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, v. 93 (1), p. 126-133, 2003.
- [118] POTTS, P. J. Electron probe microanalysis. A Handbook of Silicate Rock Analysis Dordrecht: Springer Netherlands, 1987. 326-382 p.
- [119] PRESTO, S. e VIVIANI, M. Effect of CuO on microstructure and conductivity of Y-doped BaCeO_3 . *Solid State Ionics*, v. 295, p. 111-116, 2016.
- [120] SAWANT, P., *et al.* Effect of Ni concentration on phase stability, microstructure and electrical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\text{delta}}$ - Ni cermet SOFC anode and its application in proton conducting ITSOFC. *Electrochimica Acta*, v. 120, p. 80-85, 2014.
- [121] CHENG, S.-Y., *et al.* Phase-transformation-induced twinning in orthorhombic BaCeO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91 (7), p. 2298-2303, 2008.
- [122] CHENG, S.-Y., *et al.* Phase-transformation-induced anti-phase boundary domains in barium cerate perovskite. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89 (11), p. 3498-3506, 2006.
- [123] BOSE, P. P., *et al.* Phase transitions and thermodynamic properties of yttria, Y_2O_3 : Inelastic neutron scattering shell model and first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 84 (9), 2011.
- [124] ^{TSL}, E. *EDAX micro analysis course*. Disponível em: <https://fcaem.fiu.edu/tutorials/tasks-xl30-w.pdf>. Acesso em: 20 de out. de 2016.
- [125] INC., A. *Exceptional standardless quantification*. Disponível em: http://www.ametekaerodefense.com/Snippet.cfm?Snippet_ID=994. Acesso em: 06 de nov. de 2016.

APÊNDICE A

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO PONTO ZERO

Basicamente, a determinação do *ponto zero* ($2\theta_0$) se baseia no fato de que os desvios na posição dos picos ($2\theta_{\text{erro}}$) ocorrem de maneira sistemática ao longo de toda a extensão de 2θ se relacionando com os parâmetros *ponto zero* e *deslocamento vertical da amostra*⁴⁸ (Δ_R) e com o raio do difratômetro (R) por meio da equação (7.1):

$$2\theta_{\text{erro}} = 2\theta_0 + 2\left(\frac{\Delta_R}{R}\right)\cos\theta \quad (7.1)$$

De acordo com O'Connor *et al* [90,91] o procedimento para determinação do *ponto zero* se resumem na:

- obtenção de um difratograma de uma amostra padrão apenas em ângulos altos ($2\theta > 100$);
- determinação da posição dos picos ($2\theta_{\text{experimental}}$) por meio de ajuste (*fitting*);
- determinação do $2\theta_{\text{erro}}$ de cada pico, sendo $2\theta_{\text{erro}} = 2\theta_{\text{teórico}} - 2\theta_{\text{experimental}}$;
- Plotagem dos valores de $2\theta_{\text{erro}}$ em função do $\cos\theta_{\text{experimental}}$;
- Ajuste linear dos pontos plotados para obtenção do ponto de intersecção onde $\cos\theta = 0$, que é o *ponto zero*.

A Figura A.1 mostra a curva, o ajuste linear e o valor de $2\theta_0$ obtido neste trabalho.

⁴⁸ O termo em inglês utilizado para este parâmetro nos programas para refinamento pelo método de *Rietveld* é *Sample Displacement*.

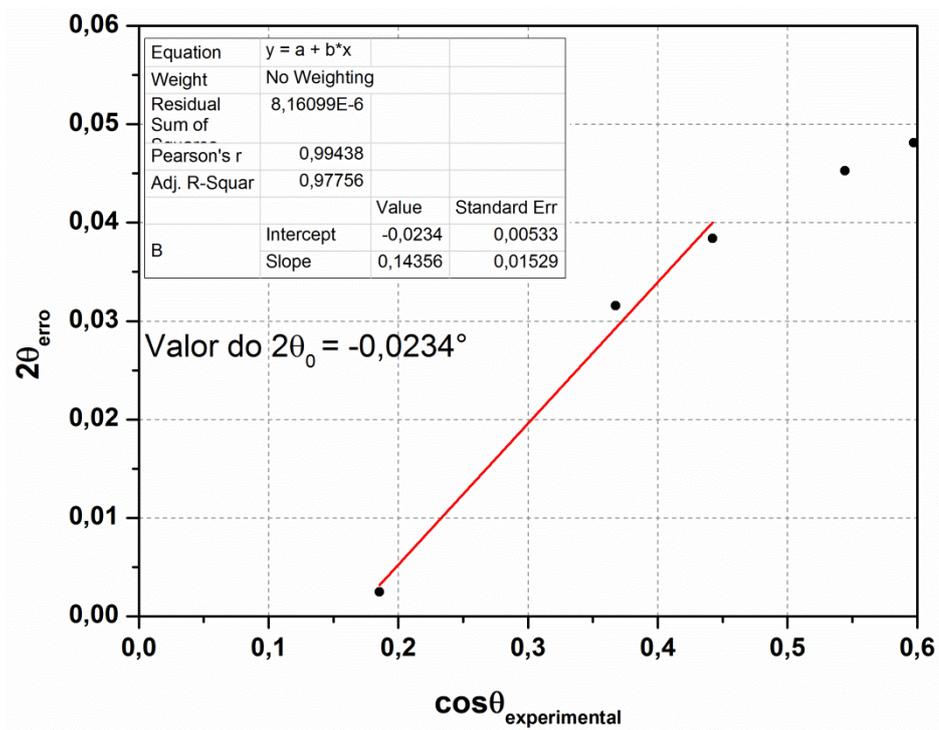


Figura A.1 Curva para obtenção do parâmetro *ponto zero* obtida, utilizando o difratograma obtido para o padrão de Sicom o difratômetro utilizado neste trabalho.

APÊNDICE B

DETALHAMENTO DA ROTINA DE QUANTIFICAÇÃO DOS ESPECTROS DE EDS NO PROGRAMA EDAX-GENESIS

O método utilizado neste trabalho para quantificação por EDS, sem padrão interno, dos elementos Ba, Ce e Y foi a que utiliza a correção Z.A.F, no qual a porcentagem em massa de cada elemento quantificado é dada pela equação (7.2):

$$\% \text{ em massa} = \frac{\text{razão } k}{Z.A.F} \quad (7.2)$$

Onde a *razão k* é a razão entre a intensidade medida (I_{medida}) do pico analisado e intensidade calculada ($I_{calculada}$) que é a intensidade calculada para o elemento puro, Z é um fator de correção devido ao número atômico, A é a correção devido à absorção e F a correção devido à fluorescência.

De acordo com o fabricante de detectores EDAXTM a intensidade calculada é obtida por meio da equação (7.3) [124]:

$$I_{calculada} = n \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_d \omega \rho f(x) \frac{N^0}{A} R \int_0^{E_c} \frac{Q_i(E, E_c)}{dE/d(\rho z)} dE \quad (7.3)$$

Onde o termo $\Omega/4\pi$ é o ângulo sólido, ε_d é a eficiência do detector, ω é o rendimento da fluorescência de raios X (aumenta com o número atômico), ρ é a probabilidade relativa de transição envolvida (probabilidade de excitação), $f(x)$ é correção devido à absorção e a integral representa o volume de excitação.

Detalhes sobre o estado da arte no que se refere à utilização de rotinas de quantificação sem padrão interno para determinação da composição química *via* EDS podem ser encontrados nas referências [95,125].

APÊNDICE C
PLANILHA ELETRÔNICA CRIADA PARA FAZER A INDEXAÇÃO DOS
PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS A PARTIR DE UMA
ESTRUTURA SUGERIDA

Na planilha mostrada na Figura A.2, os valores dos parâmetros de rede a , b , c , α , β , γ são inseridos nas células H3, H5, H7, H9, H11 e H13. Nas linhas 4, 5, 6 das colunas K, L e M se insere os índices hkl do plano cristalográficos. A partir destes valores a planilha calcula os valores de d (coluna N), razão entre valores de d (coluna O), ângulo entre os planos cristalográficos (coluna Q), eixo de zona (colunas R, S e T) e ângulo entre dos eixos de zona (coluna W), para qualquer sistema cristalino.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
1	Electron Diffraction analysis																								
2	Code	h	k	l	2θ (XRD)	d (Å)	(1/d) ² -g	a (Å)																	
3	100	1	0	0	8.3266	10.61	0.09	10.61																	
4	101	0	1	0	8.3266	10.61	0.09	b (Å)																	
5	102	0	0	1	8.3266	10.61	0.09	10.61																	
6	103	1	1	0	11.7860	7.50	0.13	c (Å)																	
7	104	1	0	1	11.7860	7.50	0.13	10.61																	
8	105	0	1	1	11.7860	7.50	0.13	α (Å)																	
9	106	2	0	0	16.6976	5.31	0.19	90																	
10	107	1	1	1	14.4477	6.13	0.16	β (Å)																	
11	108	2	1	0	18.6852	4.74	0.21	90																	
12	109	2	0	1	18.6852	4.74	0.21	γ (Å)																	
13	110	0	2	0	16.6976	5.31	0.19	90																	
14	111	0	0	2	16.6976	5.31	0.19	s_{11}																	
15	112	2	1	1	20.4870	4.33	0.23	12672																	
16	113	1	2	0	18.6852	4.74	0.21	s_{12}																	
17	114	1	0	2	18.6852	4.74	0.21	12672																	
18	115	3	0	0	25.1595	3.54	0.28	s_{13}																	
19	116	0	2	1	18.6852	4.74	0.21	12672																	
20	117	0	1	2	18.6852	4.74	0.21	s_{14}																	
21	118	1	2	1	20.4870	4.33	0.23	-8E-13																	
22	119	1	1	2	20.4870	4.33	0.23	s_{15}																	
23	120	3	1	0	26.5446	3.36	0.30	-8E-13																	
24	121	3	0	1	26.5446	3.36	0.30	s_{16}																	
25	122	2	2	0	23.6991	3.75	0.27	-8E-13																	
26	123	2	0	2	23.6991	3.75	0.27	v																	
27	124	3	1	1	27.8658	3.20	0.31	1194.4																	
28	125	2	2	1	25.1595	3.54	0.28																		
29	126	2	1	2	25.1595	3.54	0.28																		
30	127	0	2	2	23.6991	3.75	0.27																		
31	128	4	0	0	33.7635	2.65	0.38																		
32	129	1	2	2	25.1595	3.54	0.28																		
				</																					

ANEXO A
PARÂMETROS ESTRUTURAIS DAS DIFERENTES FICHAS ICSD
UTILIZADAS PARA IDENTIFICAÇÃO DE FASES NESTE TRABALHO

Tabela A.1 Informações estruturais da ficha ICSD 79001.

Ficha ICSD 79001 (BaCeO₃ - Ortorrômica - 62 - Pmcn)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
8,7736 ± 0,0003	6,2342 ± 0,0002	6,2135 ± 0,0002	90	90	90
Átomo/sítio	x	y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	¼	-0,0049	0,0181	1	0,65
Ce	0	½	0	1	0,27
O1	¼	0,4267	- 0,0141	1	0,97
O2	0,039	0,7245	0,2763	1	1,06

Tabela A.2 Informações estruturais da ficha ICSD 165826.

Ficha ICSD 165826 (BaCeO₃ - Ortorrômica - 62 - Pnma)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,21742 ± 0,00006	8,77951 ± 0,00008	6,23633 ± 0,00006	90	90	90
Átomo/sítio	x	y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	0,01803	¼	0,99458	1	0,0106
Ce	0	0	½	1	0,0061
O/1	0,48693	¼	0,07295	1	0,0155
O/2	0,27634	0,03872	0,72391	1	0,0167

Tabela A.3 Informações estruturais da ficha ICSD 72768.

Ficha ICSD 72768 (BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} - Ortorrômica - 62 - Pmcn)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
8,7705 ± 0,0004	6,2393 ± 0,0003	6,2233 ± 0,0003	90	90	90
Átomo/sítio	x	y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	¼	0,9968	0,0147	1	0,97
Ce	0	0	½	0,9	0,33
Y	0	0	½	0,1	0,33
O/1	¼	0,0732	0,4861	1	0,94
O/2	0,0401	0,7303	0,2726	0,975	1,22

Tabela A.4 Informações estruturais da ficha *ICSD 92259*.

Ficha ICSD 92259 (BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} - Ortorrômbica - 62 - Pmcn)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
8,774 ± 0,001	6,239 ± 0,001	6,204 ± 0,001	90	90	90
Átomo/sítio	x	Y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	¼	-0,0021	0,0067	1	0,97
Ce	0	½	0	0,9	0,28
Y	0	½	0	0,1	0,28
O/1	¼	0,428	-0,0049	1,029	1,06
O/2	0,0394	0,7326	0,2675	0,961	1,46

Tabela A.5 Informações estruturais da ficha *ICSD 165828*.

Ficha ICSD 165828 (BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95} - Ortorrômbica - 62 - Pnma)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,2106 ± 0,0002	8,7756 ± 0,0002	6,23634 ± 0,0004	90	90	90
Átomo/sítio	x	Y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	0,01591	¼	0,99419	1	0,01197
Ce	0	0	½	0,9	0,00652
Y	0	0	½	0,1	0,00652
O/1	0,49175	½	0,07125	1,023	0,0209
O/2	0,27261	0,0375	0,72652	0,969	0,0223

Tabela A.6 Informações estruturais da ficha *ICSD 92261*.

Ficha ICSD 92261 (BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9} - Trigonal - 167 - R-3c)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,226 ± 0,001	6,226 ± 0,001	15,166 ± 0,001	90	90	120
Átomo/sítio	x	Y	z	Ocupância	B (Å ²)
Ba	0	0	¼	1	1,1
Ce	0	0	0	0,8	0,16
Y	0	0	0	0,2	0,16
O	0,4424	0	¼	0,967	2,04

Tabela A.7 Informações estruturais da ficha ICSD 92271.

Ficha ICSD 92271 (BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9} - Monoclínica - 12 - I2/m)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,242 ± 0,001	8,731 ± 0,001	6,230 ± 0,001	90	91,15 ± 0,01	120
Átomo/sítio	X	Y	z	Ocupância	B (Å²)
Ba	0,238	0	0,753	1	1,58
Ce	1/4	1/4	1/4	0,8	0,63
Y	1/4	1/4	1/4	0,2	0,63
O/1	0,179	0	0,2255	1	1,63
O/2	0	0,3079	0	0,95	1,63
O/3	1/2	0,2232	0	0,95	1,63

Tabela A.8 Informações estruturais da ficha ICSD 159724.

Ficha ICSD 159724 (BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,91} - Ortorrômbica - 74 - Imma)					
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,2568 ± 0,0006	8,8268 ± 0,0007	6,2711 ± 0,0006	90	90	90
Átomo/sítio	x	Y	z	Ocupância	B (Å²)
Ba	0	1/4	0,995	1	2,4
Ce	0	0	1/2	0,8	0,77
Y	0	0	1/2	0,2	0,77
O/1	0	1/4	0,435	1	3
O/2	1/4	0,5317	1/4	0,955	3,4

ANEXO B
ESPECTROS DE ESPALHAMENTO RAMAN DE AMOSTRAS DE
CERATO DE BÁRIO, CERATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍTRIO E CÉRIA
OBTIDOS NA LITERATURA

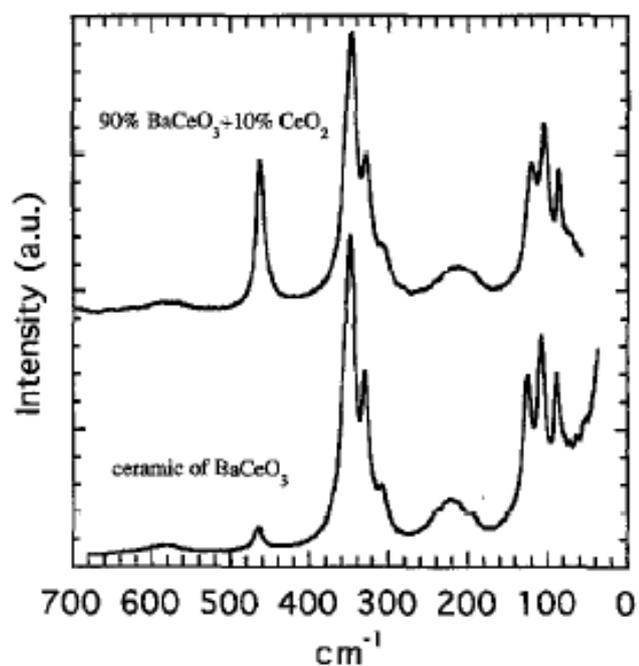


Figura A.3 Espectro Raman da amostra de cerato de bário usada por Loridant e colaboradores(espectro inferior) e espectro Raman de uma amostra contendo 90% de BaCeO₃ + 10% de CeO₂ (espectro superior), utilizada para se estimar a proporção em massa de céria não reagida no BaCeO₃. Imagem retirada do estudo realizado por Loridant e colaboradores [106]

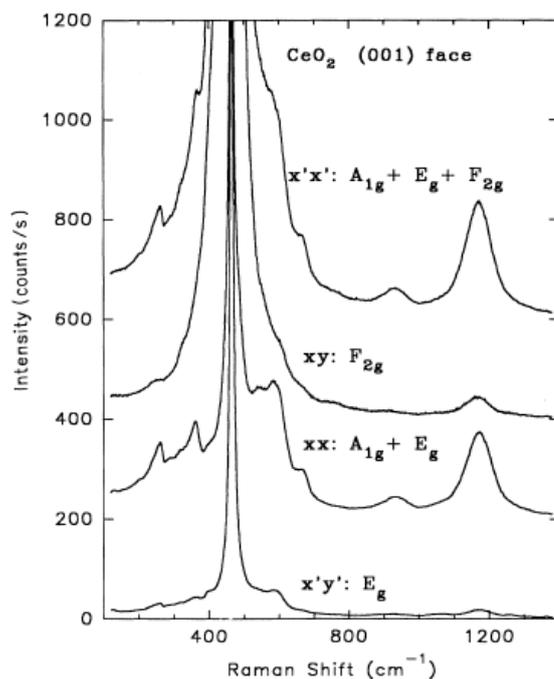


Figura A.4 Espectro Raman polarizado de um monocristal de CeO₂ obtido com um laser de íon de Argônio de 488 nm, mostrando uma banda bastante intensa em 465 cm⁻¹. Imagem retirada do estudo feito por Weber e colaboradores [107].

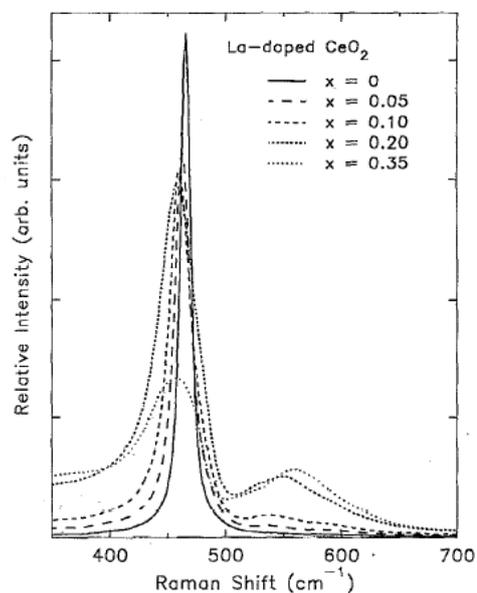


Figura A.5 Espectro Raman de amostras de CeO₂ dopadas com diferentes teores de La obtidas com um laser de 457,9 nm. A linha sólida é referente à amostra pura de CeO₂. Imagem retirada do estudo feito por McBride e colaboradores [108].

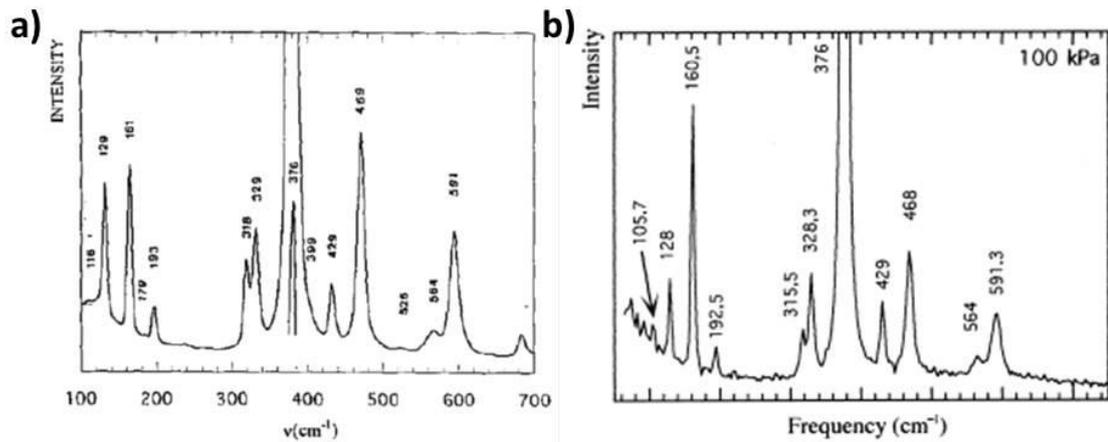


Figura A.6 Espectro Raman de uma amostra policristalina de Y_2O_3 cúbica coletado a 300 K e a pressão atmosférica. a) Imagem retirada do estudo feito por Repelin e colaboradores [115] e b) imagem retirada do estudo feito por Husson e colaboradores [116].

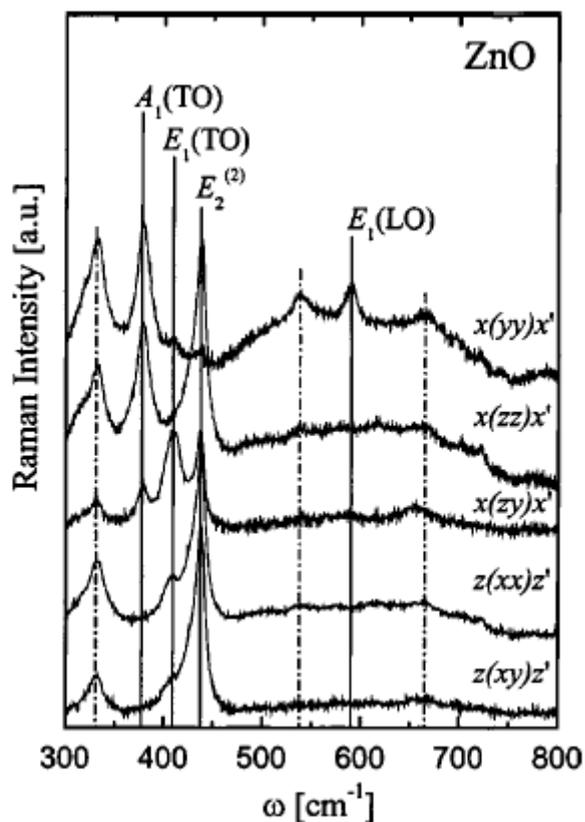


Figura A.7 Espectro de espalhamento Raman de corpo de ZnO. Imagem retirada do estudo feito por Ashkenov e colaboradores [117].

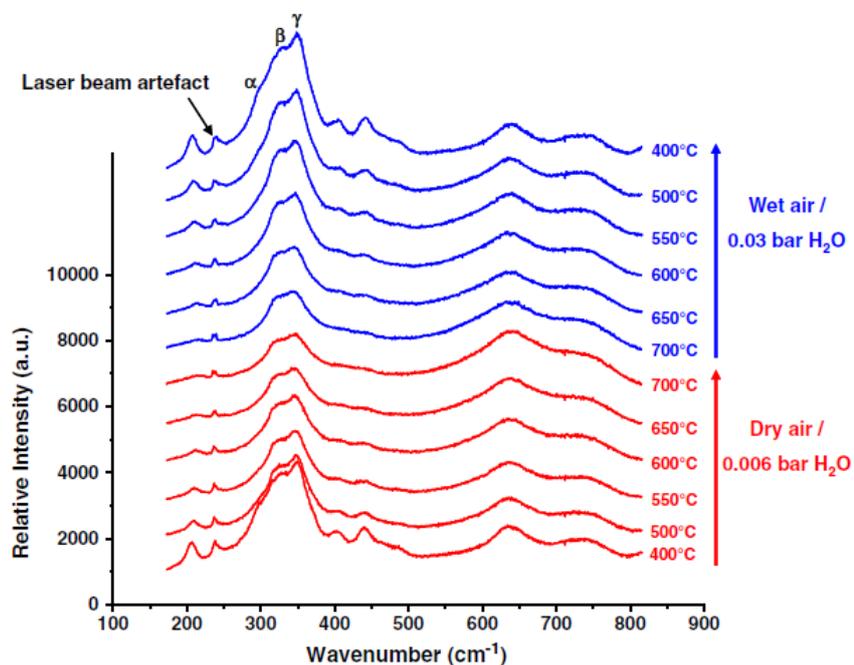


Figura A.8 Evolução térmica do espectro Raman coletado em pastilhas densas de BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} entre 160 e 800 cm⁻¹ sob ar seco e húmido. Imagem retirada do estudo feito por Grimaud e colaboradores [110].

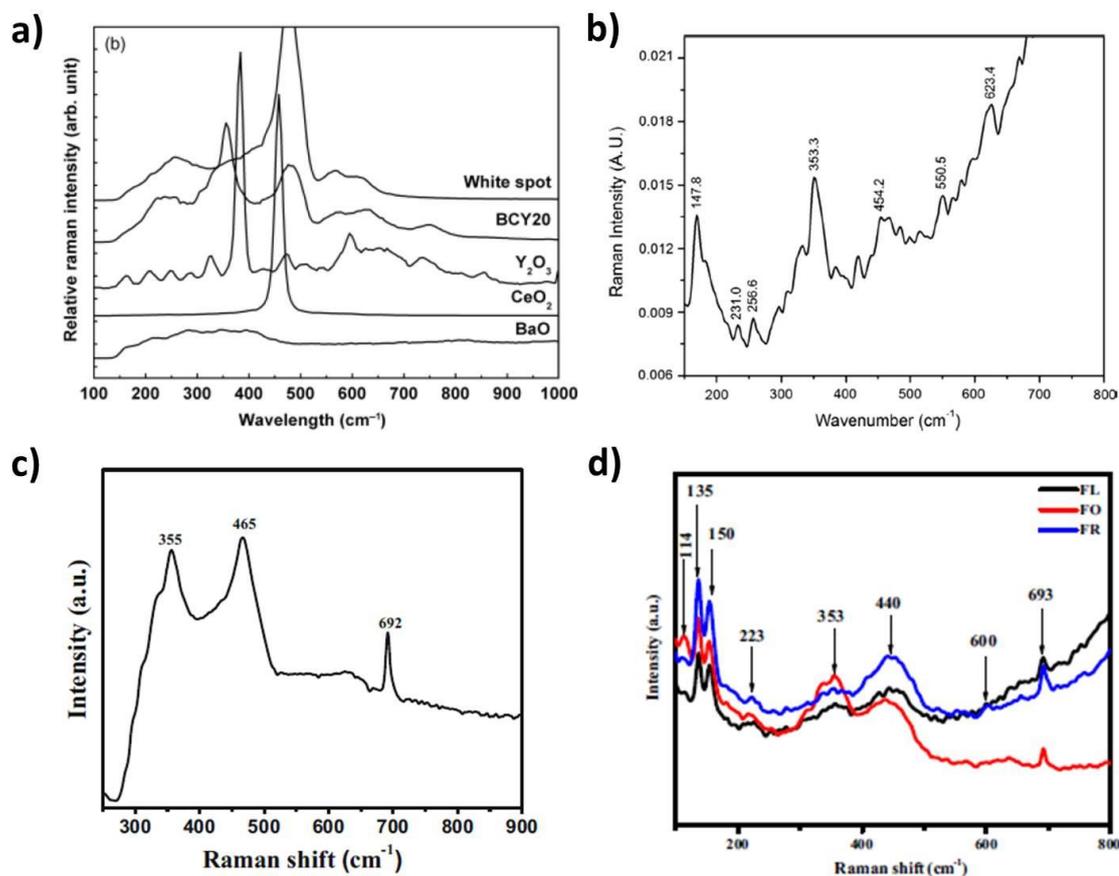


Figura A.9 Espectros de espalhamento Raman da composição $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. a) Espectro obtido por Subramaniyan e colaboradores [111] e possíveis fases secundárias geradas devido a perda de bário durante a sinterização; b) Espectro obtido por Dubal e colaboradores [112] – filme fino de BCY20 obtido com uma solução de concentração 0,1 mol tratada a 900 °C; c) Espectro obtido por Jadhav e colaboradores [114] – pó de BCY20 obtido pelo método da combustão, calcinado a 900°C; e d) Espectro obtido por Jadhav e colaboradores [113] – pastilhas após diversas condições de exposição à atmosfera rica em combustível.