

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES
IÔNICOS DE CLASSE ABO_3 .**

THIAGO RODRIGUES

Dissertação de mestrado apresentada como
parte dos requisitos para a obtenção do grau
de mestre em Nanociências e Materiais
Avançados.

ORIENTADOR

Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey

SANTO ANDRÉ-SP

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Fernando Queiruga Rey pela orientação, amizade, dedicação e paciência durante o período de aprendizado e desenvolvimento do mestrado.

Aos meus amigos e companheiros de república Cairê, Caio, Renato, Jonathan e Danilo por sua amizade e descontração em tempos difíceis.

Ao Cicero pela ajuda no desenvolvimento em diversas etapas da pesquisa e por sua amizade.

Aos colegas que conheci no mestrado pelo apoio nas mais diversas dificuldades.

Agradeço a minha amada mãe e meu pai pelo apoio e compreensão nos dias em que não pude vê-los para trabalhar na pesquisa e para estudar para as disciplinas do mestrado.

A minha amada namorada Viviane pela compreensão, carinho e incentivo nas horas mais difíceis desta trajetória.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida que me possibilitou o desenvolvimento da presente pesquisa.

Muito Obrigado!

“A persistência é o melhor caminho para o êxito.”

Charles Chaplin

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES IÔNICOS DE CLASSE ABO_3 .

THIAGO RODRIGUES

RESUMO

O aumento da demanda energética nas últimas décadas e a inevitável diminuição dos combustíveis não renováveis fez a sociedade iniciar uma busca por novas formas de obtenção de energia. Entre as novas tecnologias propostas tem-se as células a combustível, estes dispositivos convertem energia química em elétrica e térmica, dentre os diversos desafios tecnológicos para a inserção desta tecnologia no mercado, pode-se citar a obtenção de um eletrólito sólido com boa condutividade iônica e instável em ambientes que contenham CO_2 e H_2O . Dentre os condutores iônicos pode-se citar as perovskitas, condutores iônicos cerâmicos utilizados como eletrólitos em células a combustível e em diversas outras aplicações tecnológicas, esta classe de material se destaca por sua alta tolerância a formação de vacâncias e sua capacidade de incorporar íons em sua estrutura. Os objetivos deste trabalho foram produzir, caracterizar e estudar condutores iônicos do tipo perovskita ($BaCe_{(1-x)}M_xO_3$), onde M representa os substituintes iônicos do tipo Gd, Zr, Er e $x=(0,03; 0,05; 0,07; 0,1)$ representa as concentrações dos dopantes nas amostras. Os compostos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, refinados pelo método Rietveld e caracterizados eletricamente pela espectroscopia de impedância. Os resultados da difração de raios X indicam que não houve grandes variações na estrutura cristalina do cerato de bário ($BaCeO_3$), quando dopado com gadolínio nas proporções de $0,03 \leq x \leq 0,1$. Observou-se uma diminuição na mobilidade iônica das amostras cerato de bário dopadas com gadolínio e zircônio em função do aumento da porcentagem dos substituintes iônicos.

Palavras Chave: Condutores iônicos, Células eletrolíticas do tipo (SOFC) e Perovskitas.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ABO_3 CLASS IONIC CONDUCTORS.

THIAGO RODRIGUES

ABSTRACT

The increasing energy demand and the inevitable reduction of non-renewable fuels in the last decades did society start a search for new ways of obtaining energy. Among the new technologies we proposed fuel cells, these devices convert chemical energy to electrical and thermal, among many technological integration of this technology to the market challenges, we can mention to obtain a solid electrolyte with excellent ionic conductivity and unstable in environments which containing CO_2 and H_2O . Among the ionic conductors may cite the perovskites, ceramic ionic conductors used as electrolytes in fuel cells and several other technological applications, this class of material stands out for its high tolerance for vacancy formation and its ability to incorporate ions in their structure. The ceramic ionic conductors are used as electrolytes in fuel cells and several other technological applications. The objectives of this study were to produce and, characterize perovskite-type materials ($BaCe_{(1-x)}M_xO_3$), where M are the ionic substituents Gd, Zr, Er and x ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$) represents the concentration of dopants in the samples. The compounds were characterized by X-ray diffraction, analyzed by the method rietveld and impedance spectroscopy. The results of X-ray diffraction suggest that there were no major changes in the crystal structure of the barium cerate ($BaCeO_3$) doped with gadolinium in proportions between $0.3 \leq x \leq 0.1$. There was a decrease in ion mobility, barium cerate with increasing the percentage of ionic substituents gadolinium and zirconium in the structure of barium cerate.

Keywords: Ionic conductors, Fuel Cells (SOFC) and Perovskites.

LISTA DE SIGLAS

ABO₃ Representação da composição das perovskitas

Ba Bário

BaCeO₃ Cerato de bário;

BaZrO₃ Zirconato de bário;

BC Sigla da amostra de cerato de bário

BZ Sigla da amostra de zircônio de bário

BCG Sigla das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio

BCZ Sigla das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio

BCE Sigla das amostras de cerato de bário dopadas com érbio

CaC Célula a Combustível;

D Difusividade do material;

DRX Difração de Raios X

e Carga dos elétrons;

Er Érbio;

Gd Gadolínio;

ICSD Banco de dados sobre estruturas cristalinas inorgânicas;

N Número de posições iônicas por unidade de volume;

T Temperatura em graus Kelvin;

Q Energia de ativação para que ocorra a difusão;

K Constante de Boltzmann;

RES Reações no estado sólido;

SOFC Célula a combustível com eletrólito de óxido sólido;

YSZ Zircônia ítria estabilizada;

Zr Zircônio;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura representativa da perovskitas de estrutura cristalina cubica ABO_3	5
Figura 2- Representação das transições de fase do $BaCeO_3$ em diferentes temperaturas	7
Figura 3- Estrutura representativa da perovskita, destacando-se o plano (101) utilizado para obtenção da relação acordada na equação (2).	12
Figura 4 - Estrutura representativa BO_6 presente nas perovskitas do tipo ABO_3	14
Figura 5 - Representação do equipamento utilizado no processo de moagem. a) foto do jarro onde são colocados os meios de moagem. b) Visão frontal do recipiente com os meios de moagem e amostra rotacionando.	15
Figura 6- Representação esquemática das mudanças na estrutura durante a sinterização no estado sólido a) Partículas soltas em pó, b) Estágio Inicial, c) Estágio Intermediário e d) Estágio Final	17
Figura 7- Representação de uma célula a combustível que utiliza o H_2 como combustível produzindo energia elétrica e térmica.	18
Figura 8- Representação de uma célula a combustível do tipo (SOFC)	21
Figura 9- a) Jarro utilizado no moinho de bolas do laboratório didático, dentro na qual as amostras foram moídas, b) Foto do moinho de bolas utilizado para a homogeneização das amostras.	24
Figura 10- Diagrama esquemático que descreve os processos de obtenção e caracterização das amostras BC e BZ.....	25
Figura 11- Descrição das posições dos frascos com amostra no interior jarro do moinho, a) posição inicial, b) posição modificada após a avaliação dos resultados das primeiras moagens.	26
Figura 12 - Diagrama esquemático que descreve os processos de obtenção e caracterização das amostras BCG, BCZ e BCE.....	28
Figura 13- Representação dos planos cristalinos bombardeados por um conjunto de feixes de luz monocromática com comprimento de onda λ	29
Figura 14- Representação dos índices de miller em um plano no plano recíproco.	30
Figura 15- Difrátograma da amostra padrão de cerato de bário obtida do banco de dados ICDS.	32

Figura 16- Ampliação de região para visualização do refinamento Rietveld em uma amostra de cerato de bário entre o range de 27,5° até 30°C.	34
Figura 17- Modelo representativo de um circuito com resistor e capacitor em paralelo	35
Figura 18- Estrutura do impedancímetro onde as amostras são colocadas junto aos eletrodos de platina.	36
Figura 19- Representação do vetor de impedância no plano complexo	38
Figura 20- Representação do diagrama de impedância, R_g é a resistência do grão , R_{cg} é a resistência do contorno de grão e R_{el} é a resistência do eletrodo, ω é a frequência angular e a seta indica em que sentido ocorre o aumento da frequência	38
Figura 21- Representação do primeiro semicírculo do diagrama de impedância, que referencia a resistência interna do grão.....	39
Figura 22- Representação do corpo de prova cilíndrico, “Pellet” e como suas variáveis foram calculadas.....	40
Figura 23- Difrátogramas das amostras (BC) a) moída e b) não moída.	42
Figura 24- Difrátograma da amostra BC-moída refinada pelo método Rietveld, a) Refinamento de 20 a 100° (2θ) b) Ampliação de região para visualização do Refinamento Rietveld das amostra BC.....	44
Figura 25- Difrátogramas das amostras (BZ) a) moída e b) não moída.....	45
Figura 26- Representação da relação entre a estabilidade das estruturas e o fator de Goldschmidt.....	48
Figura 27- Difrátogramas dos tratamentos térmicos, calcinações, das amostras BCG-3 e BCG-5 a 1200° e 1400°C.....	50
Figura 28- Difrátogramas dos tratamentos térmicos, calcinações, das amostras BCG-7 e BCG-10 a 1200° e 1400°C.....	51
Figura 29- Difrátograma da amostra BCG-7, a) Refinamento de 20 a 100° em (2θ) b) Ampliação de região para visualização do refinamento.....	52
Figura 30- Difrátogramas das amostras BCG e ficha ICSD-155618 $BaCeO_3$	53
Figura 31- Localização da fase de óxido de bário nos difratogramas das estruturas de cerato de bário dopadas com gadolínio.	54
Figura 32- Parâmetros de rede das amostras (BCG) em função da porcentagem de substituinte iônico.	56
Figura 33- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-3 e BCG-5 a temperatura de 600°C.	57

Figura 35- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-3 e BCG-5 a temperatura de 800°C.	
Figura 36- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-7 e BCG-10 a temperatura de 800°C.	59
Figura 37- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as mostras de cerato de bário dopadas com gadolínio (BCG) nas proporções 3,5,7, 10% e amostra de cerato de bário sem nenhum substituinte iônico (BC).....	60
Figura 38- Curva da condutividade elétrica do cerato de bário, pontuando suas variações de fases baseando-se nos resultados obtidos pelo autor Jian Wu [11], que estudou a variação das fases dos cerato de bário em função da variação da temperatura.	61
Figura 39- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio (BCG) nas proporções 3,5,7 e 10%, para o range de temperaturas de 730 até 850°C.	63
Figura 40- Estrutura representativa do cerato de bário dopado com gadolínio, nesta representação está destacada os prótons que interagem com o dopante trivalente Gd.....	64
Figura 41- Difratomogramas dos tratamentos térmicos das amostras (BCZ-3 e BCZ-5).	65
Figura 42- Localização da fase de óxido de bário e óxido de zircônio nos difratogramas das estruturas de cerato de bário dopadas com zircônio, amostras BCZ-7 e BCZ-10.	66
Figura 43- Difratomogramas dos tratamentos térmicos das amostras BCZ-7 e BCZ-10.	67
Figura 44- Figura que representa a variação nos parâmetros das amostras (BCZ). 69	
Figura 45- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio BCZ-3 e BCZ-5 a temperatura de 600°C.....	70
Figura 46- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio BCZ-3 e BCZ-5 a temperatura de 600°C.....	70
Figura 47- Diagramas de impedância das amostras BCZ-3 e BCZ-5 nas temperaturas de 600 e 700°C.....	71
Figura 48- Diagramas de Nyquist da amostra BCZ-7 e BCZ-10 nas temperaturas de 600 e 700°C.....	72

Figura 49- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras de cerato de bário dopadas com zircônio (Zr) nas proporções 3,5,7 e 10% e da amostra de cerato de bário para a faixa de temperatura de 25 a 800°C.	73
Figura 50- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e da amostra de cerato de bário dopada com zircônio na proporção de 3%(BCZ-3).	74
Figura 51- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e da amostra de cerato de bário dopada com o substituinte iônico zircônio na proporção de 5% (BCZ-5).	75
Figura 52- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e das amostras de cerato de bário dopadas com o substituinte iônico zircônio nas proporções de 7% (BCZ-7) e 10% (BCZ-10).	76
Figura 53- Difrátogramas dos tratamentos térmicos da amostra (BCE-3).	78
Figura 54- Difrátograma da amostra BCE-3, a) Refinamento de 20 a 100 θ b) Ampliação da região para visualização do refinamento.	79
Figura 55- Difrátogramas das amostras BCE-5 e BCE-7.	80
Figura 56- Difrátograma da amostra BCE-10.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Transições de fase do BaCeO ₃ em função da variação da temperatura de 200 a 950°C.....	6
Tabela 2- Descrição dos métodos de obtenção dos materiais de alguns autores observados na revisão bibliográfica.....	10
Tabela 3- Razão entre os raios iônicos e seus números de coordenação, configurando as estruturas estáveis mais usuais permitidas pelo tamanho de seus raios iônicos.....	13
Tabela 4- Tipos de Células a combustível e algumas de suas características.....	20
Tabela 5- Descrição das amostras de cerato de bário, zirconato de bário e amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos Gd, Zr e Er.	23
Tabela 6- Espaçamentos interplanares e sistemas cristalinos	31
Tabela 7- Parâmetros da ICSD-165826, das amostras BC moídas e não moídas. .	43
Tabela 8- Parâmetros da ficha padrão ICSD-155618 e das amostras BZ.....	46
Tabela 9- Relação entre os raios iônicos dos cátions B e os íons de O ⁻²	47
Tabela 10- Tabela do fator de Goldschmidt das amostras do cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos gadolínio, zircônio e érbio.....	49
Tabela 11- Parâmetros da ICSD-155618 e das amostras (BCG) calculados pelo refinamento Rietveld.....	55
Tabela 12- Valores de energia de ativação (E _a) para as amostras BCG e BC do processo de condução na região de temperatura de 500 a 800°C.....	62
Tabela 13- Parâmetros da ICSD-155618 e das amostras (BCZ) calculados pelo refinamento Rietveld.....	68
Tabela 14- Valores de energia de ativação (E _a) do processo de condução na região de temperatura de 500 a 800°C para as amostras BCZ.....	77

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Estruturas do tipo Perovskita (ABO_3)	4
3.2 A estrutura perovskita do Cerato de Bário (BaCeO_3)	5
3.3 Condutores iônicos a base de carbonato de bário dopado com substituintes iônicos	7
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
4.1 Fator de Tolerância de Goldschmidt	11
4.2 Números de Coordenação	12
4.3 Reações no Estado Sólido	14
4.3.1 Método da Moagem dos Pós Precursores	14
4.4 Condutividade Elétrica dos Materiais Iônicos	17
4.5 As células a combustível	18
4.5.1 Tipos de células a combustível e suas classificações	19
4.5.2 Células a combustível de eletrólito de óxido sólido (SOFC)	21
5. MATERIAIS E MÉTODOS	22
5.1 Metodologia utilizada na produção das amostras	22
5.2 Materiais Precursores	22
5.3 Técnicas da elaboração das amostras	22
5.4 Alterações no método de moagem	26
5.5 Sínteses dos materiais por reação no estado sólido das amostras BC dopada com os substituintes iônicos	26
5.6 Métodos de caracterizações	28
5.6.1 Difração de raios X (DRX)	28
5.6.2 Análise de Difractogramas	31
5.6.3 As Fichas ICSD	32
5.6.4 Método de Arquimedes	33

5.6.5 Espectroscopia de Impedância	35
6- RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1 Amostras de Cerato de Bário e Zirconato de Bário	41
6.1.1 Amostras de Cerato de Bário	41
6.1.2 Amostra de Zirconato de Bário.....	45
6.2 Amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos gadolínio, zircônio e érbio	47
6.2.1 Amostras com o substituinte Iônico Gadolínio (Gd).	49
6.2.2 Amostras com o Substituinte Iônico Zr.....	65
6.2.3 Amostras com o Substituinte Iônico Er.....	77
7- CONCLUSÕES	82
BIBLIOGRAFIA.....	84

1. INTRODUÇÃO

Nas ultimas décadas o esgotamento das bases energéticas e o constante aumento da demanda pelo consumo de energia tem-se tornado motivo de preocupação para toda a humanidade, neste sentido, surge para a sociedade em geral, o compromisso de desenvolver e utilizar novos recursos energéticos para que se consiga suprir a crescente demanda energética, permitindo o avanço de nossa sociedade no que concerne no setor tecnológico [1]. A migração para o novo eixo energético gera uma série de novos desafios tecnológicos, tal mudança exige um significativo esforço para o desenvolvimento de novas tecnologias e ainda o uso destas em escalada global.

Uma das alternativas energéticas relatada por alguns autores [1-3] é a manipulação do hidrogênio elementar H_2 como vetor energético. A obtenção mais barata do hidrogênio elementar é pela quebra de hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas, outra forma de obter-se hidrogênio é a partir da eletrólise da água, método que consiste na quebra das moléculas de água pela passagem de uma corrente elétrica, obtendo como produtos finais H_2 e O_2 , este método necessita de muita energia o que o torna esta forma de obtenção do hidrogênio elementar com um custo energético elevado e não competitivo do ponto de vista do mercado energético. Atualmente o hidrogênio é utilizado, em sua maior parte, no setor industrial na produção de amoníacos, tendo um uso restrito no setor energético.

Os dispositivos que fazem uso do hidrogênio para conversão de energia química em energia elétrica e térmica são conhecidos como células a combustível, dentre as células a combustível, pode-se se destacar as células do tipo (SOFCs), uma tecnologia promissora no que se referem a dispositivos eletroquímicos estacionários que convertem diretamente a energia química do H_2 em energia elétrica, estes dispositivos quando comparados com os sistemas tradicionais de geração de energia apresentam uma série de vantagens como alta eficiência de conversão de energia e baixos níveis de resíduos poluentes [4]. As células a combustível do tipo (SOFCs) operam a elevadas temperaturas variando de 800 até 1200 °C, estes dispositivos possuem uma séries de desafios tecnológicos, tais como elevado custo de fabricação, altas temperaturas de operação, problemas com vedação, dificuldades em acoplar todos os seus componentes e problemas associados à estabilidade química dos eletrólitos sólidos [5,6].

Os eletrólitos sólidos, também conhecidos como membranas de células eletrolíticas, são materiais do tipo condutores iônicos, esta classe de materiais transporta corrente elétrica por meio de íons, sendo também utilizados na produção de sensores de medição de pressão de hidrogênio. Os eletrólitos utilizados atualmente nas células a combustível de óxido sólido (SOFC) são feitos de zircônia ítria estabilizada (YSZ), este tipo de material é estável quando exposto a ambiente úmido e ao CO_2 , porém possuindo uma boa condutividade iônica útil somente a elevadas temperaturas e tendo um custo muito alto, o que torna inviável a produção desta tecnologia em escala global [6].

Nas últimas décadas o estudo das perovskitas, classe de condutores iônicos de estrutura cristalina do tipo ABO_3 , ganham destaque devido a sua capacidade de comportar um número elevado de íons em sua estrutura, bem com sua notável tolerância a formação de vacâncias, o que torna esta classe de materiais interessante para aplicações como condutores iônicos. Uma das frentes de estudo interessante é o uso das perovskitas como condutores iônicos no desenvolvimento de membranas de células a combustível do tipo (SOFC) [2]. As perovskitas do tipo cerato de bário (BaCeO_3) e o zirconato de bário (BaZrO_3) tem atraído a atenção de diversos pesquisadores devido às suas propriedades químicas e elétricas [3], o BaCeO_3 , é um excelente condutor iônico, quando comparado a YSZ exibindo boa condutividade elétrica para a faixa de temperatura de 450 a 800°C [6], entretanto, o cerato de bário, isento de substituintes iônicos possui uma baixa estabilidade química quando em contato com CO_2 e H_2O por longos períodos, sendo este um limitante para suas aplicações em atmosferas que contenham estes gases, como por exemplo o ar atmosférico [7].

O BaZrO_3 , possui uma boa estabilidade química quando em contato com atmosferas que contenham CO_2 e H_2O , porém, exibe uma baixa condutividade elétrica para as faixas de temperatura de 450 a 800°C quando comparado ao BaCeO_3 [8].

Neste contexto surge a necessidade de obter-se um material que contenha as propriedades do cerato de bário e do zirconato de bário, ou seja, um material com alta condutividade iônica e com boa estabilidade química em ambientes úmidos e na presença de CO_2 . A dopagem do cerato de bário com diferentes substituintes iônicos, entre eles o zircônio (Zr), surge com um caminho para a obtenção de uma cerâmica condutora com boa estabilidade química e uma boa resposta elétrica.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa tem por objetivo estabelecer uma rota térmica para obtenção de condutores iônicos do tipo $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$, onde M corresponde aos substituintes iônicos Zircônio (Zr), Gadolínio (Gd) e Érbio (Er), nas proporções de 3, 5, 7 e 10 % de dopante, bem como verificar de que forma as mudanças estruturais se relacionam com as propriedades elétricas.

2.1 Objetivos Específicos

Esta pesquisa tem como objetivo estabelecer uma relação entre a estabilidade química do cerato de bário e o tamanho dos íons dopantes zircônio, gadolínio e érbio das diferentes amostras do cerato de bário dopadas, utilizando conceitos como fator de Goldschmidt e o número de coordenação.

Comparar diferentes tempos de tratamentos mecânicos e térmicos utilizados na pesquisa com os observados na literatura para materiais similares e verificar quais são as influências das diferentes temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos na obtenção das fases para as amostras densas.

Verificar a porcentagem das densidades teóricas obtidas nas amostras e relacionar com o observado na literatura.

Verificar qual o efeito dos substituintes iônicos nas propriedades elétricas do cerato de bário especialmente em relação às transições de fase do cerato de bário.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estruturas do tipo Perovskita (ABO_3)

O mineral do tipo perovskitas foi descoberto nos montes Urais na Rússia, por Gustav Rose, em 1839, o nome deste novo mineral foi atribuído ao mineralogista Lev Aleksevich Von Perovski, devido as grandes contribuições que suas pesquisas agregaram no estudo destes novos matérias. O nome original foi atribuído ao mineral $CaTiO_3$, atualmente o nome perovskitas é utilizado a todo o grupo de óxidos de formula estrutural ABO_3 e estruturas cristalinas similares [7]. As perovskitas têm os sítios **A** ocupados geralmente por cátions de terra-raras e os sítios **B** ocupados por metais de transição. As perovskitas são conhecidas por sua capacidade de hospedar átomos de diferentes materiais sem gerar grandes deformações em sua estrutura, normalmente os substituinte iônicos pertencem aos grupos (II) e (IV) da tabela periódica e ao grupo dos lantanídeos contemplando elementos como Cério e o zircônio [8]. Esta família de óxidos permite uma extensa variedade de combinações de elementos químicos, tendo uma estrutura que contem um grande raio iônico nos cátions **A** e um pequeno raio iônico nos cátions **B**, o que forma uma estrutura cristalina bem conhecida por sua alta tolerância à formação de vacâncias. A maior parte das substituições iônicas são feitas nos sítios B contemplando, portanto, os íons de menor raio iônico na estrutura ABO_3 [9]. A Figura 1, é uma representação das estruturas das perovskitas de rede cristalina cubica, como pode-se observar o íon de menor raio iônico B se localiza no centro da estrutura representativa.

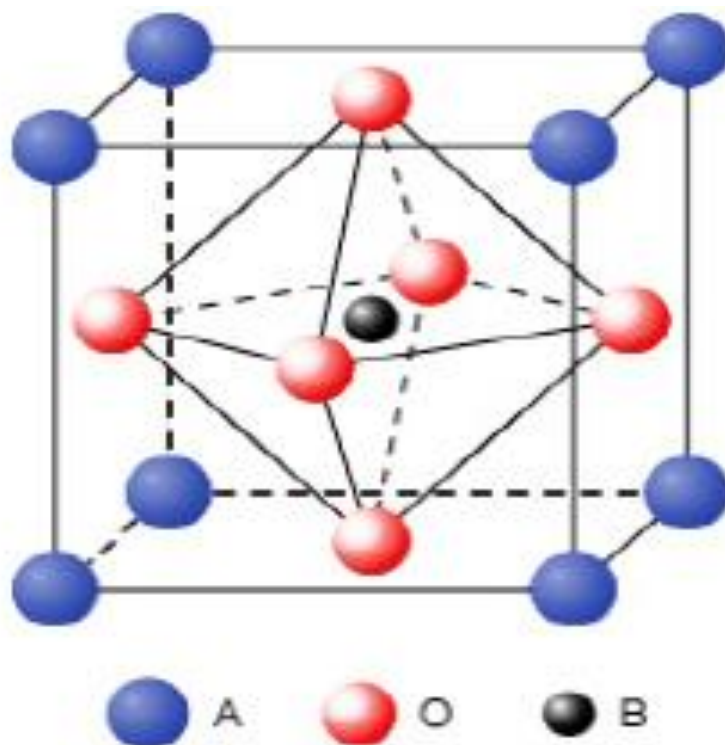


Figura 1 – Estrutura representativa da perovskitas de estrutura cristalina cúbica ABO_3 [10].

Este levantamento bibliográfico teve como enfoque inicial compostos do tipo perovskita (ABO_3), condutores iônicos, para aplicações em células a combustível e sensoriamento da pressão do hidrogênio [11-13].

Os primeiros relatos de perovskitas como condutores iônicos foram as $LaYO_3$ e $SrZrO_3$ [14]. Iwahara *et al* revelaram uma interessante propriedade elétrica nestas estruturas. Iwahara também iniciou o estudo das perovskitas do tipo $BaCeO_3$ [15] e $BaZrO_3$ [16], como condutores iônicos relatando separadamente suas propriedades elétricas e químicas em diversos ambientes.

3.2 A estrutura perovskita do Cerato de Bário ($BaCeO_3$)

O primeiro registro que se tem do estudo da estrutura do $BaCeO_3$ foi feita por Hoffman [17], em 1935, a estrutura observada na pesquisa era cúbica, possuindo variações estruturais em função da variação de temperatura, entretanto, nesta época, certas limitações instrumentais impediram uma descrição detalhada da variação da estrutura cristalina do cerato de bário em função da temperatura. Em 1973, Jacobson *et.al*, observaram uma fase ortorrômbica no composto $BaCeO_3$ em

temperatura ambiente [18]. Nas décadas seguintes alguns pesquisadores, iniciaram os estudos das propriedades do cerato de bário como condutor protônico em aplicações como sólidos óxidos em células a combustível e como sensores de hidrogênio [15, 19,20].

As transições de fase do BaCeO_3 são descritas na Tabela 1, as temperaturas analisadas variam de 200 °C a 950°C [11].

Tabela 1- Transições de fase do BaCeO_3 em função da variação da temperatura de 200 a 950°C [11].

Fase	Temperaturas °C	Parâmetros de Rede		
		a(Å)	b(Å)	c(Å)
Ortorrômbica	200	6,2516(3)	8,7905(4)	6,2271(3)
Ortorrômbica	300	6,2622(3)	8,7953(4)	6,2334(3)
Romboédrica	500	8,8415(4)		
Cubica	950	4,4446(2)		

As estruturas representativas das transições de fase do cerato de bário em diferentes temperaturas podem ser observadas na Figura 2, onde observa-se o desvio na inclinação dos octaedros partindo de uma estrutura cubica na temperatura de 950°C, modificando-se para romboédrica a 500°C e para ortorrômbica a 300°C e 200°C. A distorção que ocorre no cerato de bário durante as mudanças de temperatura correspondem ao mecanismo de distorção devido a uma inclinação sistemática dos octaedros BO_6 [11].

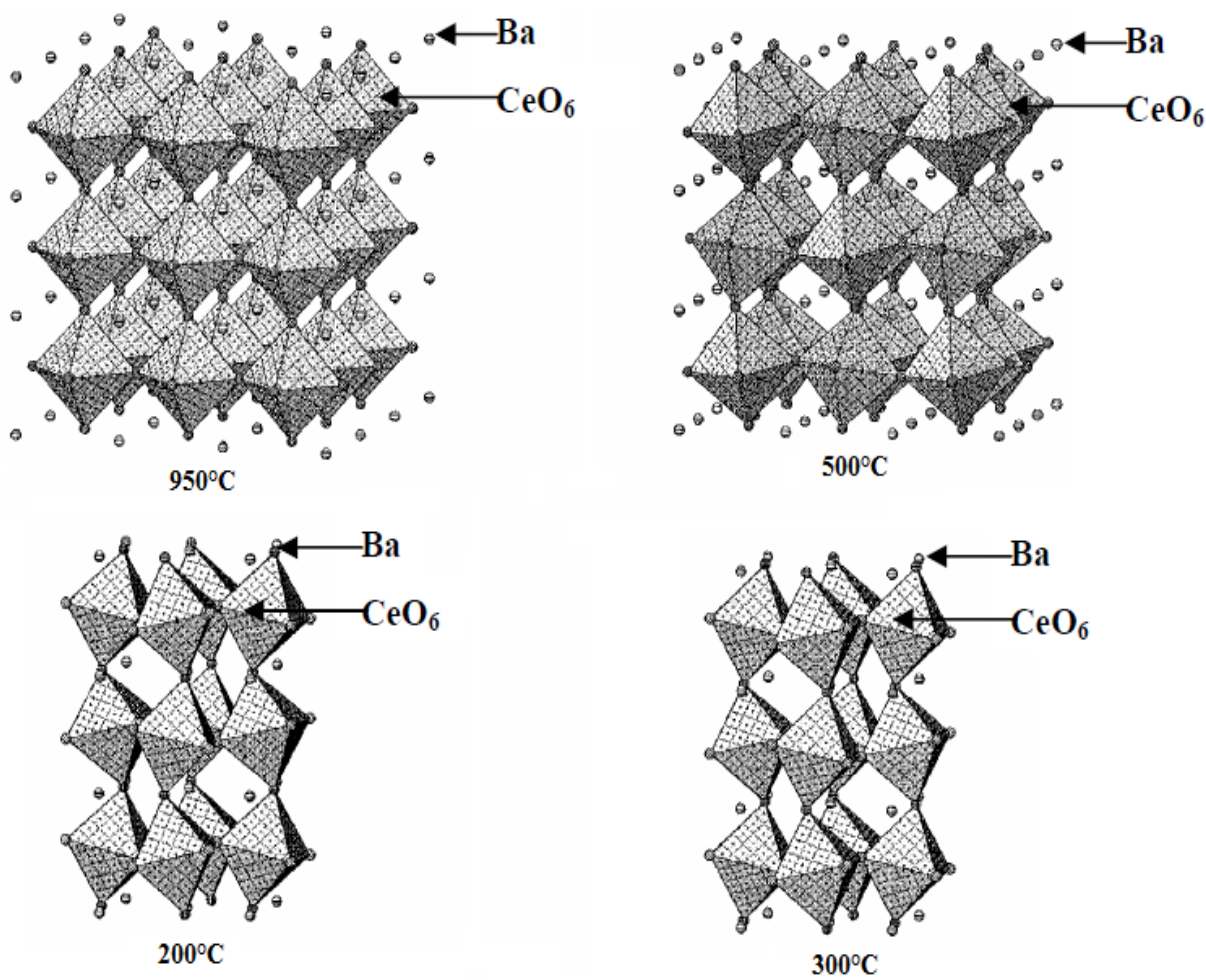
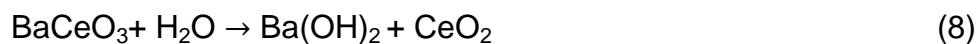
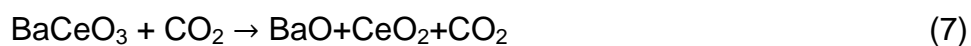


Figura 2- Representação das transições de fase do BaCeO₃ em diferentes temperaturas [11].

3.3 Condutores iônicos a base de carbonato de bário dopado com substituintes iônicos

O cerato de bário é quimicamente instável em atmosferas que contenham CO₂ e H₂O, quando o cerato de bário entra em contato com estes gases, durante um longo período, as seguintes reações ocorrem:



As duas reações são os fatores limitantes do uso do cerato de bário em eletrólitos sólidos ou como sensores para hidrogênio. O uso de substituintes iônicos

tem como objetivos estabilizar o cerato de bário em atmosferas ricas em CO_2 e H_2O e sintetizar um material condutor iônico com uma boa resposta elétrica [21-24].

Diversos autores investigaram o cerato de bário dopado com substituintes iônicos, em sua maioria os dopantes são metais de transição.

De acordo com Iwahara et al [16], os condutores protônicos $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_3$, possuem uma boa condutividade elétrica em exposição à ambientes de gás de hidrogênio a temperaturas de 600°C a 1000°C , no mesmo trabalho o autor relatou um aumento na condutividade iônica dos condutores iônicos em função do aumento da temperatura, tendo a perovskita, $\text{BaCe}_{(0,8)}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{(3-a)}$ apresentado uma melhor resposta elétrica. Os condutores iônicos apresentam uma diminuição acentuada em sua atividade iônica a baixas temperaturas.

Iwahara et al [19] doparam o cerato de bário com neodímio e zircônio, nas proporções $\text{BaCe}_{(0,9-x)}\text{Zr}_x\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{2,95}$, com $0,1 \leq x \leq 0,9$, sendo as amostras expostas a atmosferas controladas de H_2O e N_2 em diferentes temperaturas, relatando um aumento da estabilidade química em função da adição do dopante zircônio, em temperaturas superiores a 800°C . Para dopagens, $x \leq 0,06$, os autores relaram não ter observado grandes variações na condutividade iônica em relação ao cerato de bário dopados unicamente com neodímio. A condutividade iônica se mostrou elevada para todas as amostras a temperaturas acima de 800°C .

Thangadurai et al [25] relacionaram as estabilidades químicas das perovskitas, $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,2$) e $\text{BaCe}_{0,9}\text{Zr}_{0,15}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_3$, em ambientes com presença de CO_2 e H_2O , mostrando que a estabilidade química dos compostos não melhorou, quando comparado com a matriz do cerato de bário. No mesmo trabalho relatou-se um aumento da estabilidade química para o composto $\text{BaCe}_{(0,9-x)}\text{Zr}_x\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$ com o aumento da porcentagem de substituinte iônico zircônio na estrutura, em contra partida a condutividade iônica das perovskitas diminuiu de maneira acentuada, com o aumento da porcentagem do substituinte iônico zircônio como observado por diversos autores para diferentes perovskitas a partir de cerato de bário dopadas com metais de transição [16,21-23].

Traversa et al [26] relacionou a estabilidade química do $\text{BaCe}_{(0,9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, BYC dopado com zircônio, relatando um aumento gradativo na estabilidade química, em função da porcentagem do dopante zircônio.

Jingde et al [27] sintetizaram compostos a base de cerato de bário, dopados com os substituinte iônicos (In, Y, Gd, Sm), em porcentagens de 10% e com

Zr=0,45%, sendo que os resultados para as amostras sinterizadas a 1600°C, não demonstraram variações nos picos característicos dos difratogramas das amostras dopadas, tendo-se obtido uma fase de cerato de bário e uma de zircônio de bário em todos os difratogramas, relatando a existência de um limitante entre a formação de uma fase de cerato de bário e uma de zirconato de bário. Estudou-se nesse mesmo trabalho a variação da porcentagem de densidade teórica em função da temperatura de sinterização, das amostras dopadas, deste modo, para a temperatura de sinterização de 1400°C, foram obtidos porcentagens de densidade teórica de 75% para o substituinte iônico ítrio (Y), 79% para o índio (In), 83 % para o gadolínio (Gd) e 80 % para o dopante samário (Sm). Para as mesmas amostras a porcentagem de densidade teórica foi de 95% para a temperatura de sinterização de 1600°C.

Segundo Jingde *et al* [28] é possível estabelecer uma relação entre a estabilidade química das perovskitas, em atmosferas ricas em CO₂ ou H₂O, e o fator de Goldsmith (t), definindo-se a estrutura do zirconato de bário, como exemplo de estrutura estável e a estrutura do cerato de bário, como exemplo de estrutura não estável. O Fator de Goldsmith (t) das estruturas do cerato de bário e do zirconato de bário foram utilizadas como pontos de referência para instabilidade e estabilidade química. Assim estruturas com o Fator de Goldsmith com valores muito próximos de t=1 têm-se estruturas mais estáveis em atmosferas ricas em CO₂ e H₂O.

Na revisão bibliográfica diversos autores obtiveram materiais a partir da matriz cerato de bário dopados com vários substituintes iônicos, utilizando diferentes rotas, pelo método de reação no estado sólido (RES), na Tabela 2, foram listados alguns autores e os compostos que trabalhavam, bem como as temperaturas, tempos de calcinação e de moagem empregados para a obtenção de cada material.

Tabela 2- Descrição dos métodos de obtenção dos materiais de alguns autores observados na revisão bibliográfica.

Autores	Materiais	Revista	Tratamentos Térmicos	Método de Obtenção	Ano de publicação	Referências
Koji Katahira Yoshirou, Kohchi, Tetsou	$\text{BaCe}_{(0,9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$	Solid State Ionics	Moído por 8 horas/ Sinterizados 1500°C	RES	2000	29
Lü Jingde, Wang Ling, Fan Lihua, Dai Lei	$\text{BaCe}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ M=(In, Y)	Journal of Rare Earths	Moído por 10 horas/ Sinterizado 1600°C	RES	2008	30
Ling Wang, Dai lei, Jingde, R, V	$\text{BaCe}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ M=(In, Y, Gd, Sm)	Journal of Alloys and Compounds	Moído por 10 horas / Sinterizado em temperaturas de 1400°C a 1650°C.	RES	2009	31
Jong-Sung Park, Jong-ho Lee	$\text{BaCe}_{(0,9-x)}\text{Yb}_x\text{O}_3$	Resources Processing	Moído por 24 horas/ Sinterizado a 1300°C por 10 horas	RES	2010	32
Wen Hui Yuan, Ling Mao, Li Li	$\text{BaCe}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Tm}_{0,05}\text{O}_3$	Solid State Ionics	Moído por 10 horas/Sinterizado a 1600°C por 10 horas	RES	2010	33
Wang Maoyuan, Qiu Ligan, Cao Xu	$\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_3$	Journal of Rare Earths	Moído por 10 horas/Sinterizado a 1550°C por 20 horas	RES	2011	34

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Fator de Tolerância de Goldschmidt

O fator de Goldschmidt t , é um método de análise baseado na geometria do empacotamento das cargas da perovskita, tomando como princípio básico que os átomos são esferas perfeitas. Portanto, define-se o fator de tolerância t a partir dos raios iônicos r_A , r_B e r_o :

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (1)$$

Na equação r_A representa o raio iônico do cátion A, r_B representa o raio iônico do cátion B e r_o o raio iônico do oxigênio.

O empacotamento ideal de uma célula cubica, como pode ser observado na Figura 1, configura o fator de tolerância ($t=1$), deste modo quando é feita a análise da estrutura cubica a seguinte relação é estabelecida:

$$\sqrt{2}(r_B + r_o) = (r_A + r_o) \quad (2)$$

A equação (2) é obtida da relação direta entre os raios iônicos e as arestas do cubo formado pela estrutura cristalina, na Figura 3 temos uma estrutura representativa da perovskita, destacando-se, o plano (101) utilizado como base para a obtenção da equação (2). No modelo real temos que os raios iônicos dos diferentes íons têm suas regiões periféricas se fronteirando, desta forma as arestas do cubo podem ser descritas em função dos raios iônicos.

Na Figura 3 pode-se observar as seguintes relações:

$$a = 2(r_o + r_B) \quad (3)$$

$$\sqrt{2}a = 2(r_A + r_o) \quad (4)$$

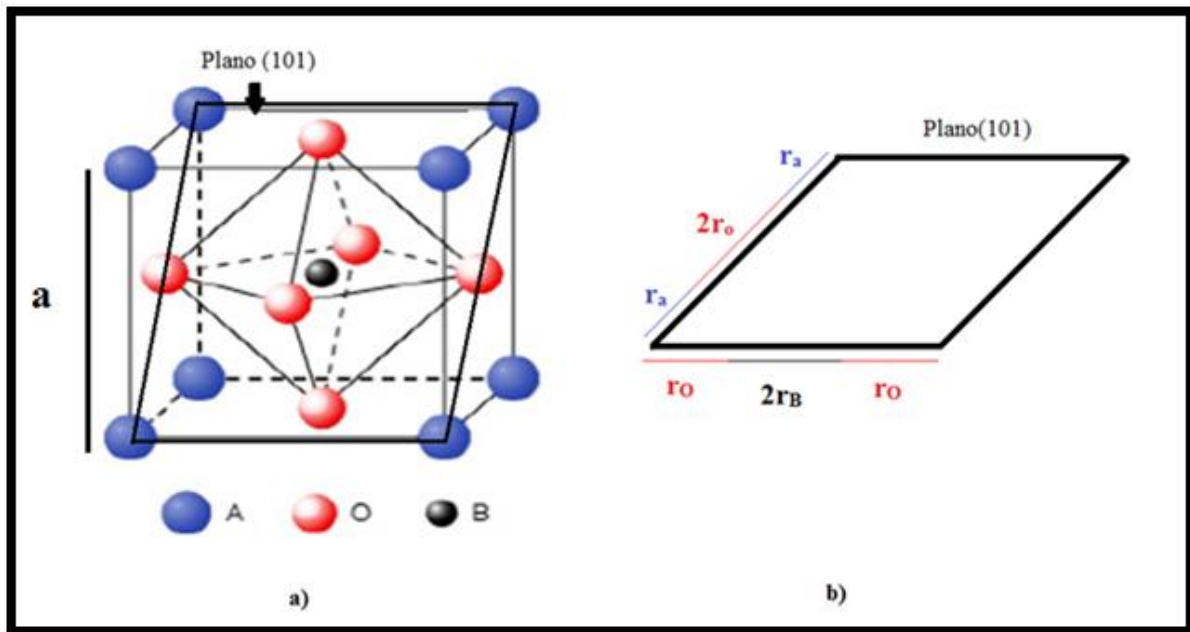


Figura 3 - Estrutura representativa da perovskita, destacando-se o plano (101) utilizado para obtenção da relação acordada na equação (2).

Utilizando as equações (3) na (4), temos a seguinte relação denotada na equação (5), tendo em vista que esta é igual à equação (2), rearranjada.






$$1 = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

O empacotamento ideal de uma estrutura cristalina do tipo perovskita é representado na Figura 1, uma estrutura cubica, a equação referente a este resultado é a (5), possuindo um fator de tolerância $t=1$. Deste modo, o fator de Goldschmidt de estruturas cristalinas ortorrômbicas, tetragonais e romboédricas são comparados com o referencial cubico, $t=1$, a maioria dos valores de t encontram-se entre o intervalo de 0,75 e 1 [35].

4.2 Números de Coordenação

O número de coordenação é a relação direta entre a geometria do poliedro formado por dois cátions distintos e a razão de seus raios iônicos, deste modo, para distintas faixas de valores têm-se diferentes formas de arranjos geométricos, vide tabela 3.

Tabela 3- Razão entre os raios iônicos e seus números de coordenação, configurando as estruturas estáveis mais usuais permitidas pelo tamanho de seus raios iônicos [18,36].

Número de Coordenação	Disposição dos íons em relação ao íon central	Faixa de razão entre os raios iônicos dos cátions e ânions	Representação das Estruturas
8	Vértices do cubo	$\geq 0,732$	
6	Cantos do octaedro	$\geq 0,414$	
4	Cantos do tetraedro	$\geq 0,225$	
3	Vértices do Triângulo	$\geq 0,155$	
2	Linear	≥ 0	

O número de coordenação é um método de análise inicial utilizado na escolha dos substituintes iônicos a serem utilizados, desta maneira leva-se em consideração a geometria que faz referencia o par de íons analisados.

Um exemplo da aplicação é com a estrutura perovskita, vide Figura 1, nesta estrutura, geralmente, as substituições iônicas ocorrem nos sítios de menor raio iônico, nos sítios B. Os átomos localizados nos sítios B da estrutura perovskita

formam com os átomos de oxigênio uma estrutura de um octaedro, com o cátion B, localizado no centro da estrutura, vide Figura 4.

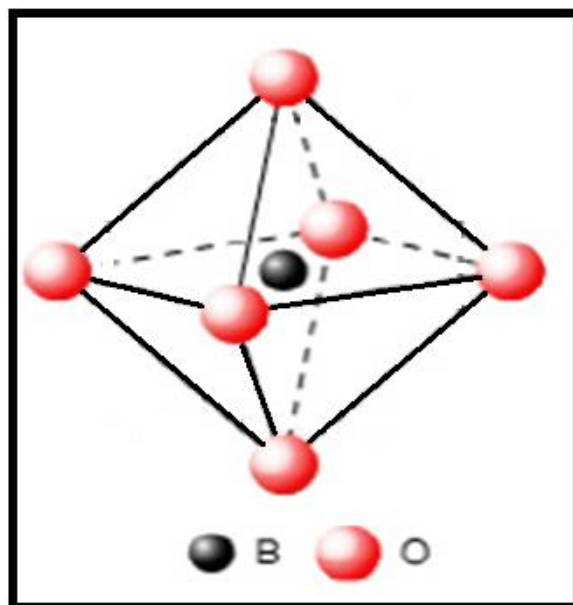


Figura 4 - Estrutura representativa BO_6 presente nas perovskitas do tipo ABO_3 .

Esta estrutura possui o número de coordenação 6, como pode ser observado na Tabela 2, portanto, a razão entre os íons dos sítios B e os íon O^{2-} deve ser maior que 0,414, sendo este fator mandatório para se obter uma estrutura do tipo BO_6 .

4.3 Reações no Estado Sólido

O método das reações no estado é o método mais comum de obtenção de cerâmicas, esta técnica se baseia no tratamento térmico e mecânico de mistura de óxidos e carbonatos a simplicidade do método das reações no estado sólido e seu baixo custo torna esse método atrativo para o uso industrial. O método das reações no estado sólido pode ser dividido em moagem, calcinação, compactação e sinterização.

4.3.1 Método da Moagem dos Pós Precursores

O método de moagem convencional consiste na cominuição e amorfização dos pós-precursores, as amostras são misturadas aos meios de moagem, esferas sólidas em geral feitas de zircônia, em meio alcoólico, normalmente etanol absoluto,

depois de misturados aos meios de moagem inicia-se o tratamento mecânico no moinho de bolas, como pode ser visto na Figura 5.

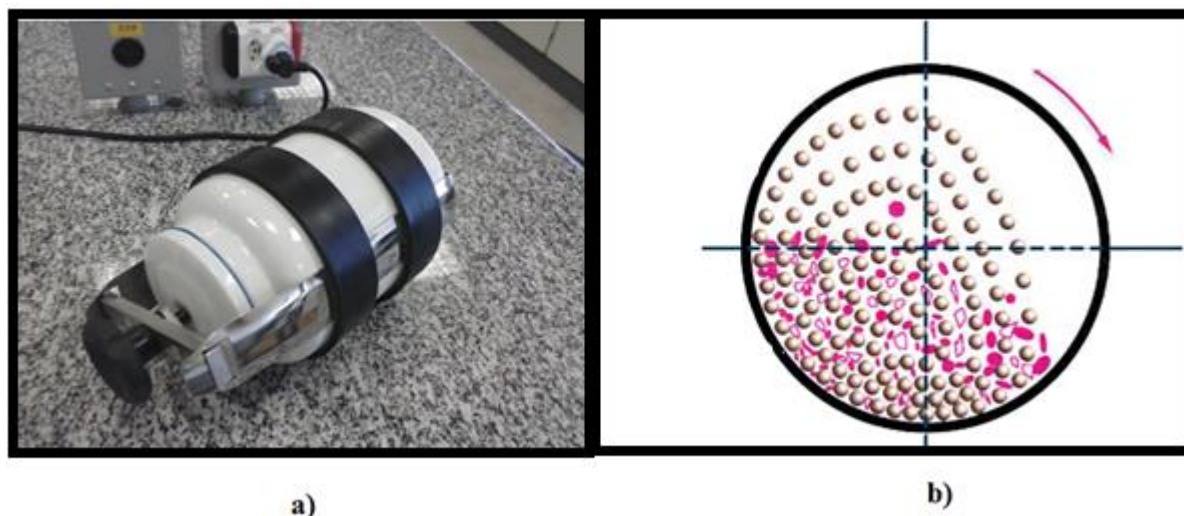


Figura 5 - Representação do equipamento utilizado no processo de moagem. a) foto do jarro onde são colocados os meios de moagem. b) Visão frontal do recipiente com os meios de moagem e amostra rotacionando.

Neste tratamento mecânico os meios de moagem se atritam com os pós precursores, o objetivo deste método é diminuir o tamanho das partículas [37].

-Calcinação

A calcinação é o tratamento térmico responsável pela remoção da água, compostos voláteis e outros gases como $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, presentes na composição do material. A calcinação é um processo endotérmico, usado na produção de óxidos, na equação (6), temos um exemplo do processo na produção de óxido de bário a partir de carbonato de bário [38].



Este tratamento térmico tem como objetivo a obtenção da fase almejada ou das fases esperadas no processo de obtenção das perovskitas.

-Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, interdifundam e conseqüentemente adquiram resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema, o que por conseqüência gera a formação de contornos de grãos e o contínuo crescimento dos pescoços, advindo da união das regiões periféricas das partículas. Em muitas ocasiões, isto traz como conseqüência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido, completo ou parcialmente denso. A sinterização é utilizada na fabricação de peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, sendo parte integrante e principal de técnicas denominadas como metalurgia do pó e na obtenção de materiais cerâmicos a partir dos pós dos seus constituintes [39].

Os dois principais tipos de sinterização mais utilizados são: sinterização por reações no estado sólido e sinterização por fase líquida.

4.3.2 Sinterização por reações no estado sólido

No estado sólido, o processo ocorre sem que exista líquido na estrutura. No que se refere ao transporte de matéria, podemos citar o transporte por difusão atômica, através de contornos ou em volumes e o transporte de vapor, ocorrendo com materiais alta pressão de vapor. Em ambos os casos citados, o material é transportado para a região de contato entre as partículas vizinhas [40].

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em 3 processos, ou estágios, como pode ser observado na Figura 6.

- I) Estágio Inicial é caracterizado pela formação dos primeiros contatos das regiões periféricas das partículas, seguido pela formação e pelo crescimento de pescoços entre a interação das partículas.
- II) Estágio Intermediário é definido pela eliminação da maioria dos poros e princípio de densificação do material seguido de diminuição dos diâmetros dos poros das interligações.
- III) Estágio final, estágio caracterizado pelo crescimento de grãos e eliminação porosidade.

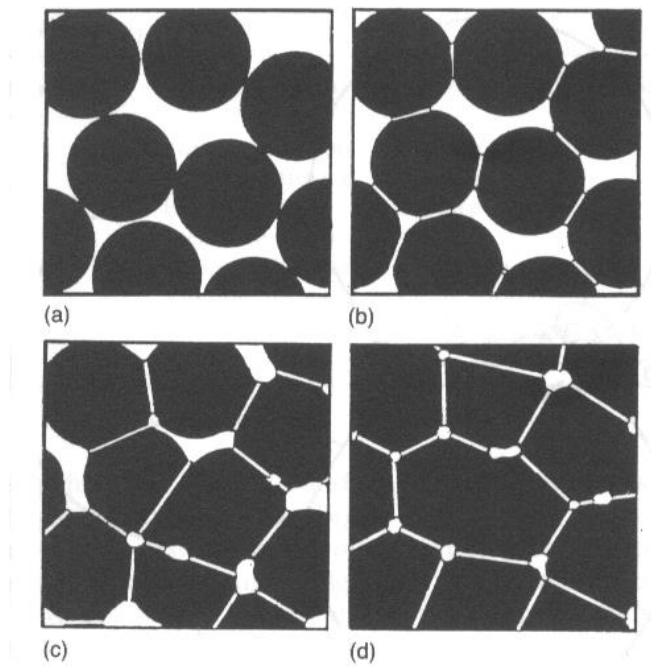


Figura 6- Representação esquemática das mudanças na estrutura durante a sinterização no estado sólido a) Partículas soltas em pó, b) Estágio Inicial, c) Estágio Intermediário e d) Estágio Final [40].

4.4 Condutividade Elétrica dos Materiais Iônicos

Nos condutores iônicos a condução de eletricidade é resultante da soma da contribuição eletrônica e iônica. A influência de cada contribuição varia em cada material em função da porcentagem de pureza e temperatura de aplicação [41].

A contribuição eletrônica nas perovskitas é muito pequena, sendo a condutividade iônica predominante. O transporte de carga, ou seja, a difusão dos íons no material depende da existência de defeitos pontuais na rede cristalina, lacunas de origem catiônica ou aniônica. A condutividade iônica (σ) pode ser representada pela seguinte equação [42,43]:

$$\sigma = \frac{Ne^2}{kT} D_0 \exp\left(\frac{-Q}{KT}\right) \quad (7)$$

onde,

N é o número de posições iônicas por unidade de volume;

D₀ é a difusividade do material;

T temperatura em graus Kelvin;

e é igual à carga dos elétrons;

Q energia de ativação para que ocorra a difusão;

k é a constante de Boltzmann;

4.5 As células a combustível

O conceito de células a combustível (CaC) surgiu há aproximadamente 150 anos, William Grove relatou que a eletrolise poderia decompor a água em hidrogênio, oxigênio e elétrons, deduzindo que o oposto poderia ocorrer também, só que de forma espontânea. Assim, utilizando este princípio Grove desenvolveu um dispositivo que produzia eletricidade a partir de reações eletroquímicas, este dispositivo foi considerado a primeira célula a combustível [42,45].

As células a combustível transformam essencialmente energia química em energia elétrica e térmica através de reações eletroquímicas [46, 47].

A composição da estrutura básica de uma célula a combustível possui os seguintes elementos básicos: dois eletrodos, ânodo, cátodo e um eletrólito condutor de íons, como podem ser observados na Figura 7.

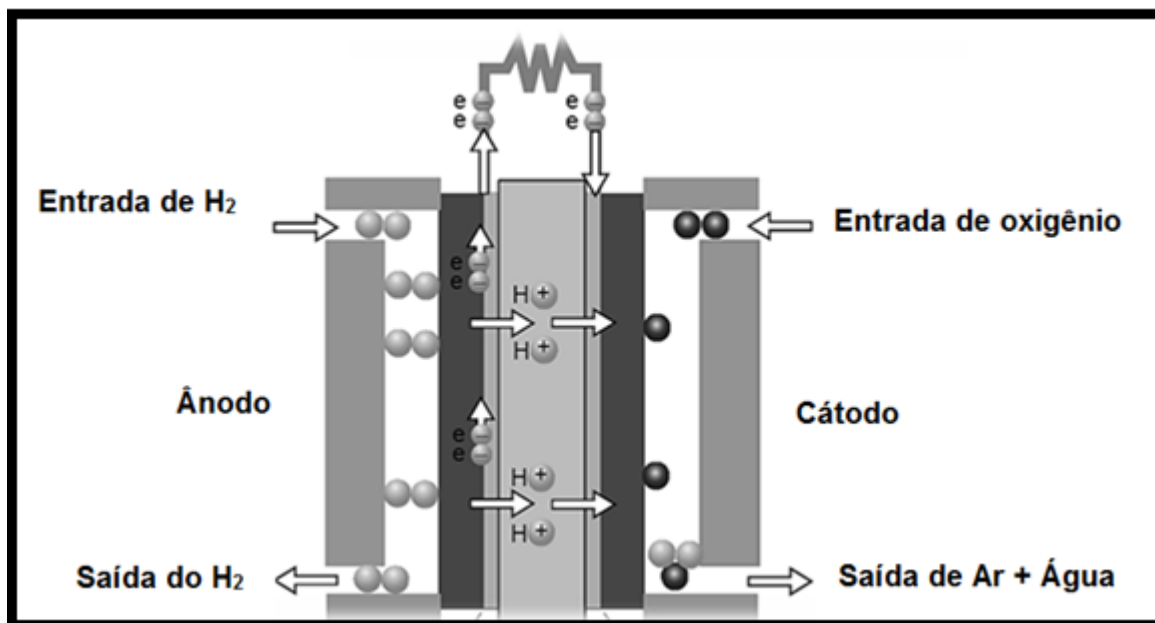


Figura 7- Representação de uma célula a combustível que utiliza o H_2 como combustível produzindo energia elétrica e térmica [1].

No centro da Figura 7 está localizado o eletrólito sólido, também conhecido como membrana eletrolítica da célula. O eletrólito tem por objetivo conduzir os íons de um eletrodo ao outro, de maneira a manter o fluxo de elétrons provenientes da decomposição química do combustível que alimenta a célula [46].

4.5.1 Tipos de células a combustível e suas classificações

As células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de espécie portadora de carga, range de temperatura de operação e suas aplicações. Na tabela 4, são mostrados um conjunto de células a combustível, bem como suas principais características. Nesta tabela são contempladas características como tipo de portador de carga, material utilizado no eletrólito, temperatura de operação e a eficiência energética sem o uso de cogeração.

Tabela 4- Tipos de Células a combustível e algumas de suas características [47].

Tipo	Eletrólito	Portador de Carga	Temperatura de operação (°C)	Vantagens	Aplicações	Eficiência de Operação (%)
Membrana (PEMFC)	Polímero Condutor de prótons	H ⁺	80-90	Operações Flexíveis, mobilidade	Contração do Catalizador com CO	45-50
Membrana (DMFC)	Polímero Condutor de prótons	H ⁺	80-90	Oxidação direta do álcool	Veículos automotores	40
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₂)	H ₃ O ⁺	160-200	Maior desenvolvimento Tecnológico	Unidades Estacionárias de até (100kW)	40-50
Carbonatos fundidos (MCFC)	Mistura de Carbonatos Fundidos(CO ₃ 2-)	CO ₃ ²⁻	650-700	Tolerância a CO/CO ₂	Unidades Estacionárias de até (100kW a 1MW)	>60
Cerâmica (HTSOFC)	Zirconia Estabilizada (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	O ²⁻	800-1000	Alta Eficiência (cinética favorável)	Unidades Estacionárias de até (10kW a 1MW)	>60
Cerâmica (ITSOFC)	Céria Gadolinia Ce _(1-x) Gd _x O _{1,95}	H ⁺ , O ²⁻	600-800	Alta Eficiência (cinética favorável)	Unidades Estacionárias de até (10kW a 1MW)	>60

4.5.2 Células a combustível de eletrólito de óxido sólido (SOFC)

Nas células a combustível do tipo SOFC, o eletrólito é feito a partir de óxidos sólidos, operando, geralmente, em uma faixa de temperatura de 800°C a 1200°C, sendo a espécie transportadora os ânions de H^+ ou O^{2-} . As SOFC são células a combustível utilizadas em aplicações estacionárias, sendo, em geral, utilizadas na produção de energia podendo possuir sistemas de cogeração acoplados [1], como aquecimento de caldeiras, geração de energia mecânica em turbinas ou ainda em como parte do processo da reforma do metano. Como estas células operam em elevadas temperaturas e admitem sistemas de cogeração a eficiência obtida no processo, que normalmente varia de 50 a 60 %, podendo alcançar atualmente 80% [48,49].

A célula a combustível do tipo SOFC é representado na Figura 8.

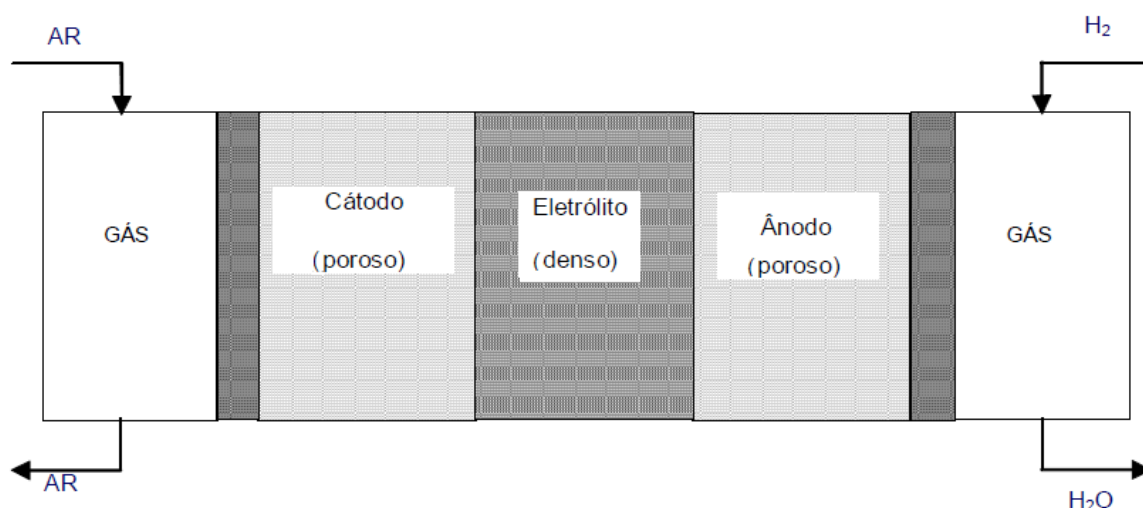


Figura 8- Representação de uma célula a combustível do tipo (SOFC) [48].

As células a combustível do tipo (SOFC) difere das demais células por diversos aspectos como temperatura de operação, aplicações, materiais utilizadas na produção da membrana e pelo portador de carga, sendo o O^{2-} a espécie transportadora das células a combustível do tipo (SOFC). Na tabela 4, pode-se observar a espécie portadora de carga da célula eletrolítica analisada.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais precursores utilizados nesta pesquisa e a rota térmica utilizada para a elaboração das amostras bem como a metodologia de síntese e procedimentos experimentais empregadas na caracterização dos materiais.

5.1 Metodologia utilizada na produção das amostras

Nesta pesquisa utilizou-se o método de reações no estado sólido (RES) para a produção de perovskitas a partir de óxidos e carbonato de bário. O método de produção das amostras contempla o tratamento mecânico, a moagem, e tratamentos térmicos como calcinação e sinterização.

5.2 Materiais Precursores

Os precursores utilizados nesta pesquisa foram o carbonato de bário, (99,8%- Alfa Aesa BaCO_3), óxido de cério (99,8%-Aldrich CeO_2), zircônio (IV) hidróxido de carbonato (99,9% - Aldrich $\text{Zr(OH)CO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$), óxido de gadolínio (99,9%- Aldrich Gd_2O_3) e óxido de érbio (99,9%- Aldrich Er_2O_3).

5.3 Técnicas da elaboração das amostras

Os corpos de prova foram elaborados com a técnica de mistura dos pós-precursores, seguida de reação no estado sólido em elevadas temperaturas [29-34].

Foram preparados inicialmente amostras de BaCeO_3 e BaZrO_3 , sendo posteriormente produzidas amostras dopadas de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos Gadolínio, Zircônio e Érbio. Todas as amostras foram nomeadas de acordo com a tabela 5.

Tabela 5- Descrição das amostras de cerato de bário, zirconato de bário e amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos Gd, Zr e Er.

Nome das Amostras	Composição Química	Porcentagem do Dopante (%)
BC	BaCeO_3	0
BZ	BaZrO_3	0
BCG-3	$\text{BaCe}_{0,97}\text{Gd}_{0,03}\text{O}_3$	3
BCG-5	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$	5
BCG-7	$\text{BaCe}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}\text{O}_3$	7
BCG-10	$\text{BaCe}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_3$	10
BCZ-3	$\text{BaCe}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_3$	3
BCZ-5	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	5
BCZ-7	$\text{BaCe}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_3$	7
BCZ-10	$\text{BaCe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$	10
BCE-3	$\text{BaCe}_{0,97}\text{Er}_{0,03}\text{O}_3$	3
BCE-5	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{O}_3$	5
BCE-7	$\text{BaCe}_{0,93}\text{Er}_{0,07}\text{O}_3$	7
BCE-10	$\text{BaCe}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{O}_3$	10

As amostras de cerato de bário dopadas são descritas na tabela 5, suas nomenclaturas fazem referência ao tipo de substituinte iônico utilizado e a porcentagem deste substituinte no composto. As amostras que não foram dopadas são descritas pelas siglas BC cerato de bário e pela sigla BZ zirconato de bário. A sigla BCG representa as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, tendo suas porcentagens indicadas em cada sigla, os mesmo para a sigla BCZ, monograma representa as amostras de cerato de bário dopadas com Zircônio e BCE que representa a amostras de cerato de bário dopadas com érbio.

Para mistura dos pós-precursores, quantidades estequiométricas dos óxidos precursores e do carbonato de bário foram pesados em uma balança analítica, seguida de um tratamento mecânico, no moinho de bolas, misturador mecânico (Marconi – moinho de bolas jarros MA 500/E) durante 10 horas. O moinho de bolas utilizado na pesquisa e o jarro utilizado no moinho são descritos na Figura 9.

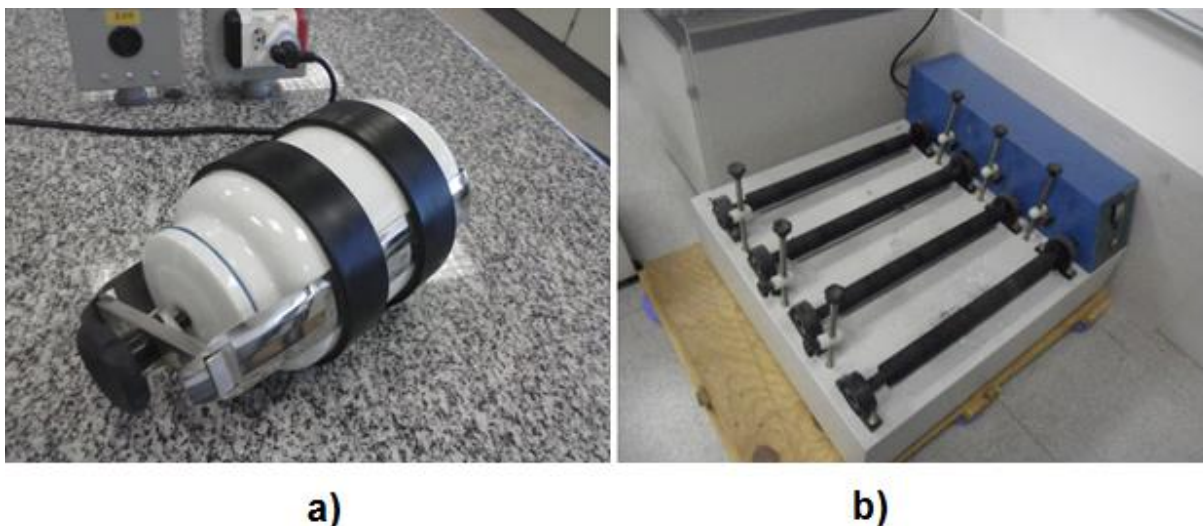


Figura 9- a) Jarro utilizado no moinho de bolas do laboratório didático, dentro na qual as amostras foram moídas, b) Foto do moinho de bolas utilizado para a homogeneização das amostras.

Na moagem foram utilizados como meios de moagem esferas de zircônia ytria estabilizada, (YSZ), em meio alcoólico, etanol absoluto. Após a moagem todas as amostras foram secas a 100°C em uma estufa e o pó obtido foi cominuído em um almofariz de ágata durante aproximadamente 5 minutos.

Inicialmente foram produzidas quatro amostras duas BC e duas BZ, destas quatro amostras, duas foram moída, uma de cerato de bário (BC) e outra de zirconato de bário (BZ).

Para a obtenção das amostras (BC), os pós-precursores BaCO_3 e CeO_2 foram pesados e misturados em dois frascos, com volumes de 150 ml, em seguida adicionou-se, 25 gramas dos meios de moagem, esferas de zircônia com 3mm de diâmetro. O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção das amostras (BZ), porém, utilizou-se o precursor $\text{Zr(OH)CO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ no lugar do CeO_2 . Após os precursoros e os meios de moagens estarem nos frascos, adicionou-se 70 ml de álcool etílico absoluto, 99,5%, nos frascos que continham meios de moagem. Por fim, as amostras foram moídas por dez horas. Em seguida, as misturas dos pós-precursores resultantes calcinadas a temperatura de 1200°C, com platô de dez horas, a uma taxa de aquecimento de 7°C/mim, utilizando para este tratamento o forno tubular (MTI-GSL1G00X), o processo de calcinação foi feito quatro vezes. As temperaturas utilizadas na calcinação são similares a utilizadas por diversos autores em materiais similares [20-29].

As amostras de BC e BZ resultante das calcinações foram compactadas em matrizes cilíndricas de 10 mm a uma pressão de uma tonelada por centímetro quadrado, e sinterizadas a uma temperatura de 1400°C, com um platô de 10 horas, subindo a uma taxa de aquecimento de 7°C/min.

Para cada calcinação e sinterização retirou-se uma alíquota de todas as amostras, no intuito de caracterizar as etapas dos tratamentos térmicos, pela difração de raios X.

A Figura 10 exibe um fluxograma que descreve todas as etapas de obtenção e caracterização das amostras BC e BZ, descritas na Tabela 6.

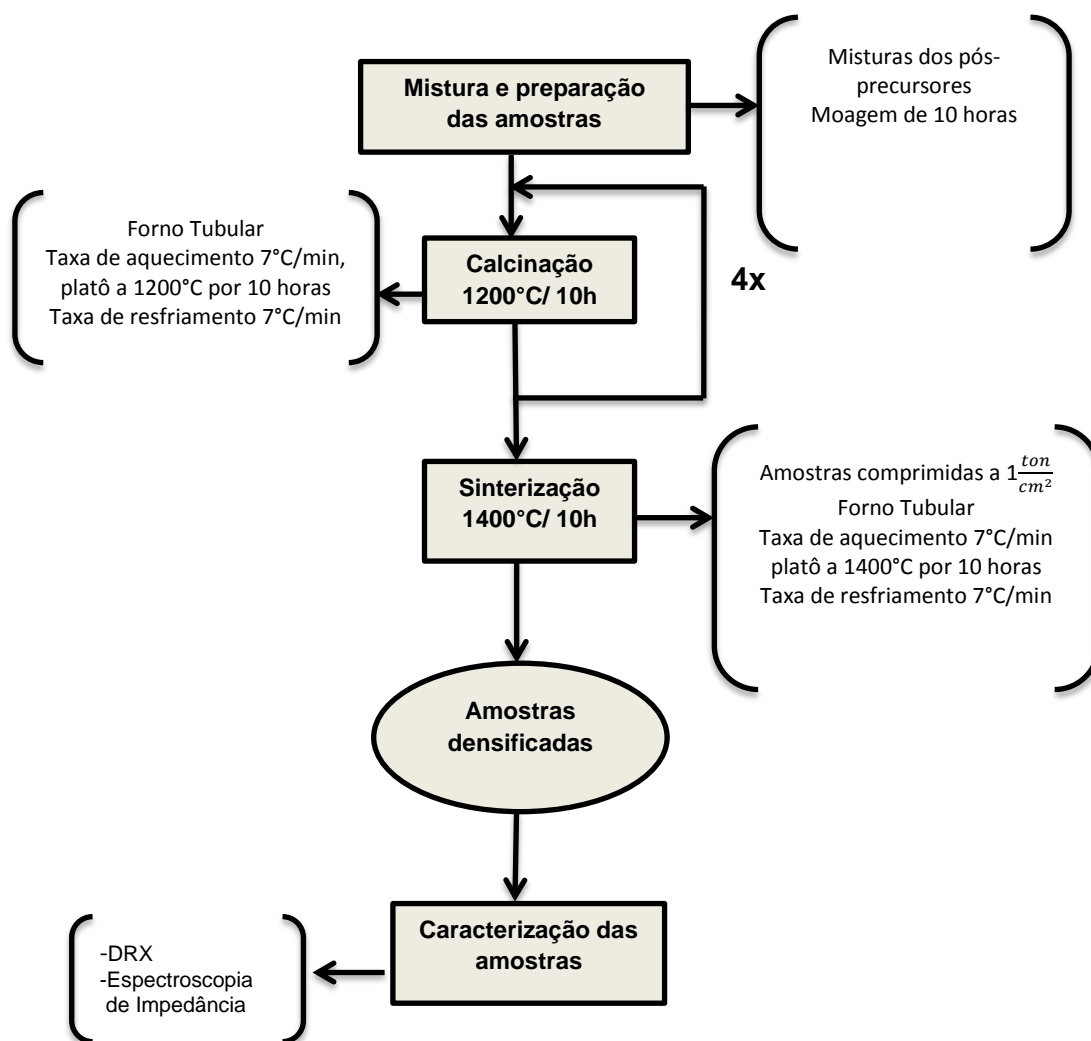


Figura 10 – Diagrama esquemático que descreve os processos de obtenção e caracterização das amostras BC e BZ.

5.4 Alterações no método de moagem

Inicialmente os frascos contendo as amostras foram dispostas dentro do jarro do moinho no sentido horizontal, como mostra na Figura 11a, esta configuração se mostrou ineficiente para a moagem uma vez que não contribuiu na redução do tamanho de partícula, sendo a energia mecânica aplicada à amostras pouco aproveitada, desde modo, substitui-se o frasco que continha os pós-precursores e os meios de moagem, por um frasco com um volume menor, posicionando-o no sentido vertical, vide Figura 11b, donde o aproveitamento da energia de impacto entre as esferas de zircônia e as amostras foi melhor aproveitada, tornando mais eficiente a moagem.

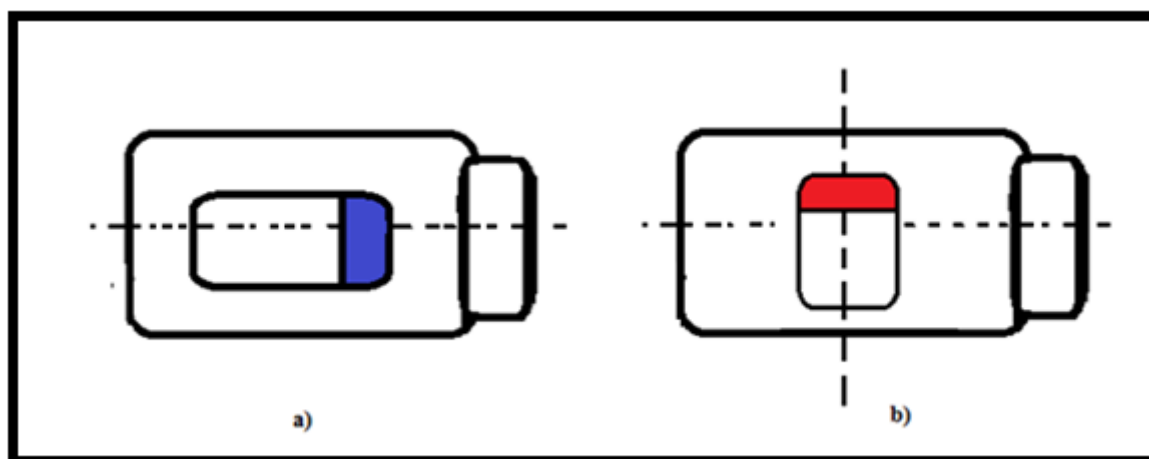


Figura 11- Descrição das posições dos frascos com amostra no interior jarro do moinho, **a)** posição inicial, **b)** posição modificada após a avaliação dos resultados das primeiras moagens.

5.5 Sínteses dos materiais por reação no estado sólido das amostras BC dopada com os substituintes iônicos

Com o objetivo de encontrar novos materiais que melhorassem a estabilidade química do cerato de bário, foram preparadas amostras de cerato de bário, dopadas com Gd, Zr e Er, estas amostras foram preparadas pelo método de reação no estado sólido, à rota mecânica e térmica utilizada na obtenção das amostras de cerato de bário dopadas, diverge da rota utilizada nas amostras de cerato de bário e zirconato de bário sem dopantes, descrita na Figura 10. Na rota de obtenção das amostras dopadas, os pós-precursores foram moídos no intervalo de cada calcinação, o intuito

desta mudança é a diminuição do tamanho médio de partícula, tornando mais eficaz à sinterização e por fim, obter um material mais compacto. Os pós-precursores das amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos Zr, Gd e Er foram calcinados três vezes, duas à temperatura de 1200°C e uma a 1400°C, a mudança foi feita, no intuito de se obter um material com menores quantidades de óxidos excedentes do que em relação às amostras BC e BZ. Os tempos de moagem e calcinação se mantiveram os mesmos, dez horas para cada moagem e dez horas para cada calcinação. As amostras resultantes da dopagem do cerato de bário foram caracterizadas pelas técnicas difração de raios X utilizando o refinamento de Rietveld e pela espectroscopia de impedância.

As medidas da densidade aparente das amostras foram feitas pelo método hidrostático, também conhecido como método de Arquimedes. Para as medidas hidrostáticas foi utilizado querosene como fluido de medição, uma vez que as amostras de cerato de bário não podem entrar em contato com a água, vide equação (8). Foram feitas medidas das pastilhas cilíndricas de 10mm de diâmetro, secas, imersas no querosene e úmidas. Em posse destes dados, e sabendo a densidade do querosene, calculou-se a densidade das amostras, tendo em vista que cada medida foi feita dez vezes, para que a estimativa de erro fosse boa.

As medidas de massa imersa, seca e úmida foram feitas na balança analítica, sendo estimado um erro sistemático de 0,005g.

Os processos de obtenção das amostras de cerato de bário dopadas são descritos no fluxograma da Figura 12.

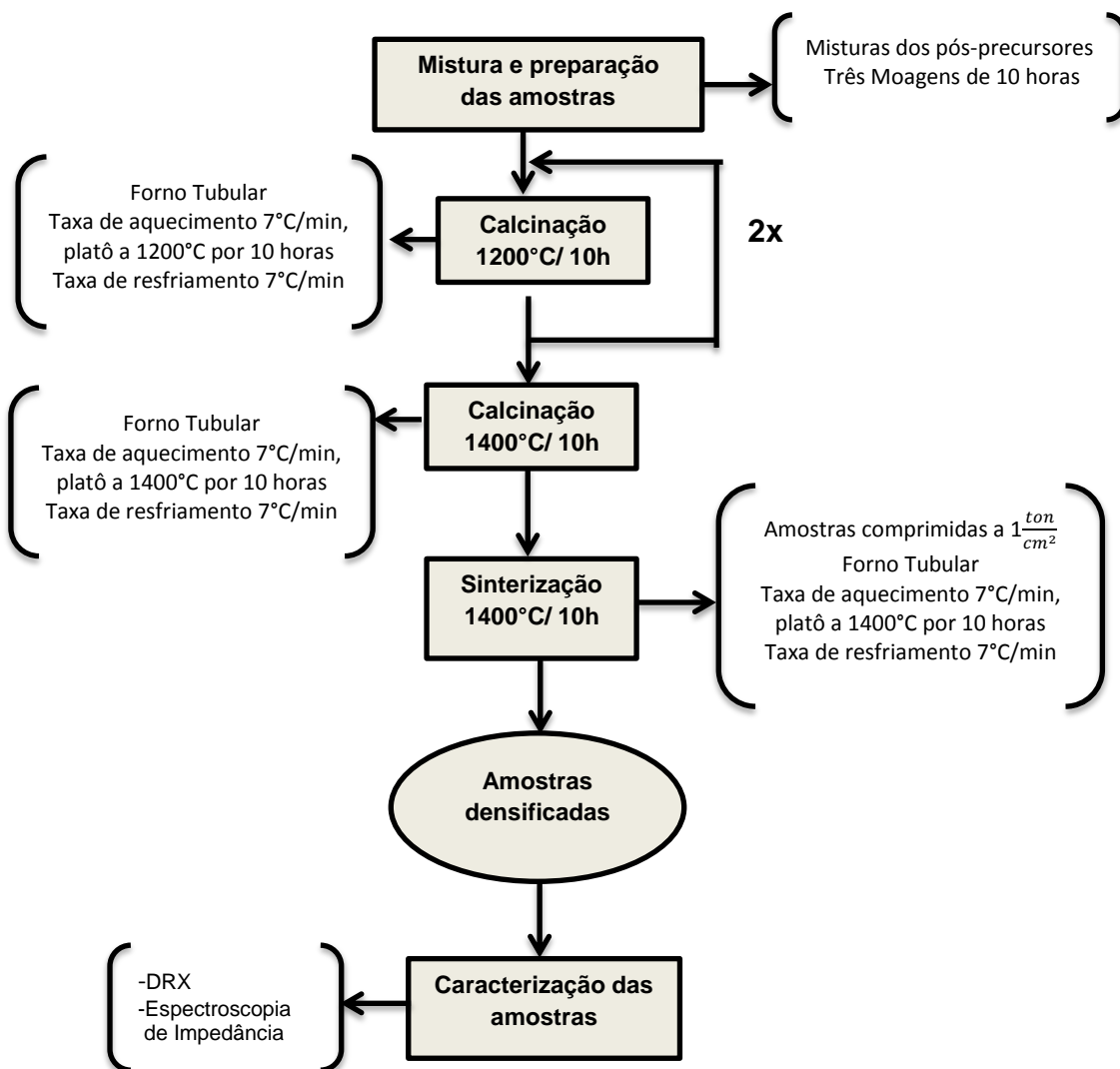


Figura 12 – Diagrama esquemático que descreve os processos de obtenção e caracterização das amostras BCG, BCZ e BCE.

5.6 Métodos de caracterizações

5.6.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada na caracterização dos materiais, sendo este método de grande importância na análise de estruturas cristalinas, fornecendo informações sobre o reticulado, imperfeições na estrutura cristalina, orientação dos cristais, tipo de estrutura cristalina e tamanho dos cristalitos.

Os raios X consistem em um feixe de fótons com uma determinada frequência, que ao incidirem em um material são espalhados, sem perda de energia,

pelos elétrons. Quando a radiação incide em um arranjo cristalino, cuja distância entre os átomos tem um valor semelhante ao do comprimento de onda dos fótons incidentes, ocorrem os efeitos de interferência construtiva e destrutiva. A difração é o evento de onda construtiva, este ocorre quando é satisfeito a lei de Bragg (equação 9), que relaciona o ângulo de incidência da radiação θ , à distância interplanar d_{hkl} para o conjunto de planos hkl (Índice de Miller) e o comprimento de onda λ da radiação incidente no material, como pode ser observado na Figura 13 e na equação (9) [50].

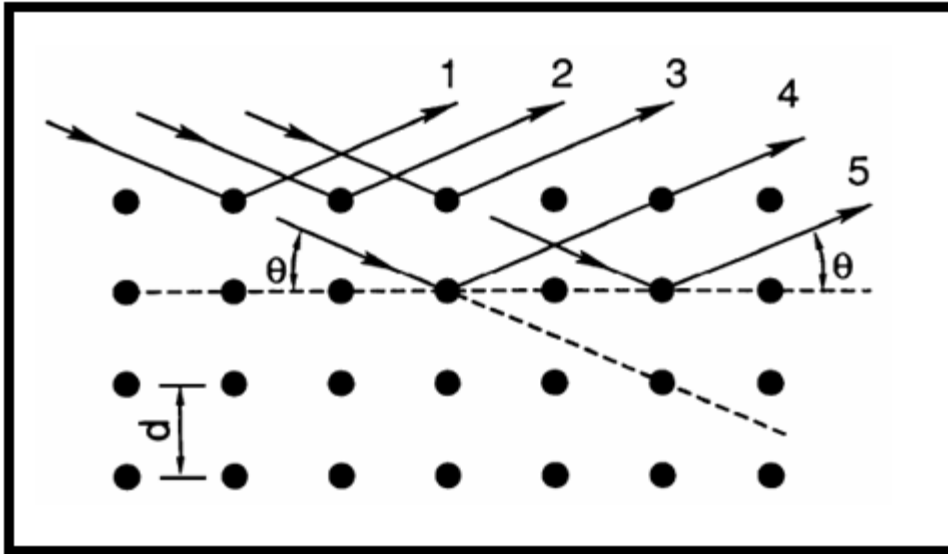


Figura 13- Representação dos planos cristalinos bombardeados por um conjunto de feixes de luz monocromática com comprimento de onda λ [50].

A equação da lei de Bragg é expressa da seguinte forma:

$$\lambda n = 2d \sin(\theta) \quad (8)$$

onde, n é a ordem de difração, sendo sempre um número inteiro.

Os índices de Miller descrevem famílias de planos em uma rede de Bravais, os índices (hkl) indicam coordenados de um vetor no espaço recíproco, sendo este perpendicular à família de planos. Os índices h , k , l são números, estes índices representam o vetor normal ao plano em questão, como pode ser visto na Figura 14 [51].

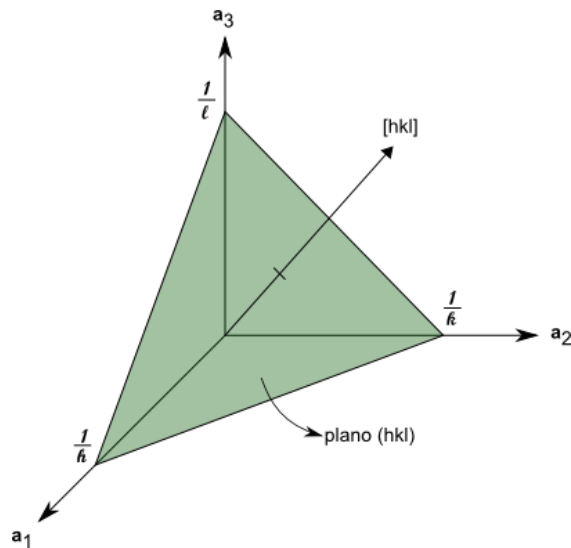
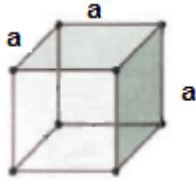
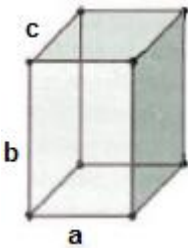


Figura 14- Representação dos índices de miller em um plano no plano recíproco [51].

Os átomos das estruturas cristalinas são distribuídos nos planos cristalográficos de forma ordenada, porém, com diferentes densidades de átomos para cada plano, assim, os planos cristalográficos possuem diferentes concentrações de elétrons e por consequência a intensidade dos fótons difratados é distinta para cada plano cristalino.

Para cada tipo de rede de bravais, existe uma relação entre a distância interplanar e os índices de miller do espaço recíproco. Para as células cubica e ortorrômbicas tem-se a seguinte relação, entre a distância interplanar e os índices de Miller, vide Tabela 6:

Tabela 6- Espaços interplanares e sistemas cristalinos [52].

Sistema	Translações axiais	Ângulos axiais	d_{hkl}	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	$a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	$[\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)]^{-\frac{1}{2}}$	

5.6.2 Análise de Difrátogramas

Os difratogramas das estruturas cristalinas são como uma assinatura da estrutura, ou seja, o conjunto de picos característicos do difratograma de uma determinada estrutura cristalina é intrínseco de sua estrutura, deste modo, a principal aplicação da difração de raios X é à identificação das fases das estruturas cristalinas, sejam estas orgânicas ou inorgânicas.

A Figura 15 é o difratograma da estrutura cristalina, cerato de bário, BaCeO_3 (BC), onde se pode observar os picos característicos acentuados para determinados valores de (2θ) .

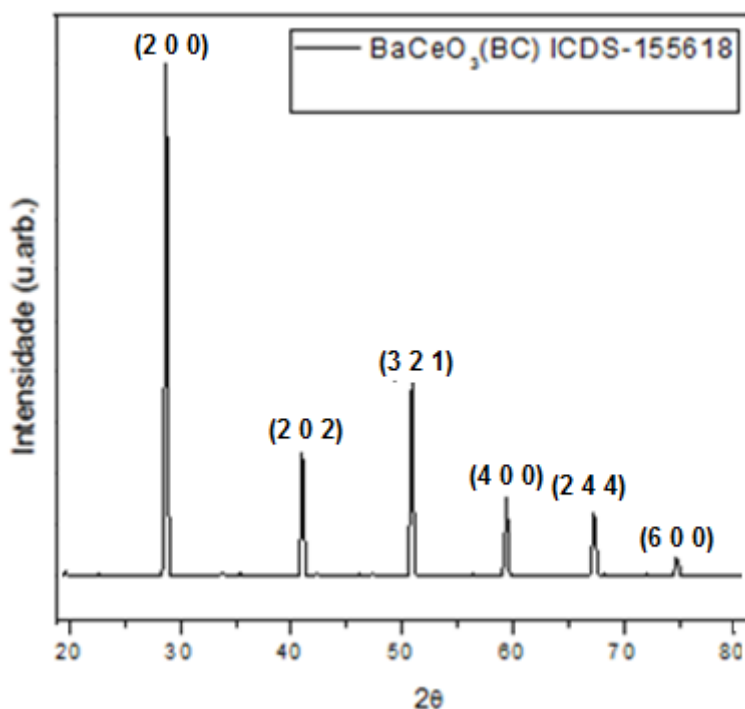


Figura 15 - Difratoograma da amostra padrão de cerato de bário obtida do banco de dados ICDS[53].

Este difratograma faz parte de um banco de dados [53] utilizado como material de apoio para pesquisas, neste banco de dados são encontrados as fichas ICSD, estes arquivos possuem dados sobre os tipos de estruturas, comprimento dos parâmetros de rede, tipo de sistema cristalino, volume da célula, densidade entre outras informações a respeito dos autores e das referências utilizadas na obtenção de dados.

Os dados das medidas de difração da ficha padrão ICDS-155618 foram feitos na faixa angular de 20 a 85°C, com o ângulo de passo de $0,02^{\circ}$.

As amostras de cerato de bário e zirconato de bário foram caracterizadas no difratometro (D8 Focus-Bruker). As medidas de difração foram refinadas pelo método de Rietveld.

5.6.3 As Fichas ICSD

O ICSD “inorganic crystal structure database” é o banco de dados mais abrangente sobre estruturas cristalinas inorgânicas, nestas fichas temos dados como parâmetros da célula, composição dos átomos na estrutura analisada, deslocamento dos parâmetros, formula estrutural e tipos de estrutura. Todos os dados contidos no

ICSD provem de bibliografias de revistas importantes, deste modo, pode-se fazer a pesquisa pelos nomes dos autores, títulos dos trabalhos ou material em específico. O banco de dados ICSD tem registros de mais de vinte e cinco anos [53].

5.6.4 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes consiste em calcular a densidade de um corpo sólido a partir de ensaio de imersão em um fluido pré-determinado, desta forma, as seguintes medidas são feitas nos corpos de prova:

m_c , massa da amostra seca, ou seja, a pastilha é pesada antes de interagir de qualquer forma com o fluido.

m_{ap} , massa aparente, é definida como a diferença entre o peso da massa seca, P_c e a força E empuxo aplicada pelo fluido ao corpo.

A densidade de corpos não porosos é calculada pela seguinte equação:

$$D_c = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) d_L \quad (9)$$

onde, d_L é a densidade do fluido utilizado.

Para materiais porosos alguns fatores devem ser levados em consideração, como a massa da pastilha corpo de prova m_u com os poros preenchidos com o fluido, V_L^p o volume do líquido utilizado para preencher os poros e a massa aparente de materiais porosos m_{ap}^p definido como:

$$m_{ap}^p = m_u - d_L \cdot V_L^p \quad (10)$$

Para obter-se a densidade das amostras porosa, pelo método de Arquimedes, deve-se, medir a massa seca (m_c), massa húmida (m_u) e a massa aparente (m_{ap}^p), por fim, na equação (11), temos a densidade de um material poroso [54].

$$D_c = \left(\frac{m_c}{m_u - m_{ap}^p} \right) d_L \quad (11)$$

5.6.4 Método do Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld é uma técnica utilizada na construção de um padrão de difração baseada em modelos matemáticos. Este método matemático permite a quantificação das fases nos materiais, em geral, o padrão analisado entra com os parâmetros de rede, grupo de simetria e as posições dos átomos. O ajuste do padrão é feito pelo refinamento das variáveis utilizadas no cálculo do padrão de difração, fornecendo assim dados confiáveis ao final do refinamento

O refinamento é feito pelo método de mínimos quadrados, relacionando o difratograma ideal com os dados obtidos, vide exemplo na Figura 16.

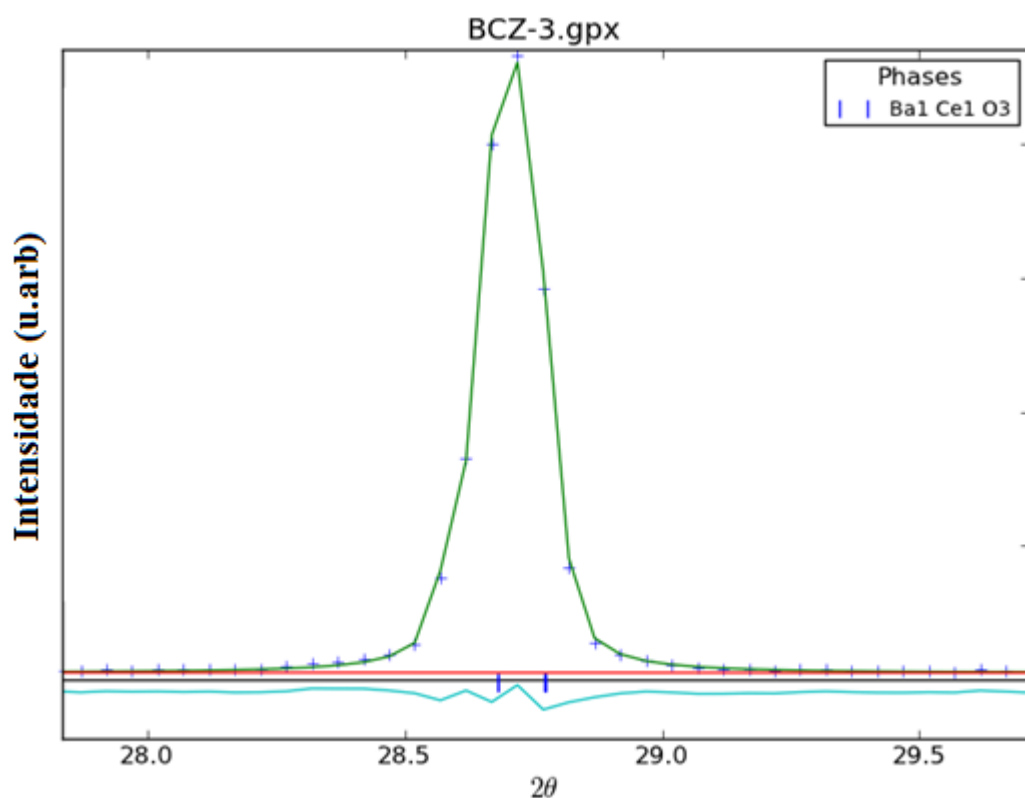


Figura 16- Ampliação de região para visualização do refinamento Rietveld em uma amostra de cerato de bário entre o range de 27,5° até 30°C.

No método Rietveld são necessárias medidas precisas de um modelo inicial próximo do observado, deste modo, quando mais próximo é o modelo teórico, representado pela linha verde, dos dados obtidos, representados pelos pontos azuis, mais eficiente e confiável se torna o refinamento. Geralmente para a análise do método Rietveld, nos softwares atuais, são utilizadas fichas da base ICSD, em geral

com o formato CIF, nestes arquivos tem-se os dados para modelagem do modelo teórico do difratograma da amostra [53].

Os refinamentos podem ser feitos em diversos softwares, o programa utilizado nesta pesquisa foi o GSAX II, este programa tem diversas ferramentas de caracterização. Na Figura 16, tem-se um exemplo de um perfil de linha analisado no GSAS II, onde pode-se observar visualmente que o perfil de linha bate com os dados obtidos.

No refinamento Rietveld de acordo com [54,55] duas variáveis são levadas em consideração, o χ^2 e o w_R , estes dois parâmetros são mandatórios para a análise dos refinamentos, um bom refinamento tem como indicador de valores χ^2 menores ou próximos a 4,00 e o valores residuais devem ser até 16,0%, estes são parâmetros da medida, indicadores de uma boa qualidade do refinamento.

5.6.5 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância em amostras no estado sólido consiste na aplicação de uma tensão variável nas amostras, em geral em forma de 'pellets' e medição da resistência resultante. Essa técnica é muito utilizada no estudo da condutividade dos condutores iônicos. As vantagens de se utilizar essa técnica são a mobilidade quanto aos diferentes tipos de eletrodos que podem ser utilizados e quanto à possibilidade de medir e diferenciar as resistências do interior dos grãos e em seus contornos.

O modelo mais simples do conjunto eletrodo mais amostras ao qual a tensão é aplicada é modelo de forma clássica, como um sistema que contem um capacitor e um resistor em paralelo, vide figura 17 [11].

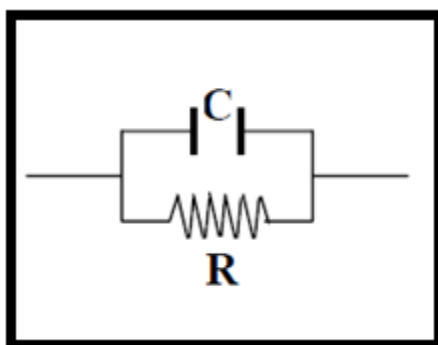


Figura 17- Modelo representativo de um circuito com resistor e capacitor em paralelo [11].

O equipamento utilizado na medição da espectroscopia de impedância das amostras foi o Solartron modelo 1260, vide. Neste equipamento as resistências das amostras são medidas em função da temperatura e da frequência, neste mesmo equipamento podem ser feitas as análises dos diagramas de impedância, gerando assim um valor nominal para a resistência total da amostra.

As amostras foram pintadas com eletrodos de platina e curadas a 700°C durante uma hora e depositadas na estrutura suporte, vide Figura 18, junto com os condutores de platina, esta estrutura é anexada ao forno, onde pode-se medir as variações nas resistências em função da variação de temperatura.



Figura 18- Estrutura do impedancímetro onde as amostras são colocadas junto aos eletrodos de platina.

As medidas para amostras foram feitas variando de 50°C partindo da temperatura ambiente até 800°C. A tensão utilizada foi de 100mV e a faixa de frequência analisada foi de $1,3 \times 10^{-7}$ a 1 Hz.

5.6.5.1 Diagrama de Nyquist

A tensão aplicada pode ser modelada da seguinte forma:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (12)$$

A corrente que transita pelo circuito é dividida em duas componentes, uma que passa pelo capacitor I_c e outra que passa pelo resistor I_R , estas duas componentes são obtidas pelas seguintes equações:

$$I_R = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{R} = \frac{V(t)}{R} \quad (13)$$

$$I_c = C \frac{dV(t)}{dt} = \frac{d(V_0 e^{i\omega t})}{dt} = (i \omega C) V(t) \quad (14)$$

A corrente total do circuito é dada pela soma das duas componentes:

$$I = I_R + I_c = \frac{V(t)}{R} + (i \omega C) V(t) \quad (15)$$

A relação da impedância do circuito é obtida pela relação entre a tensão aplicada e corrente medida, desta forma temos:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V(t)}{\frac{V(t)}{R} + (i \omega C) V(t)} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i \omega C} \quad (16)$$

A impedância pode ser separada em duas componentes uma real Z' e outra imaginária Z'' , podendo desta forma ser representada como um vetor no plano complexo, vide figura 19. Podemos obter estas duas componentes a partir da equação (16):

$$Z = \frac{\frac{1}{R}}{(\frac{1}{R})^2 + (\omega C)^2} - i \frac{\omega C}{(\frac{1}{R})^2 + (\omega C)^2} = Z' - iZ'' \quad (17)$$

O componente resistivo será representado pela componente no eixo real Z' e a componente capacitiva que será representada no eixo imaginário Z'' [26].

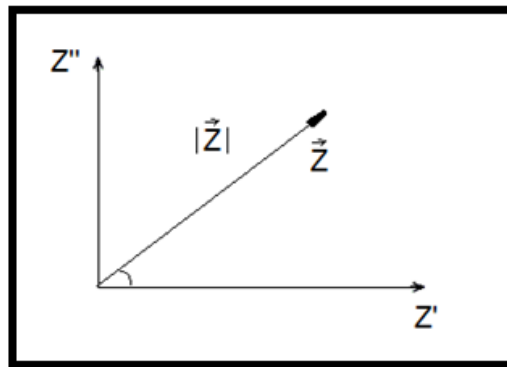


Figura 19- Representação do vetor de impedância no plano complexo [26].

O diagrama de impedância Z' vs Z'' , conhecido como curva de Nyquist, para cerâmicas policristalinas condutoras em função de ω é composto, geralmente, por três semicírculos partindo da origem. O semicírculo de maior frequência representa a resistência do componente intragranular, estando representado na Figura 20, com frequência ω_g , o semicírculo de frequência intermediária representa a resistência intergranular, ou seja, a resistência advinda dos contornos de grão tendo como frequência de referencia o monograma ω_{cg} e por fim o ultimo semicírculo representa a polarização do eletrodo ω_{el} .

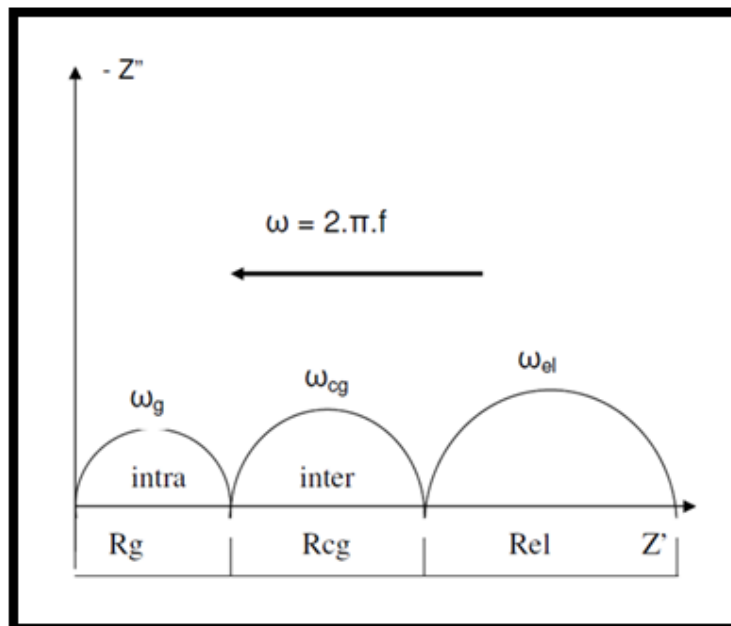


Figura 20- Representação do diagrama de Nyquist, R_g é a resistência do grão , R_{cg} é a resistência do contorno de grão e R_{el} é a resistência do eletrodo, ω é a frequência angular e a seta indica em que sentido ocorre o aumento da frequência [26].

Na curva de Nyquist o primeiro semicírculo, o que representa a componente intragranular, tem seu raio igual $R/2$. Para este circuito a constante de tempo definida da seguinte forma:

$$\tau = RC = \frac{1}{\omega_0} \quad (18)$$

De maneira análoga ω_0 é definida como a frequência de relaxação da amostra. Substituindo ω_0 na equação (18) por, $\omega = \omega_0$, tem-se como resultado, $Z' = R/2$ e $Z'' = R/2$, sendo esta característica da frequência do pico do primeiro semicírculo, vide figura 21 [26].

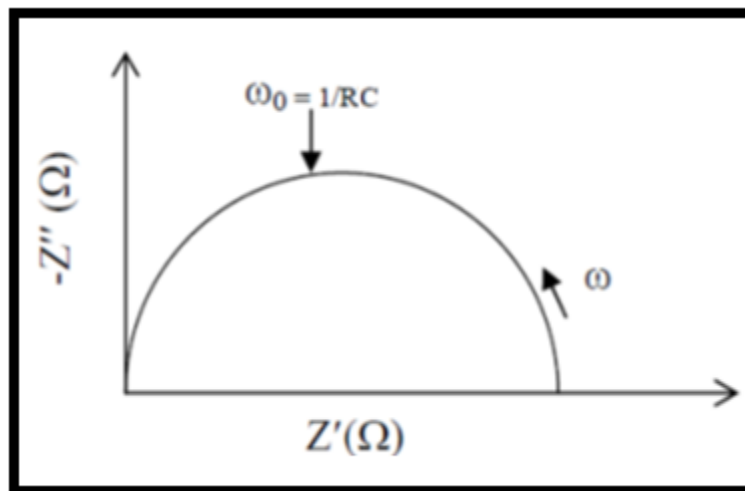


Figura 21- Representação do primeiro semicírculo do diagrama de impedância, que referencia a resistência interna do grão [26].

Com os valores das resistências e com as dimensões das amostras, em geral em forma de pastilhas cilíndricas, é possível mensurar a resistividade elétrica:

$$R = \rho \left(\frac{L}{S} \right) \quad (19)$$

onde

R : resistência;

ρ : resistividade elétrica;

L : espessura da amostra;

S : área seccional;

A figura 22 tem-se a representação do corpo de prova das amostras e suas variáveis, mensuráveis, como espessura e área seccional.

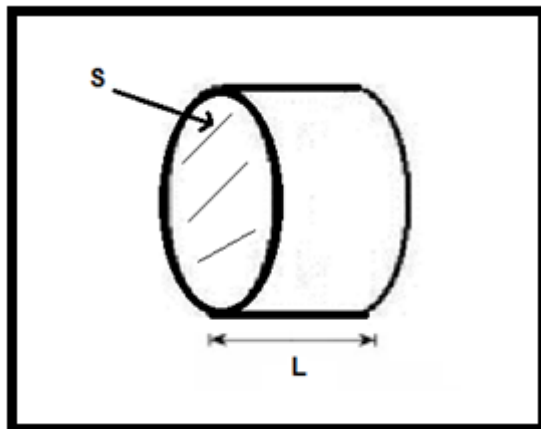


Figura 22- Representação do corpo de prova cilíndrico, “Pellet” e como suas variáveis foram calculadas.

A técnica da espectroscopia de impedância mede a variação da resistência da amostra em função da temperatura e da frequência da tensão aplicada à amostra. A vantagem de usar esta técnica é a possibilidade de relacionar as microestruturas com os componentes da resistividade total do eletrólito, tal fato ocorre por que algumas estruturas possuem frequências de relaxamento distintas, sendo estas utilizadas como modelos na análise do espectrograma [26].

Quando as frequências dos semicírculos intragranular e intergranular são muito próximas, ou seja $\omega_g \simeq \omega_{cg}$, ocorre a sobreposição de arcos, nestes caso é necessário uma solução numérica para a análise dos diagramas, nesta pesquisa o programa utilizado para a análise foi o *zplot*.

5.6.5.2 Curva de Arrhenius para condutividade

A resistividade elétrica de um eletrólito é bem descrita por uma função de Arrhenius [11].

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{kT}} = \frac{1}{\sigma} \quad (20)$$

onde

ρ : resistividade elétrica;
 ρ_0 : resistividade elétrica a temperatura ambiente;
E : energia de ativação aparente do processo;
K : constante de Boltzmann;
T : temperatura absoluta.
 σ : condutividade elétrica

O gráfico do logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ é muito utilizado por autores para a análise de diversas amostras, vide Figura 25.

Esta representação é muito utilizada para a descrição das características elétricas dos materiais próton condutores, sendo a condutividade das amostras analisadas em escala logaritma para melhor estimar um comportamento da condutividade em função da temperatura.

A condutividade das amostras é obtida através das medidas de impedância, nesta análise pode-se mensurar a resistência do material e por fim obter-se a condutividade associada, da equação (20).

6- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados da caracterização das amostras de cerato de bário, zirconato de bário e as amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos Gadolínio, Zircônio e Érbio.

6.1 Amostras de Cerato de Bário e Zirconato de Bário

6.1.1 Amostras de Cerato de Bário

A análise dos difratogramas de raios X das amostras (BC) foi realizada através da comparação com os dados obtidos na ficha ICSD-165826 [53], ficha padrão do cerato de bário, como pode ser visto na Figura 23. Na análise dos difratogramas observou-se que os picos de difração das amostras (BC), encontram-se em posições similares com o conjunto de picos característicos do cerato de bário, indicando que a fase almejada foi obtida, podendo destacar a presença residual de óxido de bário nas amostras BC, como pode ser visto nos difratogramas da Figura 23.

A ficha padrão ICSD-165826, é uma base de dados confiável, selecionada no banco de dados ICSD [53], esta ficha será a referencia em todas as amostras de cerato de bário nesta pesquisa, bem como nas amostras de cerato de bário dopadas.

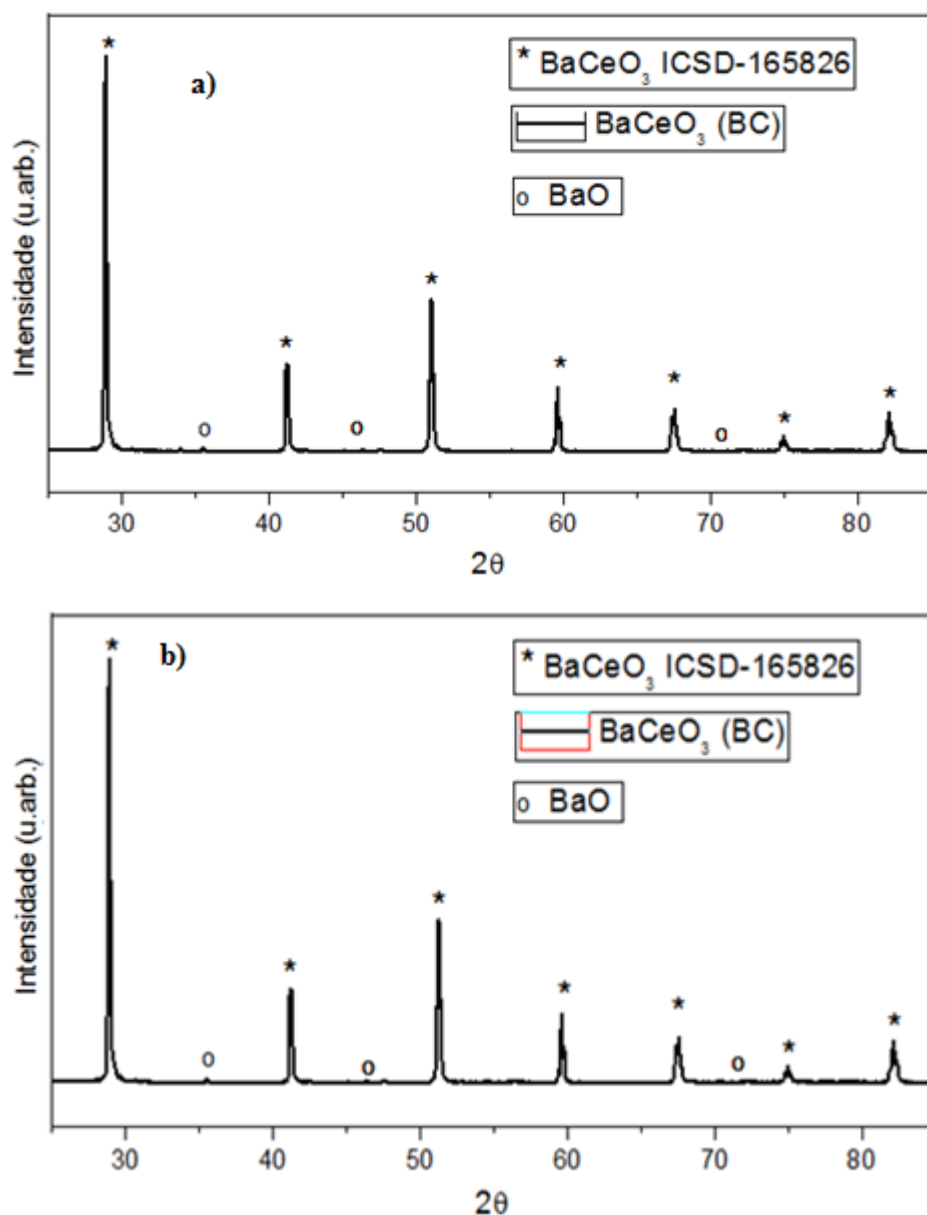


Figura 23- Difrátogramas das amostras (BC) a) moída e b) não moída.

Observou-se em todas as amostras a presença residual de BaO, na superfície das pastilhas, a compactação das amostras e a forma como foram armazenadas reduziram a interação das pastilhas com o ar atmosférico, impedindo a formação do BaCO₃, o que foi constatado com o refinamento Rietveld das amostras, onde não foi

encontrada a presença da fase BaCO_3 . De forma análoga, não foi encontrado a presença de Ba(OH)_2 na superfície das amostras, vide figura 24.

Na tabela 7, foram listados os parâmetros de rede das amostras BC e da ficha padrão ICSD, bem como suas respectivas densidades e porcentagens de densidade teórica obtidas em relação à densidade da amostra padrão de BaCeO_3 .

O cerato de bário a temperatura ambiente tem sua rede cristalina na forma ortorrômbica, como pode ser observado em [18], deste modo na tabela 7, pode-se observar os parâmetros de rede a, b e c.

As densidades das amostras foram calculadas pelo método de Arquimedes e seus resultados foram comparados com a densidade da ficha padrão ICSD-165826 do cerato de bário.

Tabela 7- Parâmetros da ICSD-165826, das amostras BC moídas e não moídas.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Densidade (g/cm ³)	% Densidade Teórica
BaCeO_3 (ICSD- 165826)	6,217	8,781	6,236	6,351	
BC	6,199(3)	8,808(3)	6,236(3)	3,762(3)	59,82(3)
BC(Moída)	6,188(3)	8,837(3)	6,209(3)	3,872(3)	61,65(3)

Com estes resultados, pode-se afirmar que 59% da densidade teórica foi obtida, na amostra não moída, indicando a necessidade de implementação de métodos de moagem que resultassem em corpos de prova mais densos. O aumento da porcentagem de densidade teórica em relação às amostras moída e a não moída foi irrelevante, sendo assim, o processo de moagem, em um primeiro momento, mostrou-se ineficiente como parte do processo de obtenção de amostras densas, indicando a necessidade de processos de moagem mais intensos.

Nos dados obtidos no refinamento temos os parâmetros de rede $a=6,217 \text{ \AA}$; $b=8,781 \text{ \AA}$; $c=6,236 \text{ \AA}$ e os ângulos da célula $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Os valores dos indicadores foram $\chi^2=2,51$ e $w_R=8,23\%$, o que indica um refinamento de qualidade, como pode ser observado na Figura 24.

Na amostra (BC-moída), refinada com o método rietveld, foi constatado a presença óxido de bário, como visto anteriormente no difratograma da Figura 24,

neste refinamento constatou-se que a presença residual da fase de óxido de bário na estrutura cristalina. A fração da fase de cerato de bário encontrada na amostra (BC-moída) foi de 94,28 %, sendo o excedente composto por óxido de bário.

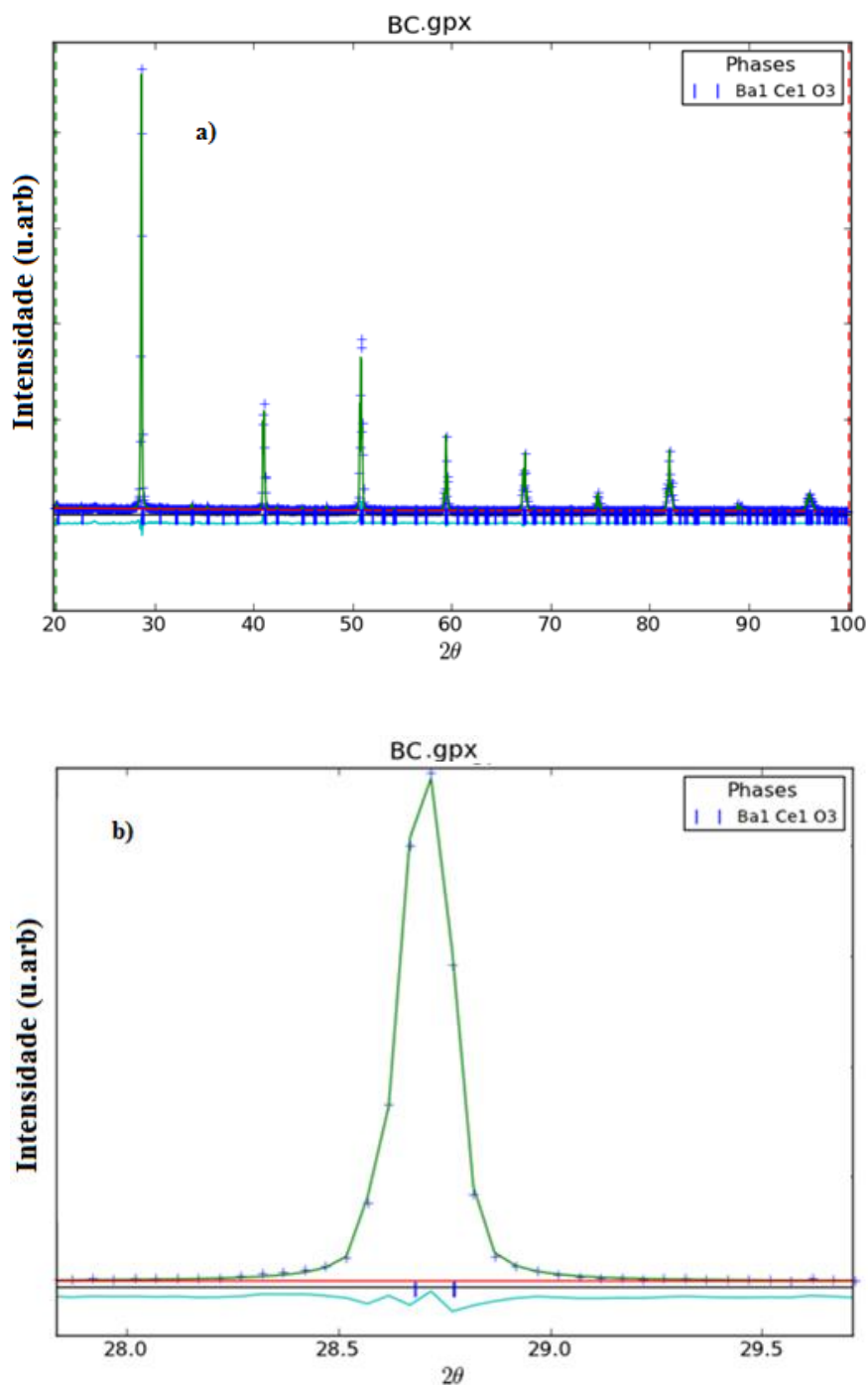


Figura 24- Difratoograma da amostra BC-moída refinada pelo método Rietveld o traço verde representa o modelo teórico utilizado na modelagem e os pontos em azul são os dados obtidos no difratograma a) Refinamento de 20 a 100° (2θ) b) Ampliação de região para visualização do Refinamento Rietveld das amostra BC.

6.1.2 Amostra de Zirconato de Bário

A análise dos difratogramas de raios X das amostras (BZ) foi realizada através da comparação com os dados do ICSD-154056 [53], como pode ser visto na Figura 25. Nos difratogramas das amostras observou-se que o padrão de picos de difração das amostras (BZ), encontram-se em posições similares em relação aos picos característicos do zirconato de bário, obtidos na ficha ICSD-154056, indicando assim que a fase desejada foi obtida.

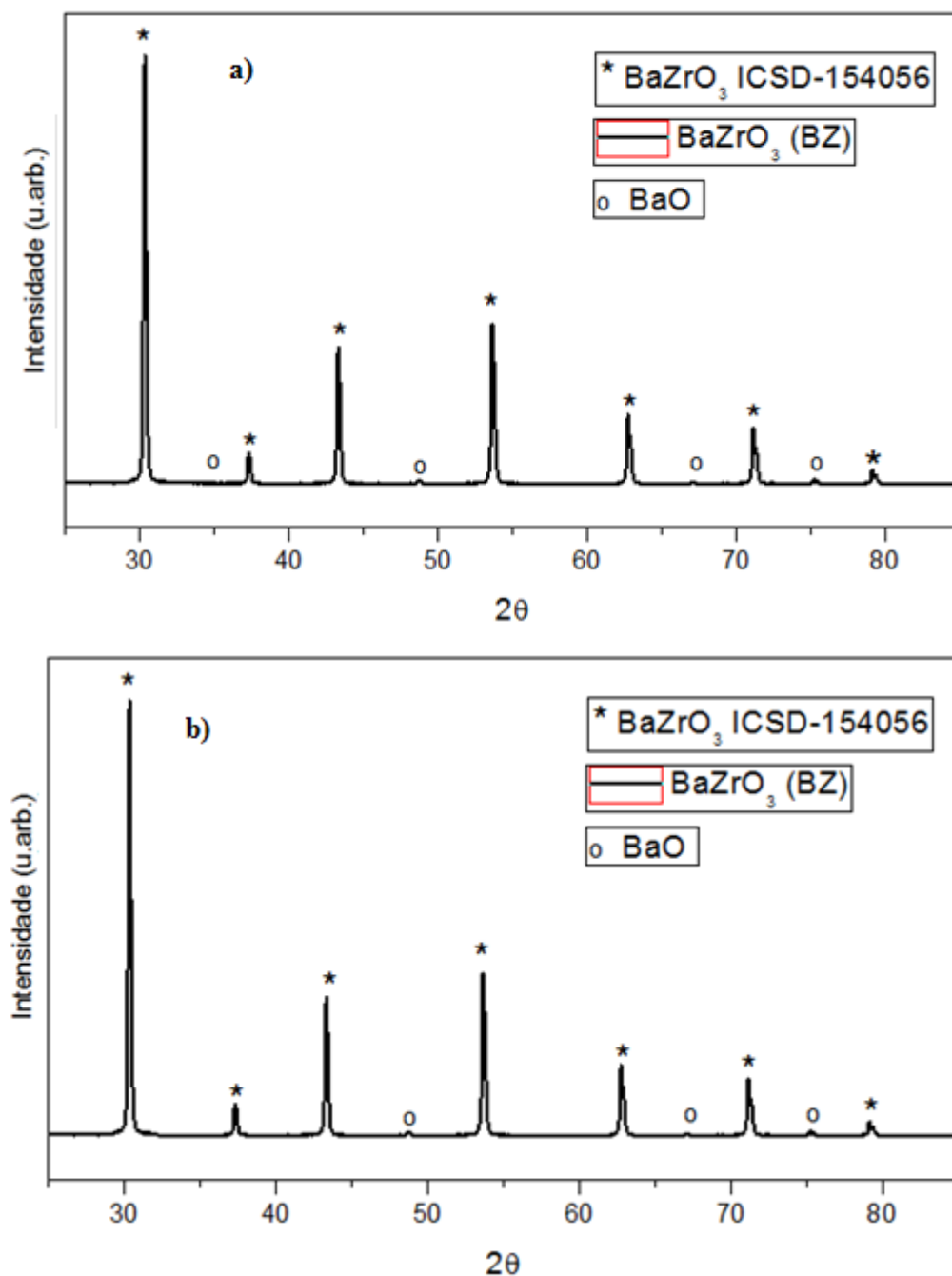


Figura 25- Difratogramas das amostras (BZ) a) moída e b) não moída.

O óxido de bário nas amostras de zirconato de bário é advindo de um pequeno desbalanceamento na estequiometria dos pós-precursores, uma vez que a cada processo entre secagem, separação dos meios de moagem das amostras e remoção das amostras dentro das navículas implica em perdas do pós-precursores, o que ocasiona o desbalanceamento na estequiometria, indicando que o óxido de bário não reagiu completamente.

As amostras (BZ) possuem a estrutura cristalina do tipo cubica, tendo seus parâmetros de rede, suas densidades e porcentagens de densidades teóricas descritos na tabela 8.

A ficha padrão ICSD-1556618, é uma base de dados confiável, selecionada no banco de dados ICSD [53], esta ficha foi utilizada para a análise das amostras de zirconato de bário.

Tabela 8- Parâmetros da ficha padrão ICSD-155618 e das amostras BZ.

	a(Å)	Densidade (g/cm ³)	% Densidade Teórica
BaZrO ₃ (ICSD -155618)	4,181	6,25	
BZ	4,166(3)	3,521(3)	56,11(3)
BZ (Moída)	4,152(3)	3,991(3)	63,63(3)

Com este resultado, pode-se afirmar que 56% da densidade teórica foi obtida na amostra (BZ) não moída, sendo este um resultado já esperado devido ao fato da amostra não ter passado por nenhum processo de moagem e 63% da densidade teórica foi obtida para a amostra de BZ-moída.

O modo como a amostra (BZ) foi moída difere do modo como as amostras (BC) foram moídas, no meio do processo a ineficiência da forma como a moagem era feita foi constatada, deste modo, o método foi modificado, como visto no capítulo materiais e métodos, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de moagem, obtendo-se desta forma um material mais compacto, porém ainda distinto do descrito na literatura, com uma densificação em torno de 80% [11,30].

Devido às baixas densidades obtidas nas amostras de cerato de bário e zirconato de bário decidiu-se aumentar o número de moagens nas amostras

dopadas do cerato de bário, a fim de aperfeiçoar a distribuição de tamanhos de partícula e obtenção de materiais mais densos.

6.2 Amostras de cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos gadolínio, zircônio e érbio

As substituições iônicas foram feitas nas frações 3, 5, 7 e 10%, e os substituintes iônicos utilizados gadolínio, zircônio e o érbio.

Nesta etapa os difratogramas de raios X dos tratamentos térmicos das amostras foram agrupados, a fim de observar a formação da fase durante os tratamentos térmicos, em seguida, os difratogramas e os parâmetros de rede das amostras sinterizadas foram analisados em função das substituições iônicas.

Os íons utilizados como dopantes, em tese, devem ocupar as posições dos sítios B, da estrutura do tipo perovskita ABO_3 , o índice de coordenação da estrutura ao redor dos sítios B é igual 6, o cátion B ocupa a posição central do octaedro, sendo os vértices ocupados por cátions O^{2-} , vide Figura 1. O índice de coordenação, como descrito no capítulo anterior, é uma relação direta entre os raios iônicos dos íons da estrutura cristalina. O índice de coordenação 6 corresponde à estrutura octaédrica com um cátion central. Para que a forma estrutural dos cátions se mantenha na configuração proposta ou uma configuração muito próxima da ideal, a razão entre os íons que compõem a estrutura devem estar entre uma determinada faixa. Para o índice de coordenação 6, temos que a razão entre os íons deve ser maior ou igual a 0,414 e menor que 0,732 [56,18,22].

Para os substituintes iônicos utilizados como íons dopantes, temos as seguintes razões entre os raios iônicos dos substituintes e o raio iônico dos íons de oxigênio na tabela 9.

Tabela 9- Relação entre os raios iônicos dos cátions B e os íons de O^{2-} [57].

	(Å)	$R_B/R_{(O-2)}$
$R(Ce^{+4})=$	0,970	0,693
$R(Gd^{+3})=$	0,938	0,67
$R(Zr^{+4})=$	0,840	0,600
$R(Er^{+3})=$	0,881	0,629
$R(O^{2-}) =$	1,40	

Desta forma tem-se que todos os substituintes iônicos escolhidos mantem a estrutura octaédrica BO_6 , sendo, portanto, possíveis substituintes iônicos na estrutura do tipo perovskita ABO_3 .

O fator de Goldschmidt das estruturas do tipo ABO_3 mantem uma relação com o tipo de estrutura, desta forma, para um fator de Goldschmidt igual a 1 (um), a estrutura correspondente encontrada é a cubica, como por exemplo a estrutura do zirconato de bário, um material quimicamente estável. Desta forma tem-se uma relação entre a estrutura estável e o fator de Goldschmidt. Para a estrutura do cerato de bário, estrutura quimicamente instável, o fator de Goldschmidt pode ser relacionado à sua instabilidade química. O fator de Goldschmidt do cerato de bário é igual a 0,8175, definindo por tanto uma relação entre estes dois resultados, vide Figura 26.

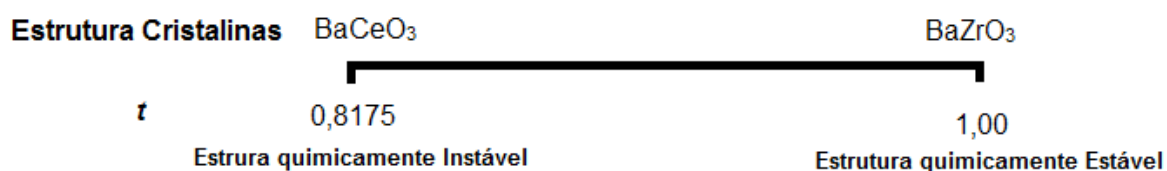


Figura 26- Representação da relação entre a estabilidade das estruturas e o fator de Goldschmidt.

Para as estruturas do cerato de bário dopadas o fator de Goldschmidt foi obtido da seguinte forma:

$$t = t_{\text{BaCeO}_3}(1-x) + t_{\text{dopante}}x \quad (21)$$

onde x é igual à porcentagem de dopante na estrutura analisada.

As relações de Goldschmidt das amostras de cerato de bário dopadas são exibidos na tabela 10.

Tabela 10- Tabela do fator de Goldschmidt das amostras do cerato de bário dopadas com os substituintes iônicos gadolínio, zircônio e érbio.

Amostras	Fator de Goldschmidt das estruturas
BC	0,8175
BCG-3	0,8178
BCG-5	0,8181
BCG-7	0,8183
BCG-10	0,8186
BCZ-3	0,8189
BCZ-5	0,8199
BCZ-7	0,8208
BCZ-10	0,8222
BCE-3	0,8185
BCE-5	0,8191
BCE-7	0,8197
BCE-10	0,8207

Em vista dos dados apresentados na tabela 10, pode-se concluir que para as amostras de cerato de bário dopadas com zircônio e érbio o fator de Goldschmidt aumentou, o que caracteriza-se em relação à figura 26, um aumento da estabilidade química. Para as amostras de zircônio, este aumento da estabilidade química é esperado, uma vez que o zirconato de bário é utilizado como referência na escalada figura 26, portanto, como observado na literatura [35-40], teoricamente tem-se um aumento da estabilidade química, com o aumento da presença de zircônio na amostra.

Nas amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, não se observou uma grande variação do fator de Goldschmidt, isto ocorre provavelmente por que o gadolínio entra em solução de estado sólido para perovskitas que contenham cério em sua estrutura química [30,31].

6.2.1 Amostras com o substituinte iônico Gadolínio (Gd).

Na análise dos difratogramas dos tratamentos térmicos das amostras (BCG), figuras 27 e 28, pode-se notar que não houve formação da fase para o primeiro

tratamento térmico a 1200°C em nenhuma das amostras, havendo fases secundárias notáveis de óxido de cério, óxido de bário e carbonato de bário. No segundo tratamento térmico, uma calcinação a 1200°C por 10 horas, obteve-se a fase desejada em todas as amostras, como previsto na literatura [31] podendo observar-se a presença das fases carbonato de bário e óxido de bário. No terceiro tratamento térmico, uma calcinação a 1400°C por 10 horas, observou-se a fase desejada foi obtida.

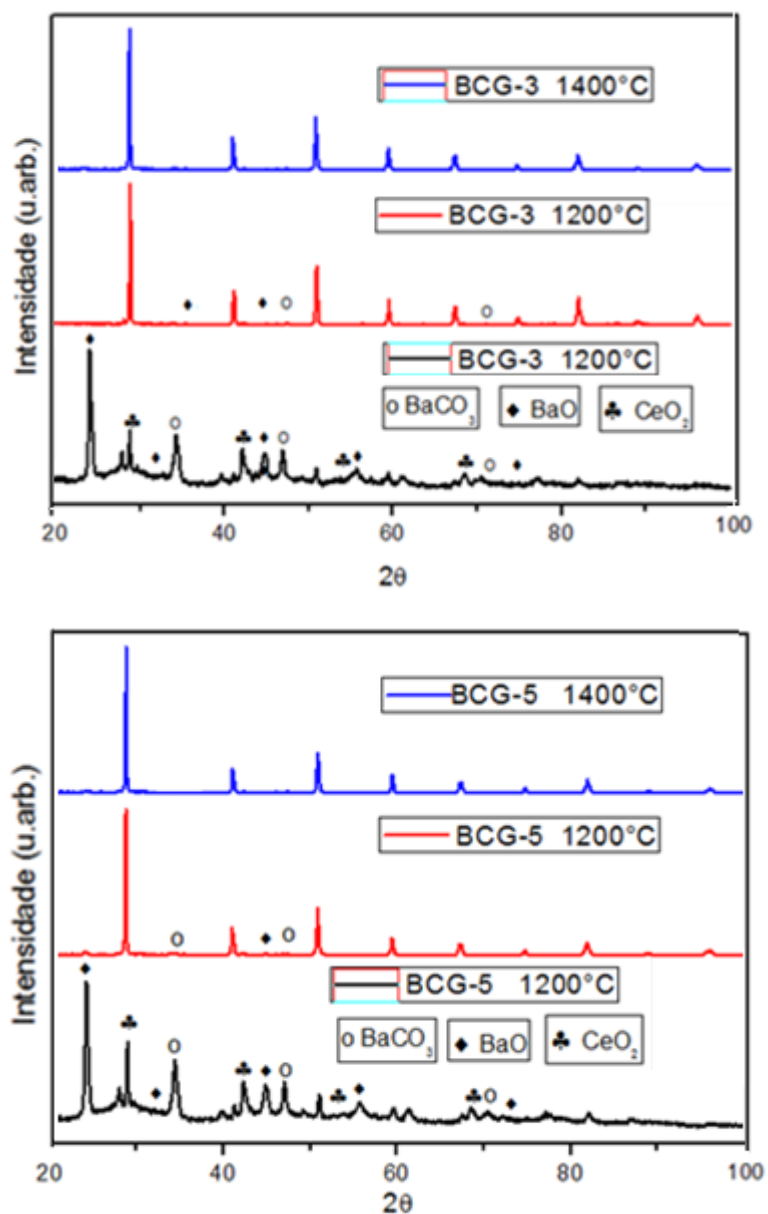


Figura 27- Difratomogramas dos tratamentos térmicos, calcinações, das amostras BCG-3 e BCG-5 a 1200° e 1400°C.

Os difratogramas das amostras BCG-7 e BCG-10 se encontram na figura 28.

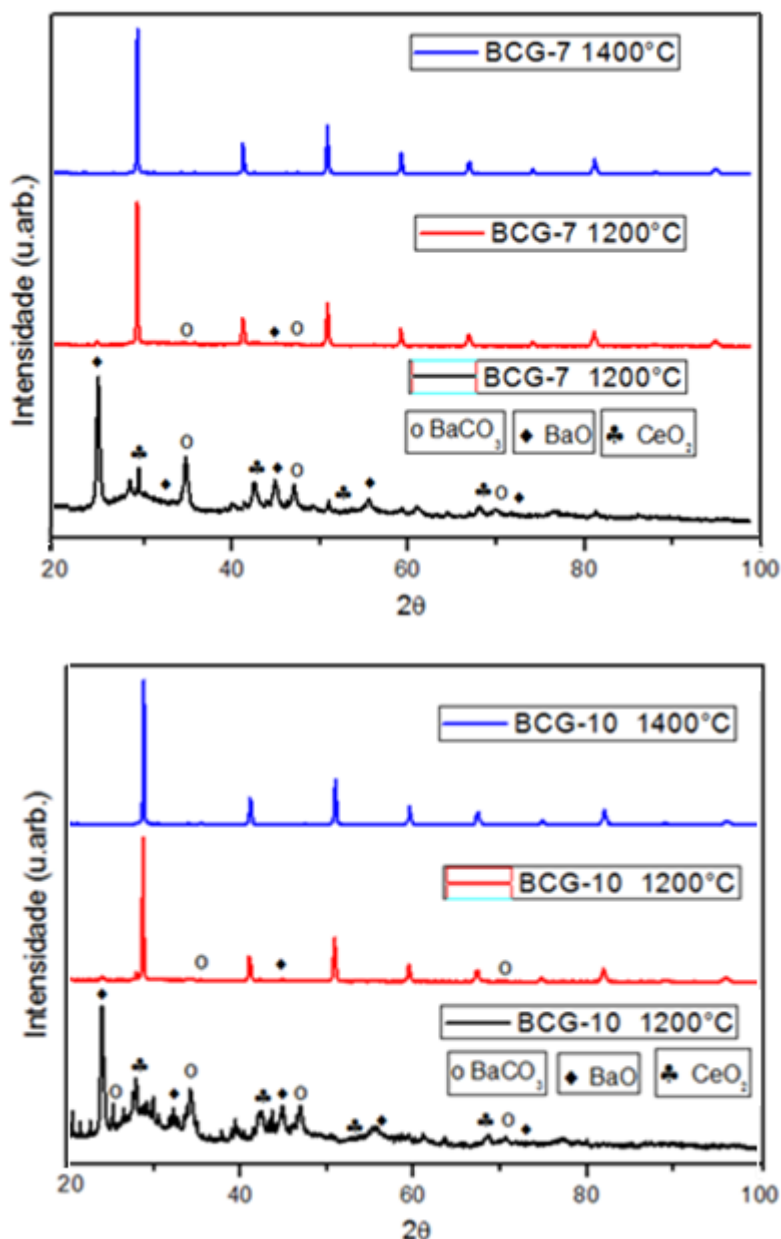


Figura 28- Difratogramas dos tratamentos térmicos, calcinações, das amostras BCG-7 e BCG-10 a 1200° e 1400°C.

Os parâmetros de rede, densidades das amostras (BCG) e as porcentagens de densidades teóricas são listados na tabela 11, bem como os dados da ficha padrão do cerato de bário ICSD-155618. Na tabela 11 pode-se verificar que os parâmetros de rede das amostras (BCG) não variam de maneira significativa em relação à porcentagem de substituinte iônico, isso se deve ao fato do gadolínio ter se incorporado a rede, não gerando deste modo grandes distorções na estrutura cristalina. O raio iônico do gadolínio é muito próximo ao raio iônico do cério, este fato

torna o substituinte gadolínio, atrativo para a incorporação na estrutura do cerato de bário, uma vez que não gera grandes deformações na estrutura contendo cério, podendo ser um dos substituintes iônicos que retarde o efeito da formação do carbonato de bário [31].

No refinamento Rietveld da amostra BCG-7, os seguintes parâmetros foram obtidos foram $R_{wp} = 9,82 \%$ e $\chi^2 = 4,02$.

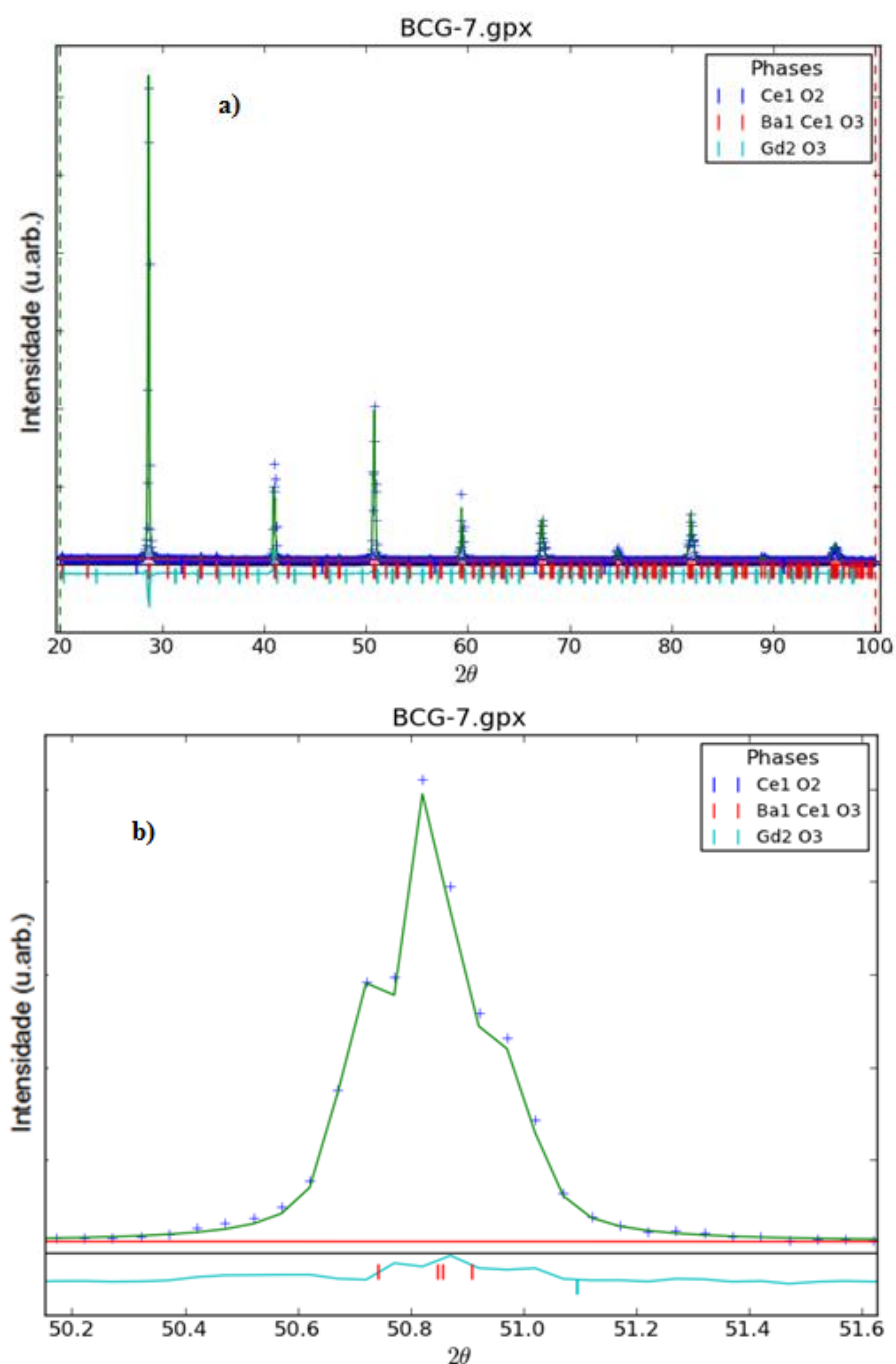


Figura 29- Difratoograma da amostra BCG-7, a) Refinamento de 20 a 100° em (2θ) b) Ampliação de região para visualização do refinamento.

O refinamento obtido descreve de forma satisfatória as fases encontradas na amostra BCG-7, bem como a compatibilidade do difratograma refinado com o perfil de linha obtido, vide Figura 29 b.

Nos difratogramas das amostras (BCG), sinterizadas, pode-se observar que não houve deslocamento entre os picos das amostras e os picos característicos da ficha padrão do cerato de bário, vide Figura 30, deste modo, tem-se que o gadolínio entrou em fase sólida com a matriz cerato de bário para concentrações de até 10%.

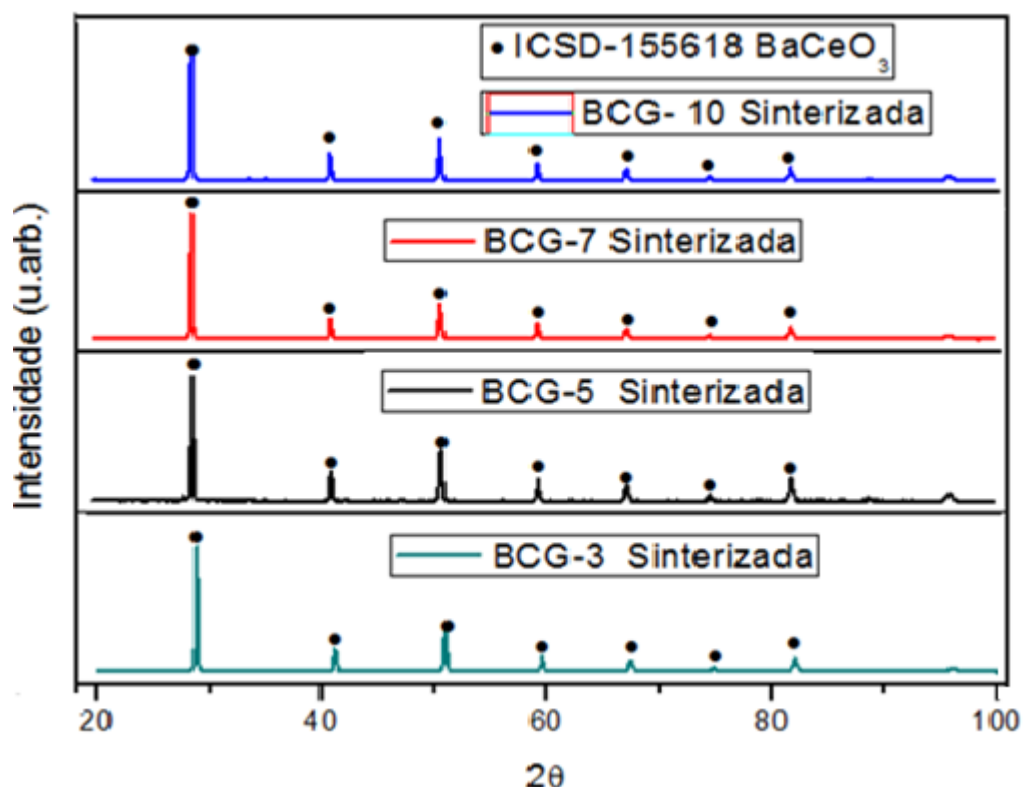


Figura 30 - Difratogramas das amostras BCG e ficha ICSD-155618 BaCeO₃.

Nas amostras BCG sinterizadas, tem-se a presença residual de óxido de bário, vide figura 31, isso ocorre por que durante as etapas de produção de todas as amostras no estado sólido, ocorrem perdas associadas ao processo de remoção dos meios de moagem, secagem, remoção das amostras do béquer e remoção das amostras da navícula após as calcinações, todas essas etapas, indiferente do modo cauteloso que sejam executadas, estão passíveis de perdas no conjunto de pós-precursores, deste modo, justifica-se a presença de óxido de bário em todas as amostras, prevendo esse desbalanceamento inevitável, quando utilizado a rota de obtenção no estado sólido, como observado na literatura [2,16].

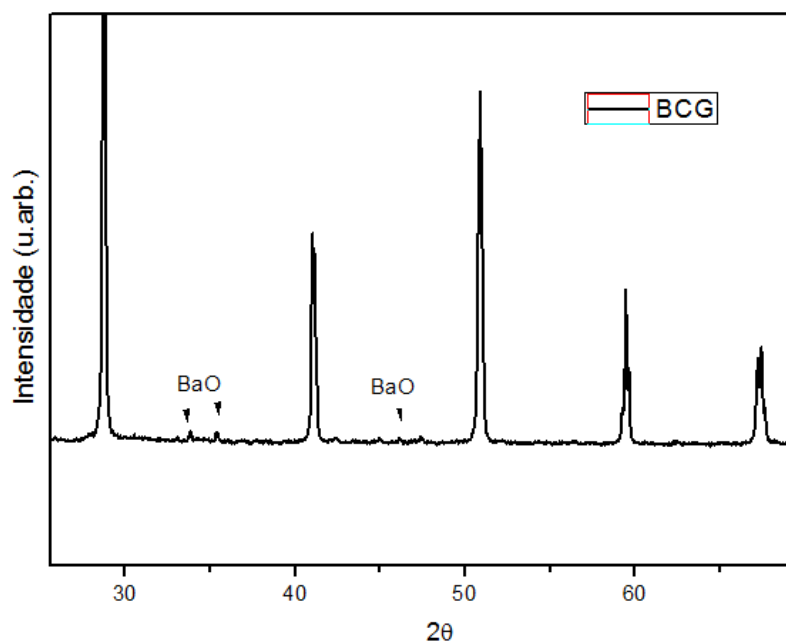


Figura 31- Localização da fase de óxido de bário nos difratogramas das estruturas de cerato de bário dopadas com gadolínio.

As amostras BCG foram analisadas pelo método do refinamento Rietveld, utilizando o programa GSAS II, deste modo foram utilizadas as fichas ICSD-181377, referente ao óxido de gadolínio, ICSD-180843 referente ao óxido de érbio, ICSD-180398 ficha do óxido de bário, estas foram utilizadas para a análise das amostras, sendo encontrados suas fases de maneira quantitativa tendo seus parâmetros de rede refinados e definidos na tabela 11.

Tabela 11- Parâmetros da ICSD-155618 e das amostras (BCG) calculados pelo refinamento Rietveld.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm³)	% Densidade Teórica
ICSD-155618	6.217	8.78	6.23	6.353	
BCG-3	6.214(3)	8.774(3)	6.234(3)	4.612(3)	72,12(3)
BCG-5	6.212(3)	8.775(3)	6.239(3)	4.121(3)	73,76(3)
BCG-7	6.219(3)	8.781(3)	6.241(3)	4.612(3)	74,31(3)
BCG-10	6.217(3)	8.786(3)	6.245(3)	4.533(3)	71,78(3)

A variação dos parâmetros **a**, **b** e **c** da rede cristalina das amostras (BCG) em relação à porcentagem de variação do substituinte iônico é exibida na figura 32, donde, o referencial adotado para os parâmetros de rede da amostra isenta de dopantes, ou seja, para a amostra com 0% de substituinte iônico, foi à amostra da ficha padrão do ICSD-155618 do cerato de bário. Na figura 32, pode-se observar que não houve grandes variações dos parâmetros de rede das amostras dopadas, em função do aumento da porcentagem de substituinte iônico, o que ressalta o fato do dopante gadolínio ter entrado em solução de estado sólido na matriz de cerato de bário para proporções de até 10%.

As amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, produzidas pela rota térmica descrita no fluxograma da figura 12, apresentaram a densidade teórica variando de 72 a 74 %, em relação à densidade encontra na ficha padrão do cerato de bário. Na literatura [30,31], observou-se que para perovskitas a base de cerato de bário dopadas com ítrio, samário, gadolínio e zircônio, sinterizadas a uma temperatura de 1400°C, possuíam porcentagens de densidades teóricas similares aos resultados obtidos nesta pesquisa, para a temperatura de 1400°C. Nos mesmos trabalhos, para temperaturas de até 1750°C com tratamentos térmicos de 10 horas, as densidades observadas foram de até 95%.

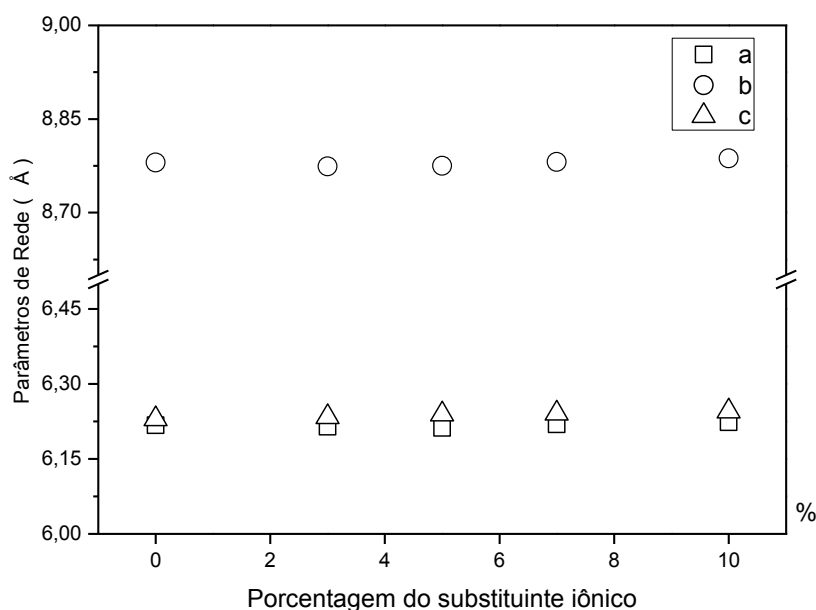


Figura 32- Parâmetros de rede das amostras (BCG) em função da porcentagem de substituinte iônico.

Na análise do refinamento rietveld das amostras (BCG) não observou-se à presença da fase de óxido de gadolínio (Gd_2O_3) em nenhuma das amostras sinterizadas, sendo estes um indicativo de que o substituinte iônico gadolínio entrou em solução solida na matriz de cerato de bário. Nos refinamentos feitos nas amostras (BCG), pode-se observar apenas a presença residual de óxido de bário em todas as amostras finais de cerato de bário dopadas com gadolínio, sempre em pequenas quantidades.

6.2.1.1 Espectroscopia de Impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio.

Neste item serão apresentados e brevemente discutidos os resultados das medidas da condutividade elétrica para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio para a faixa de temperatura, ambiente 25°C até 800°C em atmosfera de ar.

Os números localizados nos diagramas correspondem aos logaritmos das frequências de relaxação em Hz, esses servem para mensurar qual a natureza resistiva do semicírculo, portanto para frequência maiores que 10²Hz, tem-se o

semicírculo que corresponde a região do interior do grão e as frequências menores que 10^2 Hz correspondem a região do contorno de grão.

A figura 33 mostra os diagramas de impedância obtidos para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-3 e BCG-5 na temperatura de 600°C. Os diagramas das amostras BCG-3 e BCG-5 apresentam pelo menos quatro semicírculos, sendo estes não bem definidos, estes semicírculos estão relacionados com o grão, contornos de grão, poros e prováveis micro-trincas e talvez a formação de uma fase secundária.

Os diagramas das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio nas proporções 7 e 10%, figura 34, não apresentaram nenhum semicírculo bem definido, desta forma tem-se que o processo de condução, se dá de maneira intragranular e intergranular.

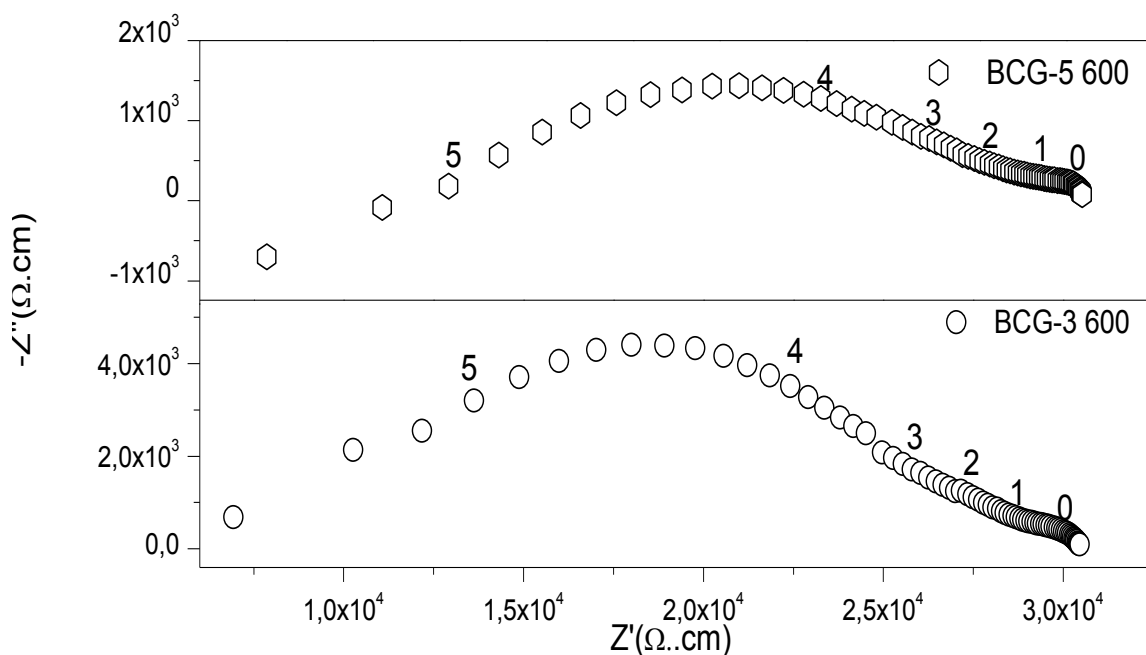


Figura 33- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-3 e BCG-5 a temperatura de 600°C.

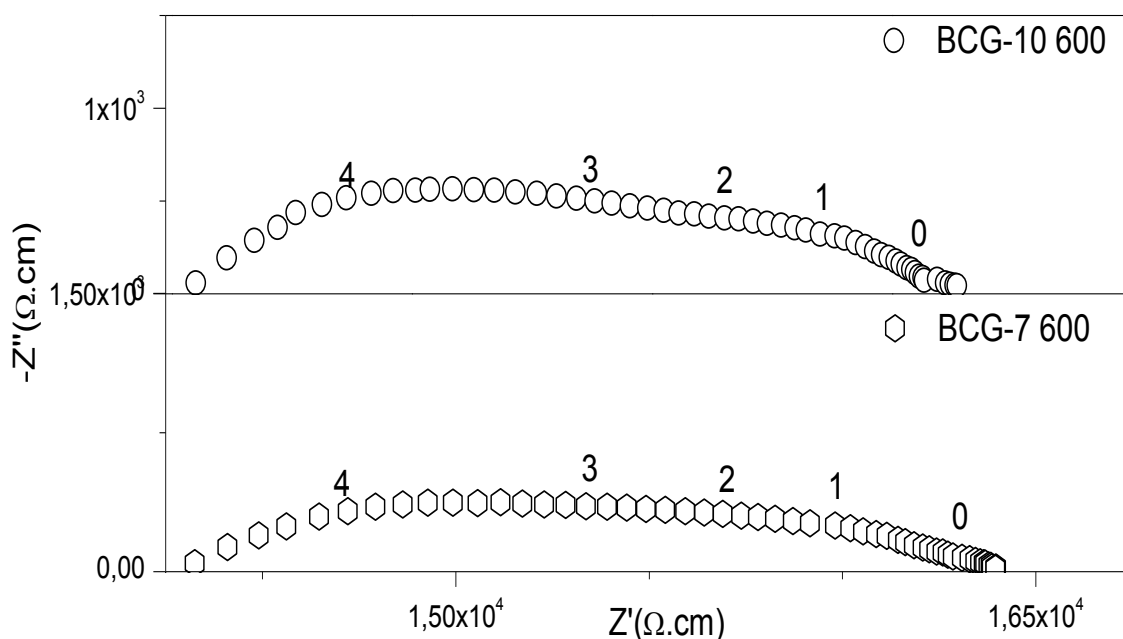


Figura 34- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-7 e BCG-10 a temperatura de 600°C.

Na figura 35, diagrama de impedância das amostras de cerato de bário a 800°C, observa-se que para as amostras BCG-3 e BCG-5 houve um aumento na resistividade em relação aos contornos de grão desta forma pode-se observar na figura 35 que a resistência intergranular, diâmetros dos semicírculos localizado na região de menor frequência, para temperatura de 800°C, é expressivo em relação aos diagramas das amostras BCG-3 e BCG-5 a 600°C.

Para as amostras BCG-7 e BCG-10, análise semelhante à feita anteriormente a temperaturas de 600°C, onde novamente não se pode mensurar a influência intergranular e intragranular nos processos de condução iônica.

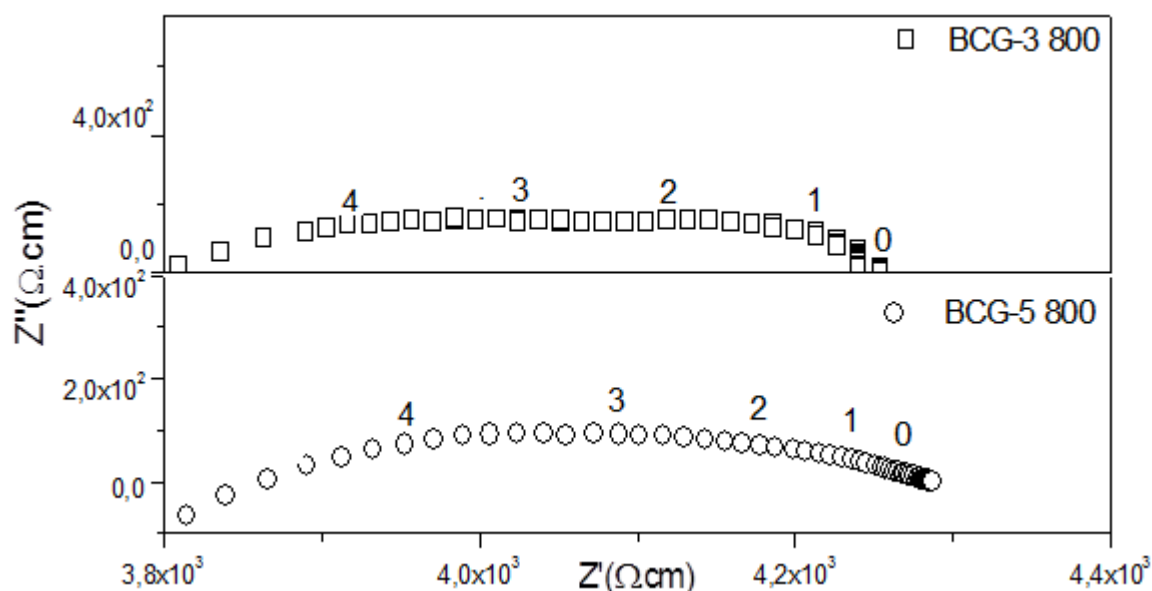


Figura 35- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-3 e BCG-5 a temperatura de 800°C.

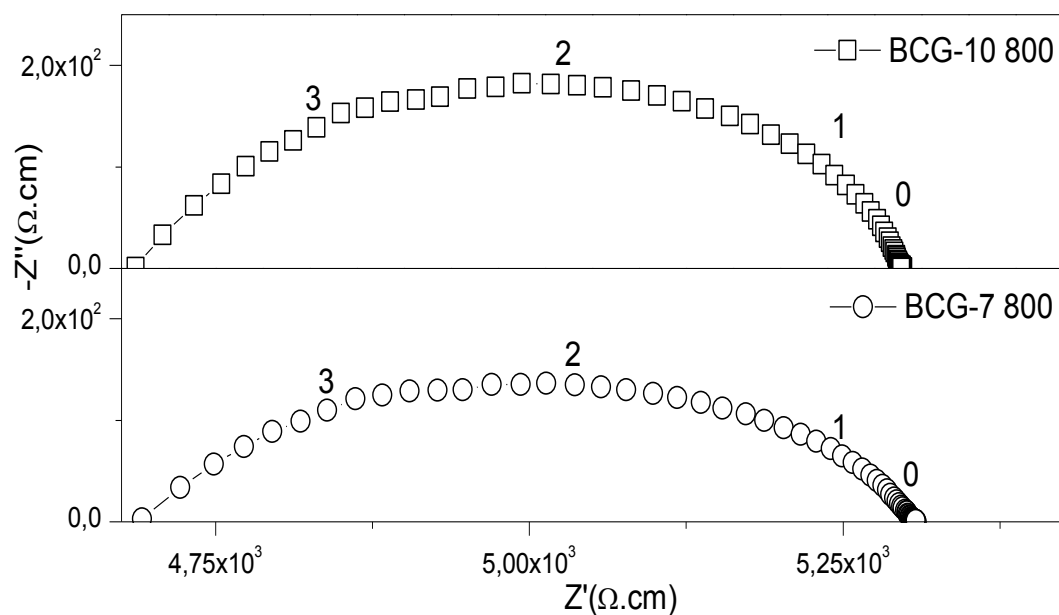


Figura 36- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio BCG-7 e BCG-10 a temperatura de 800°C.

Na Figura 37 é exibido o gráfico da condutividade das amostras BCG em função do inverso da temperatura, para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio nas proporções 3,5,7,10% e amostra de cerato de bário preparada sem dopantes, tendo sua condutividade analisada em atmosferas de ar.

A amostra BCG-3 apresenta maiores valores de condutividade, para temperaturas acima de 500°C, em relação às outras amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, sendo estes valores de condutividade da amostra BCG-3 muito próximos da amostra de cerato de bário sem dopante, vide figura 37.

O comportamento do traço dos gráficos das amostras BCG ocorre por que o dopante gadolínio entrou em solução sólida na amostra não alterando a estrutura cristalina de maneira significativa, para concentração de dopante de até 10%, como visto na literatura [23].

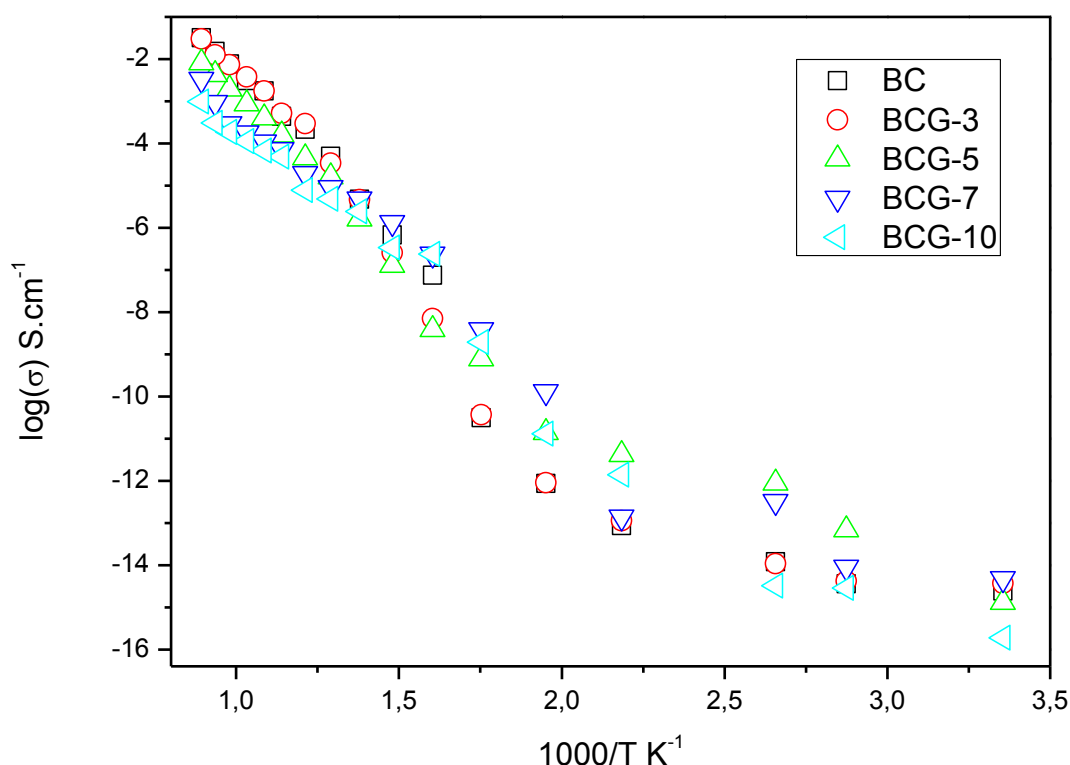


Figura 37- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as mostras de cerato de bário dopadas com gadolínio (BCG) nas proporções 3,5,7, 10% e amostra de cerato de bário sem nenhum substituinte iônico (BC).

Na figura 38 pode-se observar que as transições de fases influenciam diretamente no comportamento da condutividade elétrica, segundo o autor Jian Wu[11], para temperaturas a partir de 300°C a estrutura do cerato de bário muda de ortorrômbica para romboédrica, fato que reflete uma variação repentina na condutividade, como

pode ser observado (1) na figura 38, com a mudança de fase ocorre um aumento na condutividade iônica da amostra. Para temperaturas acima de 500°C temos uma mudança na fase romboédrica para cúbica [11], vide (2), neste ponto tem-se uma variação contínua da condutividade em relação à temperatura, tendo por fim uma estrutura totalmente cubica a aproximadamente 950°C, as variações de estado da estrutura do cerato de bário são representadas na figura 2.

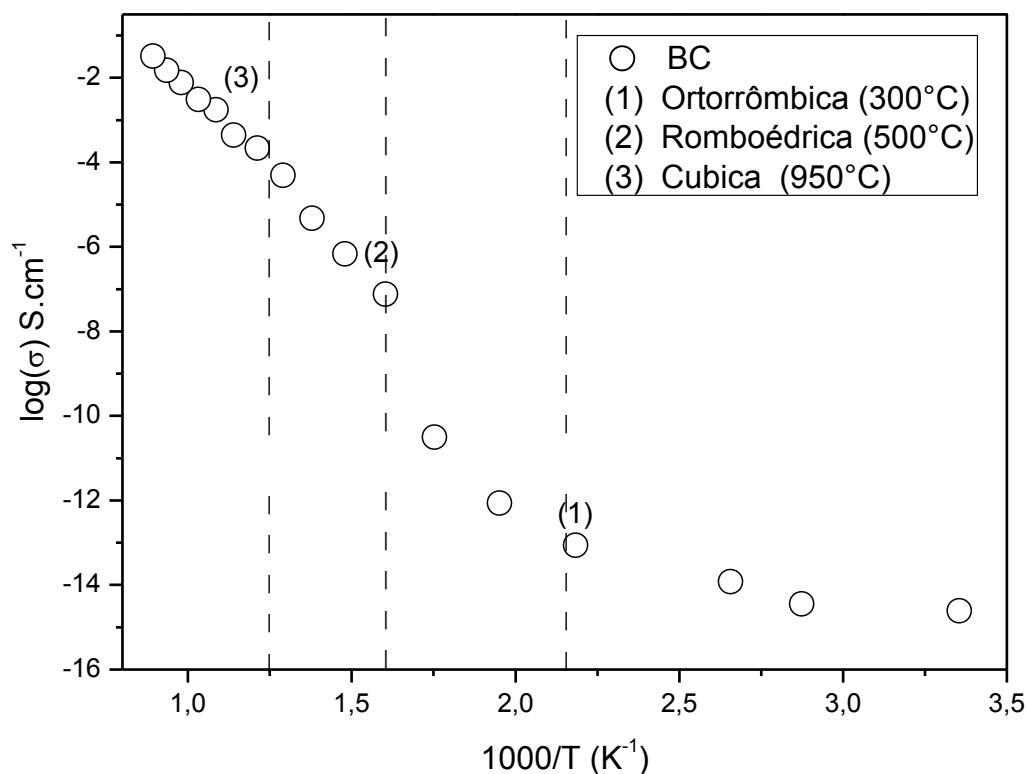


Figura 38- Curva da condutividade elétrica do cerato de bário, pontuando suas variações de fases baseando-se nos resultados obtidos pelo autor Jian Wu [11], que estudou a variação das fases do cerato de bário em função da variação da temperatura.

Na tabela 12, a energia de ativação das amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, BCG, tem valores energia de ativação muito próximos ao obtido para a amostra cerato de bário isenta de dopantes, BC, para temperaturas acima de 500°C.

Tabela 12- Valores de energia de ativação (E_a) para as amostras BCG e BC do processo de condução na região de temperatura de 500 a 800°C

Amostras	E_a (eV)
BC	0,62
BCG-3	0,64
BCG-5	0,65
BCG-7	0,68
BCG-10	0,68

Na figura 39 são mostradas a condutividade elétrica das amostras BCG na faixa de temperatura de 730 a 800°C, para fins comparativos, observou-se uma sensível diminuição da condutividade, a altas temperaturas, com o aumento da porcentagem de dopante na estrutura, para amostras BCG-7 e BCG-10, amostras com 7 e 10 % de substituinte íonio gadolínio em sua estrutura, esta diminuição está provavelmente associada ao aumento do volume da célula . A condutividade elétrica das amostras aumentou com o aumento da temperatura, tendo como valores máximos de resposta elétrica medidas a temperatura de 800°C. Para a amostra BCG-10 o valor de condutividade obtido a temperatura de 800°C foi de $0,063 \text{ S.cm}^{-1}$, conforme os resultados de Taniguchi, et.all [58], a condutividade elétrica obtida para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio, obtidas pelo método de reação no estado sólido à temperatura similares, foram da mesma ordem de grandeza. Os autores Bonanos, N, et.all [59], chegaram a condutividade iônica similares para uma amostra de cerato de bário dopado com 10% de gadolínio a temperaturas de 850°C em atmosfera de ar.

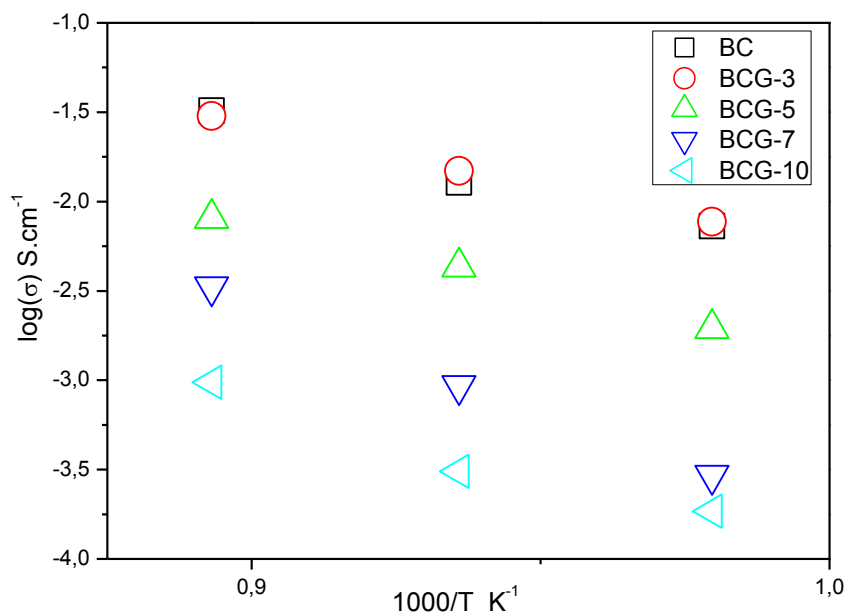


Figura 39- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras de cerato de bário dopadas com gadolínio (BCG) nas proporções 3,5,7 e 10%, para o range de temperaturas de 730 até 850°C.

A diminuição da condutividade iônica entre as amostras de BCG se deve provavelmente a interação do dopante trivalente e os defeitos protônicos, na literatura [60] temos que o gadolínio interage de maneira diferente com os prótons ligados aos oxigênios da estrutura, assim os prótons dos átomos mais próximos sofrem uma força de interação, advindo do dopante gadolínio, o que gera uma estabilidade local, que por fim, interfere na condutividade iônica da estrutura [61-63], vide figura 40.

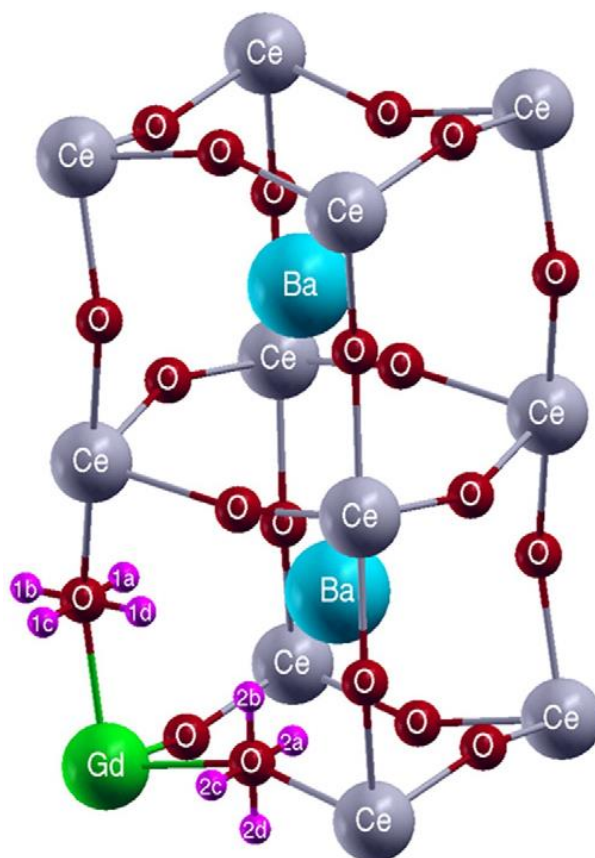


Figura 40- Estrutura representativa do cerato de bário dopado com gadolínio, nesta representação está destacada os prótons que interagem com o dopante trivalente Gd [59].

Essa interação entre os prótons dos oxigênios e os substituintes iônicos Gd, também definida como energia de associação (Gd-H), entre os prótons dos oxigênios mais próximos gera uma variação na energia local em relação aos átomos de Ce mais distantes do dopantes, essa variação de energia resulta em um maior distanciamento dos átomos de cério vizinhos e um aumento no volume da célula[64].

Por fim, essa interação é uma possível resposta para a sensível variação condutividade iônica das amostras BCG em relação à amostra BC, onde a associação (Gd-H) interage como dissipador de vacâncias o que gera o aumento na energia necessária para promover o movimento dos íons na estrutura.

6.2.2 Amostras com o Substituinte Iônico Zr

Nos difratogramas dos tratamentos térmico das amostras BCZ-3 e BCZ-5, vide figura 41, referente ao primeiro tratamento térmico, a 1200°C, pode-se observar a presença de óxidos de bário, óxidos de cério e óxidos zircônio e carbonato de bário, sendo deste modo este tratamento térmico insuficiente para a obtenção da fase desejada, no segundo tratamento térmico, a 1200°C, pode-se observar a presença da fase almejada, porém, com fases secundárias de óxido de cério e óxido de bário. No terceiro tratamento térmico, a 1400°C, a fase almejada foi obtida em todas as amostras, tendo a presença residual de óxido de bário nas amostras.

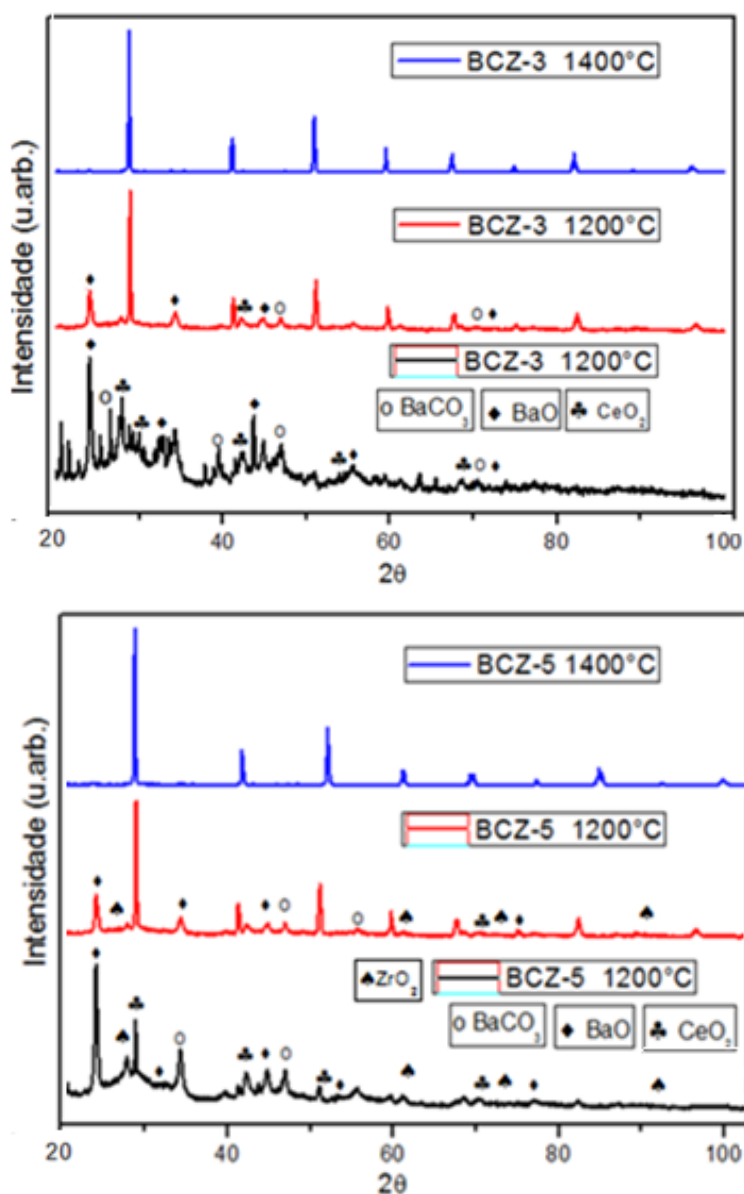


Figura 41- Difratogramas dos tratamentos térmicos das amostras (BCZ-3 e BCZ-5).

Na análise dos difratogramas de raios X das amostras (BCZ-3 e BCZ-5), não foi observado deslocamento nos picos característicos das amostras em relação ao conjunto de picos característicos referentes à estrutura do cerato de bário.

Na análise das amostras (BCZ-7 e BCZ-10), sinterizadas, foi possível observar que, existe a fase de óxido de zircônio nas amostras finais, além da fase de óxido de bário, um indicativo de um limitante para a dopagem do cerato de bário, utilizando o substituinte iônico zircônio. A figura 42 pode-se observar com mais clareza a presença residual de óxido de bário e a segunda fase de zirconato de bário, nas amostras BCZ-7 e BCZ-10.

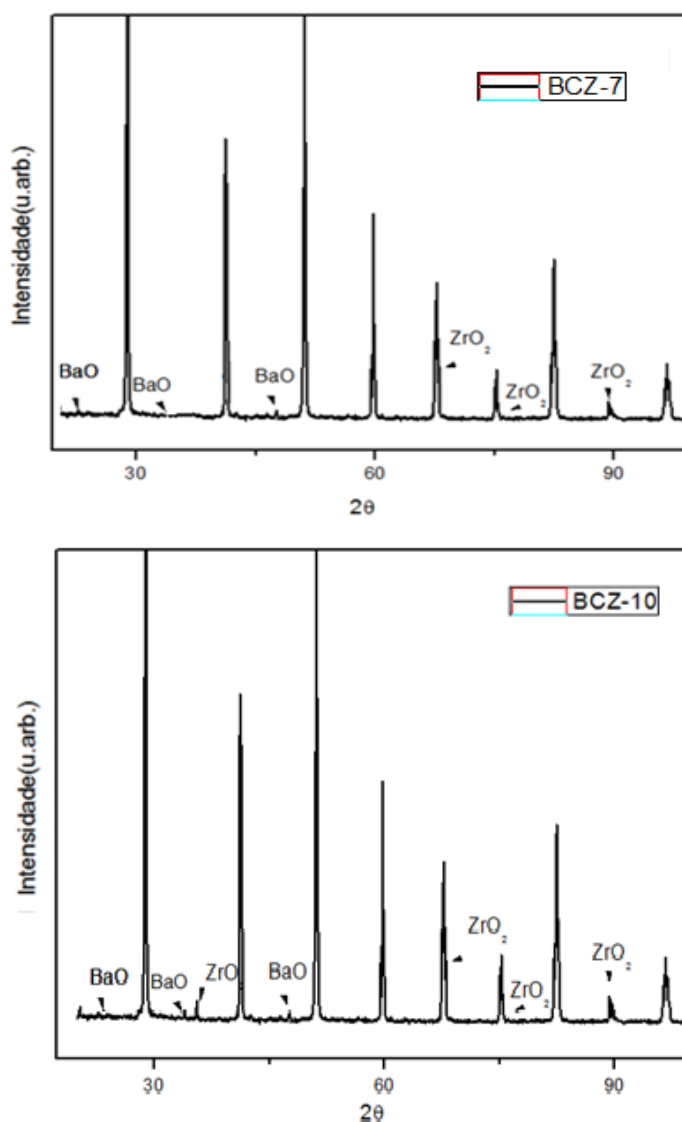


Figura 42- Localização da fase de óxido de bário e óxido de zircônio nos difratogramas das estruturas de cerato de bário dopadas com zircônio, amostras BCZ-7 e BCZ-10.

Na figura 43 são apresentados os difratogramas dos tratamentos térmicos das amostras BCZ-7 e BCZ-10, nesta figura é bem definida a presença de fases secundárias, durante os tratamentos térmicos a 1200°C. Nas amostras de cerato de bário dopadas com o substituinte iônico zirconio, pode-se observar que o CO₂ residual foi completamente removidos somente após o terceiro tratamento térmico, diferente das amostras de cerato de bário dopadas com o substituinte ionico gadolinio, onde já na segunda calcinação tinha-se removido boa parte do CO₂ residual. Este resultado é um indicativo de que o substituinte iônico zirconio torna a matriz do cerato de bário mais estável.

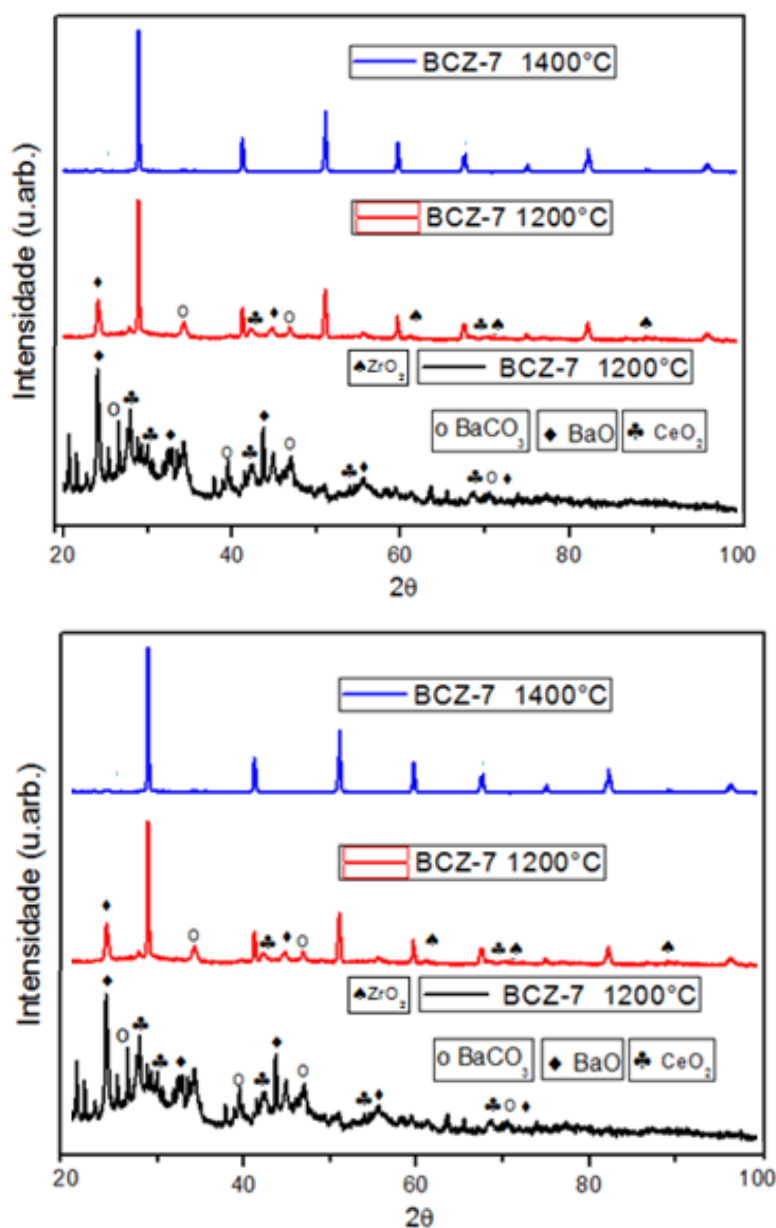


Figura 43- Difratogramas dos tratamentos térmicos das amostras BCZ-7 e BCZ-10.

Nas amostras (BCZ) pode-se observar uma diminuição contínua em seus parâmetros de rede **a**, **b** e **c** em função do aumento da porcentagem do substituinte iônico zircônio nas amostras, vide figura 44 e tabela 13, esta tendência ocorre devido ao substituinte iônico zircônio ter o raio iônico menor que o raio iônico do cério, cátion que será substituído na dopagem, com aumento da substituição iônica, ocorre uma diminuição entre as distâncias entre os cátions que ocupam os sítios **B** da estrutura perovskita e os oxigênios que compõem os vértices da estrutura octaédrica (BO_6), onde o cátion **B** ocupa a posição do centro do octaedro, vide figura 1. A diminuição nos parâmetros de rede ocorre de forma gradativa em função da porcentagem do substituinte iônico, vide figura 44.

Tabela 13- Parâmetros da ICSD-155618 e das amostras (BCZ) calculados pelo refinamento Rietveld.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm ³)	% Densidade Teórica
ICSD-155618	6,217	8,78	6,236	6,35	
BCZ-3	6,198(4)	8,741(3)	6,218(3)	4,812(3)	76,45(3)
BCZ-5	6,184(4)	8,731(3)	6,213(3)	4,963(3)	78,31(3)
BCZ-7	6,178(4)	8,714(3)	6,205(3)	5,073(3)	80,55(3)
BCZ-10	6,177(4)	8,716(3)	6,204(3)	4,992(3)	79,73(3)

A variação dos parâmetros de rede pode ser observada na forma de gráfico de pontos, vide figura 44, na análise da variação dos parâmetros de rede em função da porcentagem de dopante, observou-se que para dopagens maiores do que 7% de zircônio, não houve mais variações significativas nos parâmetros de rede, ou seja, o dopante não entrou mais em solução sólida, estando depois disso provavelmente se segregando ao redor dos contornos de grão.

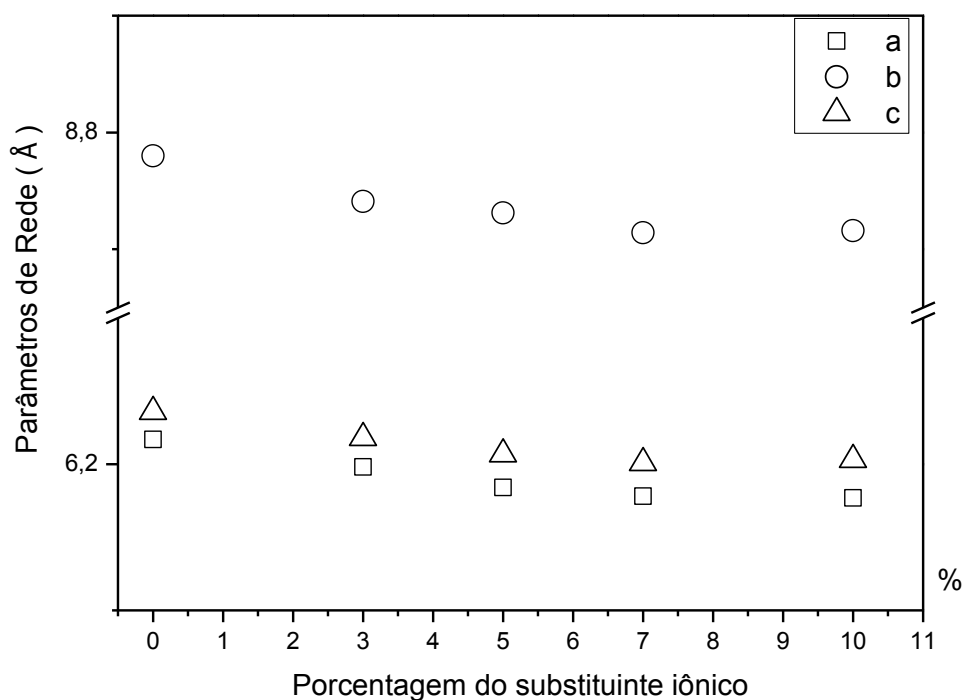


Figura 44- Figura que representa a variação nos parâmetros das amostras (BCZ).

As porcentagens de densidades teóricas obtidas nas amostras de cerato de bário dopadas com o substituinte zircônio variaram de 76 a 80%, estes valores se mostram dentro do observado na literatura [37-43], tendo em vista o objetivo de obter-se um material denso, ou seja, com pouca presença de poros. Assim o uso de temperaturas mais elevadas e um moinho de alta energia é um possível caminho aumentar as porcentagens de densidades dos materiais obtidos.

6.2.2.1 Espectroscopia de Impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados elétricos obtidos para as amostras de cerato de bário dopadas com zircônio.

A figura 45 mostra os diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio nas proporções 3 e 5%. Estas amostras apresentam dois semicírculos, um relacionado à resistência no interior do grão e outro relacionado a resistências nos contornos de grãos. As frequências que compreendem o semicírculo de maior intensidade, resistência intragranular, vão de

10^6 Hz até 10^2 Hz sendo as frequências restantes advindas da resistência intergranular.

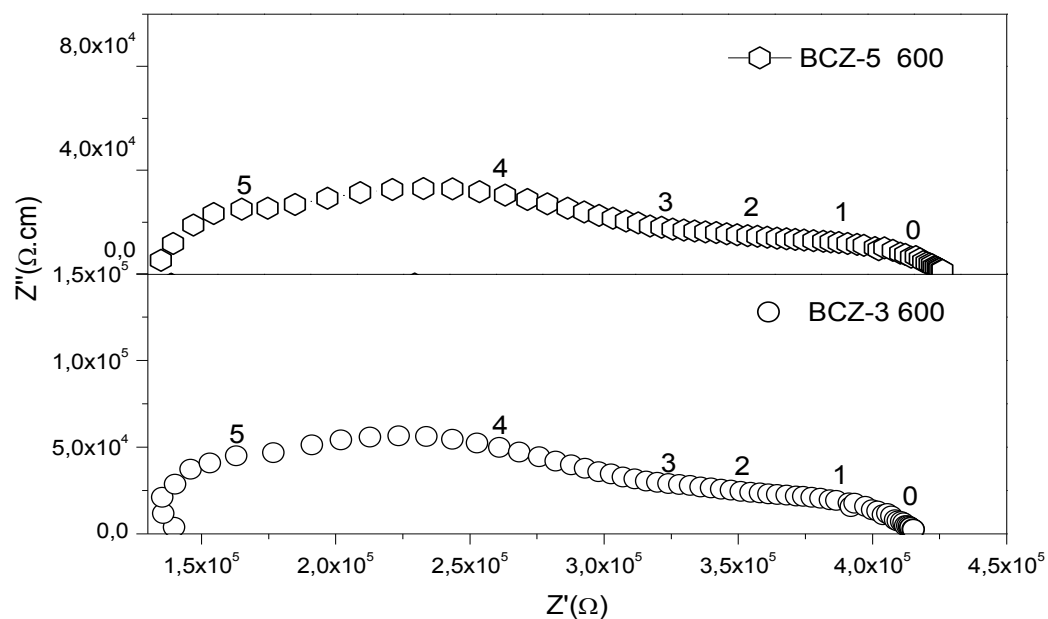


Figura 45- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio BCZ-3 e BCZ-5 a temperatura de 600°C.

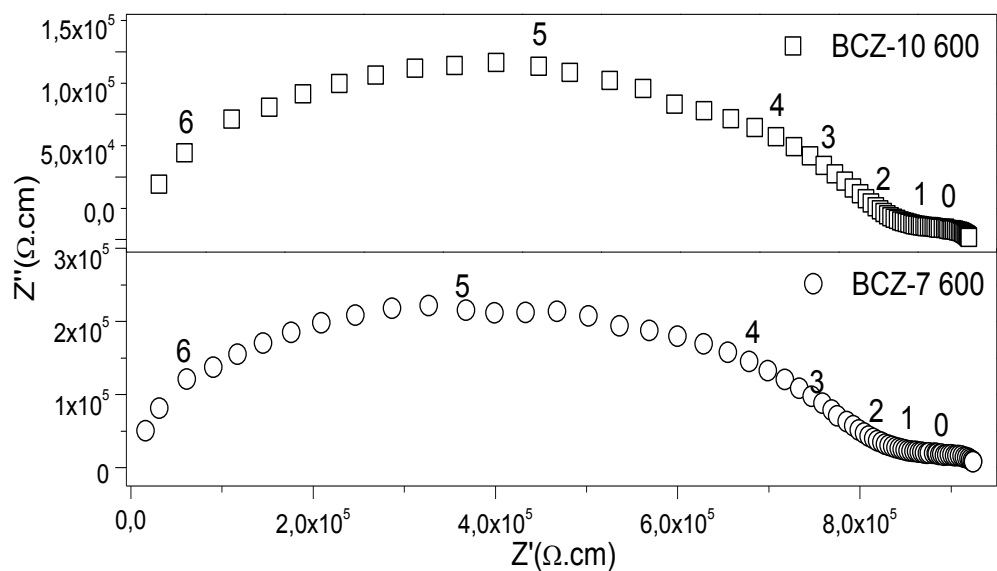


Figura 46- Diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com zircônio BCZ-3 e BCZ-5 a temperatura de 600°C.

Os diagramas das amostras BCZ-7 e BCZ-10, figura 46, apresentam um terceiro semicírculo, este provavelmente associado à formação de uma segunda fase, ou a micro trincas e poros nas amostras

Na figura 47 são mostrados os diagramas de impedância das amostras de cerato de bário dopadas com 3% e 5% de Zr nas temperaturas 600°C e 800°C. Onde se pode observar a diminuição acentuada da resistência com o aumento da temperatura nas amostras BCZ-3 e BCZ-5, tendo em vista que a resistência das amostras está diretamente relacionado com o raio dos semicírculos.

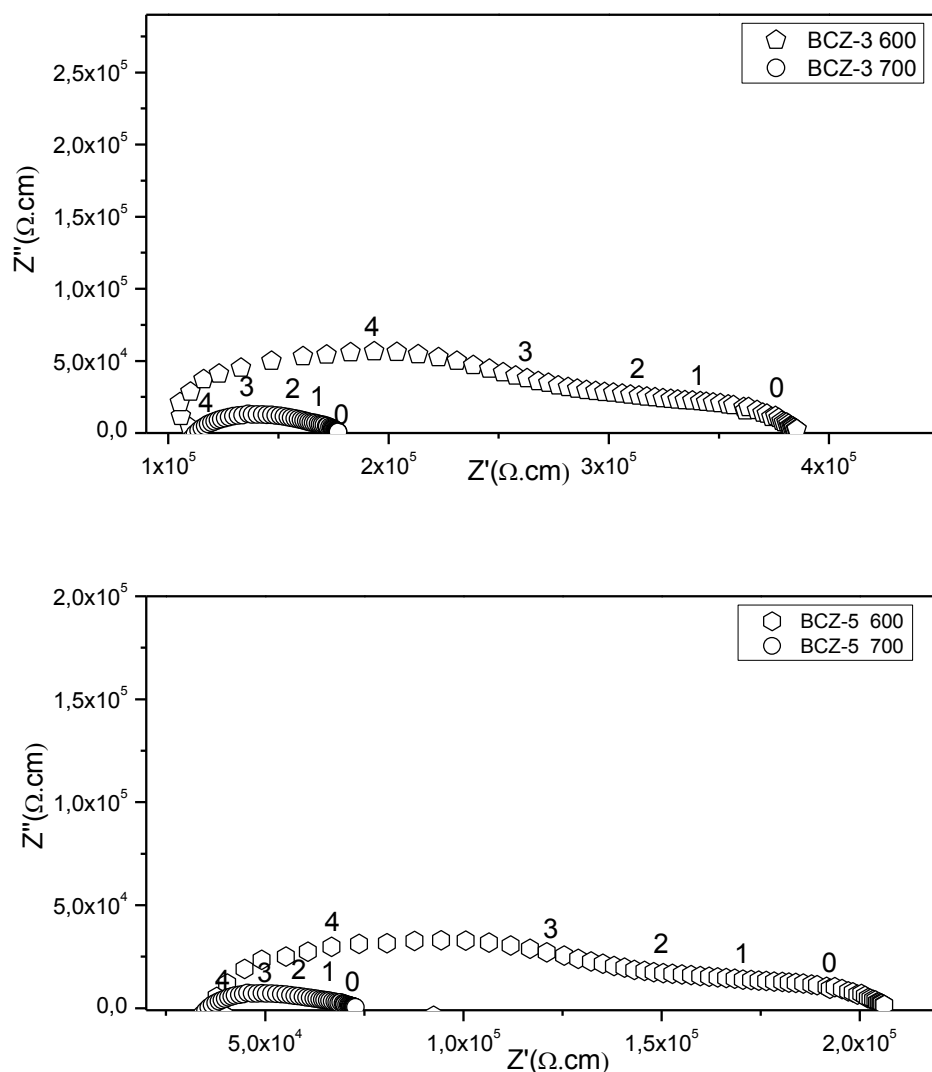


Figura 47- Diagramas de impedância das amostras BCZ-3 e BCZ-5 nas temperaturas de 600 e 700°C.

Uma análise semelhante pode-se ser feita com as amostras BCZ-7 e BCZ-10, onde temos que as resistências diminuem com o aumento da temperatura, tendo em vista a diminuição dos semicírculos que formam os diagramas de impedância, vide figura 48.

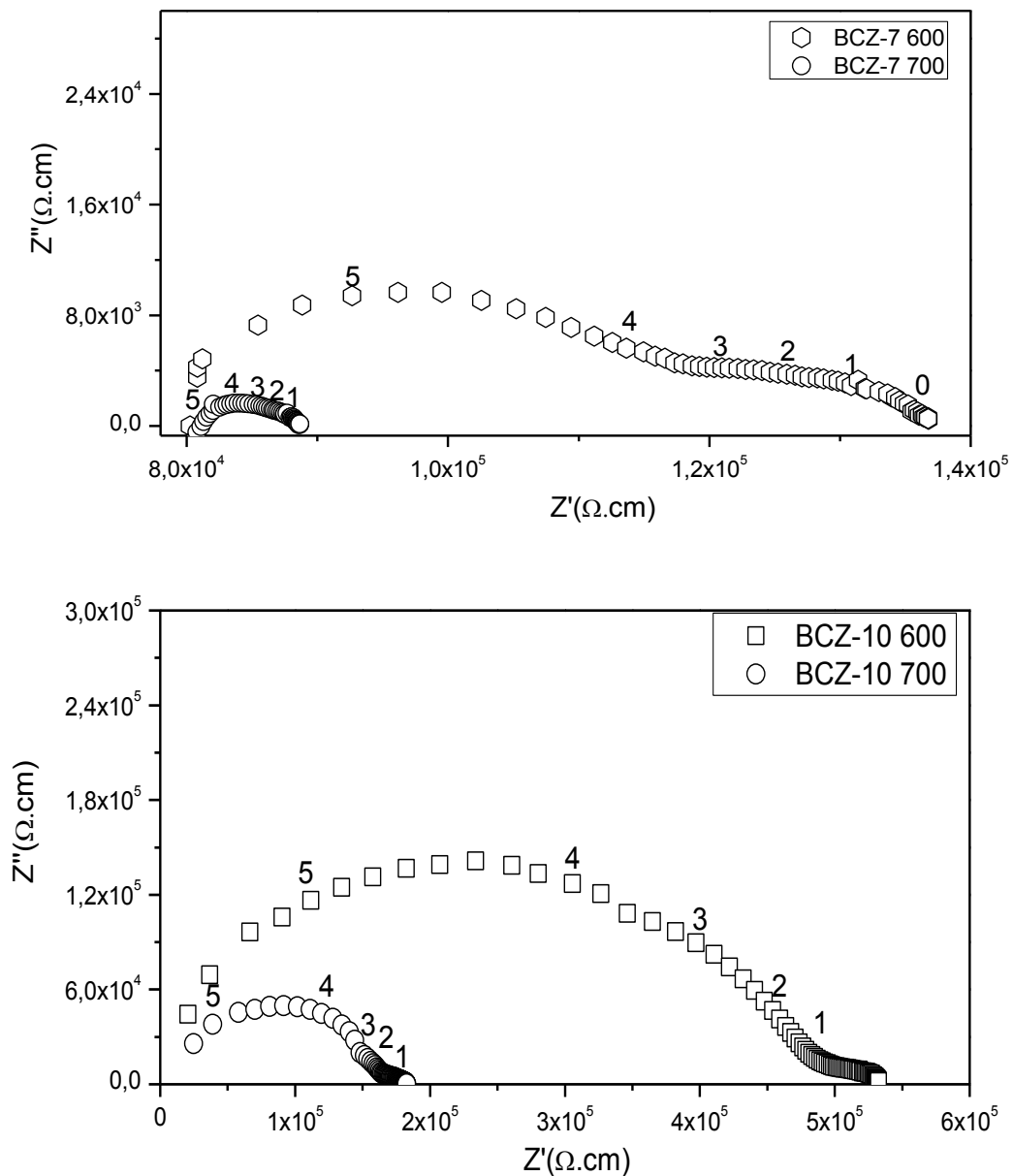


Figura 48- Diagramas de Nyquist da amostra BCZ-7 e BCZ-10 nas temperaturas de 600 e 700°C.

Na Figura 49 é mostrado o gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura, para as amostras contendo zircônio em proporções de 3,5,7,10% e para a amostra de cerato de bário sem dopantes. Na figura 49 pode-se observar que conforme aumenta-se a porcentagem de substituintes iônicos nas amostras diminui-se drasticamente a condutividade das amostras a temperaturas acima de 500°C. Na figura 49 o diagrama de impedância foi subdividido conforme foi feito nas amostras BCG, o intuito desta análise é observar o comportamento do diagrama nas transições de fase das amostras.

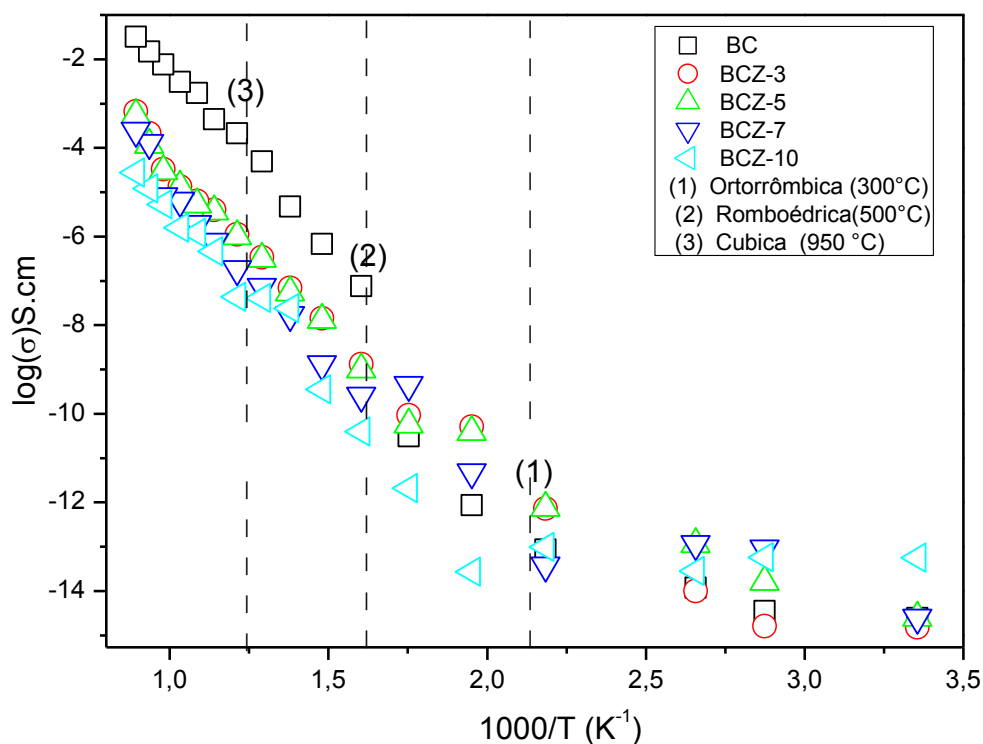


Figura 49- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras de cerato de bário dopadas com zircônio (Zr) nas proporções 3,5,7 e 10% e da amostra de cerato de bário para a faixa de temperatura de 25 a 800°C.

Analisando-se a amostra cerato de bário em relação a amostras BCZ-3, pode-se observar que não houve variação na temperatura de transição da fase, tendo-se observado, no entanto, uma queda acentuada na condutividade iônica para as regiões (2) e (3), em comparação com a amostra de cerato de bário, sendo assim, o dopante zircônio, mesmo em pequenas proporções, alterou significativamente a capacidade de formação de vacâncias do material, vide figura 50.

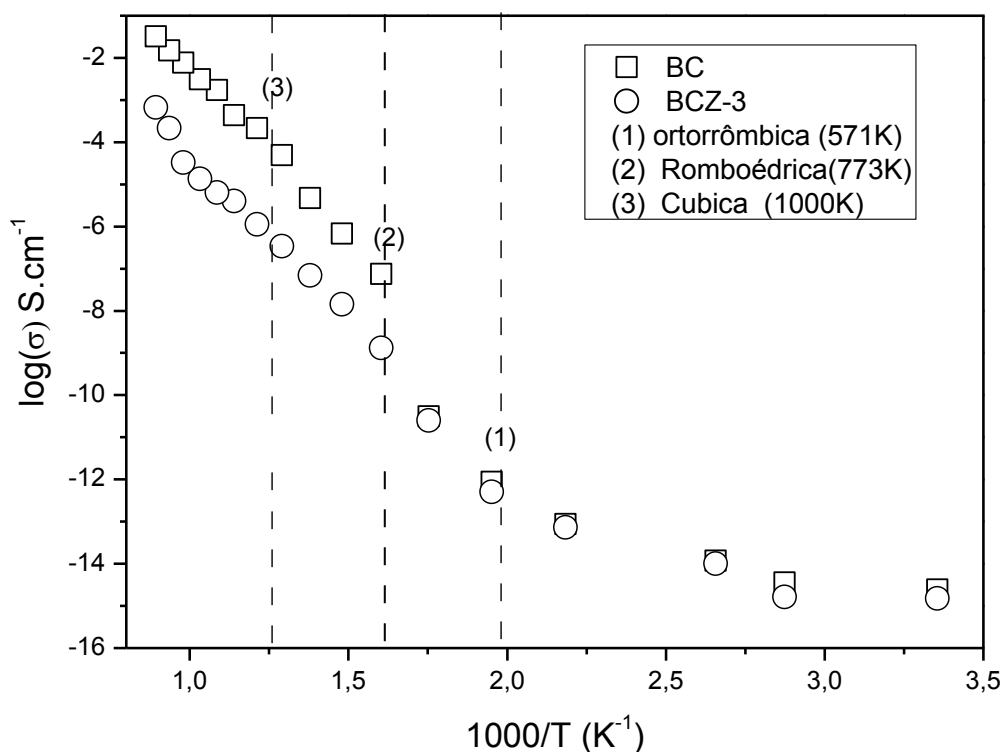


Figura 50- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e da amostra de cerato de bário dopada com zircônio na proporção de 3%(BCZ-3).

Na análise da amostra cerato de bário em relação à amostra BCZ-5, pode-se observar que assim como na amostra BCZ-3 não houve variação na região (1), tendo se observado a queda na condutividade na região de altas temperaturas (2) e (3), aparentemente, a diminuição do volume das células gera uma redução da mobilidade na transição de fase romboédrica para cubica para as amostras BCZ-3 e BZ-5, vide figuras 50 e 51.

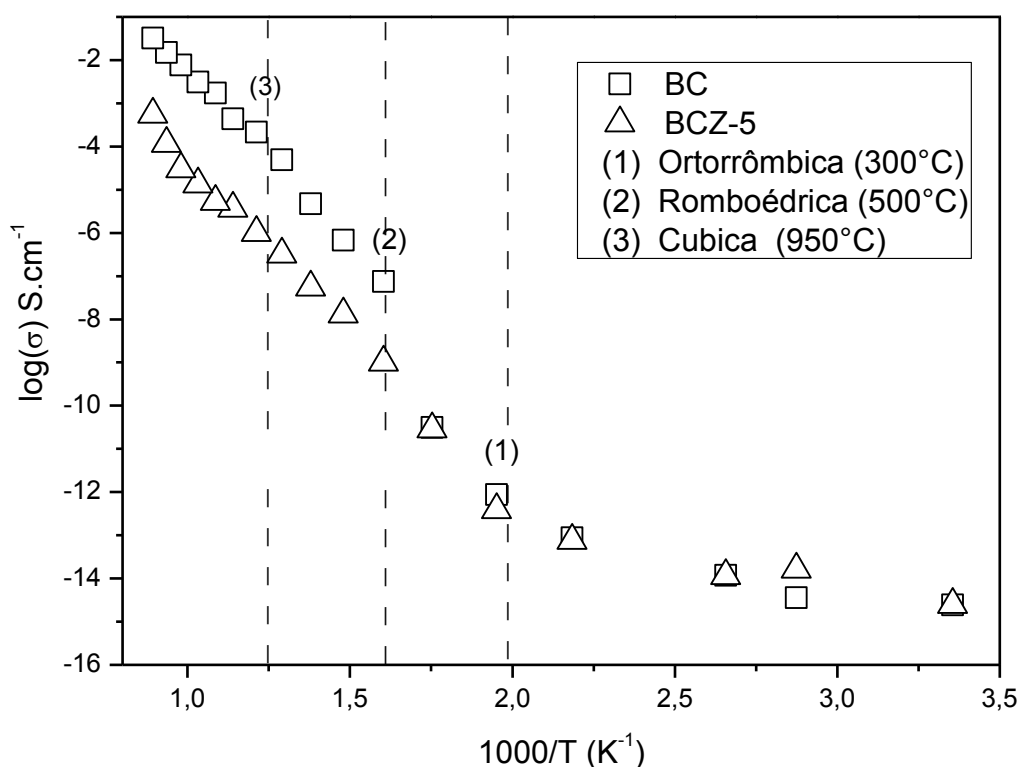


Figura 51- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e da amostra de cerato de bário dopada com o substituinte iônico zircônio na proporção de 5% (BCZ-5).

Na região de altas temperaturas pode se observar que as amostras de cerato de bário com dopantes nas porcentagens de 3 e 5% tem os valores de condutividade para temperaturas de 800°C, 0,049 S.cm⁻¹ para BCZ-3 e 0,033 S.cm⁻¹ para a amostra de BCZ-5. Em comparação com a amostra BC, que possui uma condutividade de 0,1312 S.cm⁻¹, a diminuição na condutividade nas amostras BCZ-3 e BCZ-5 ocorre por que ao se inserir o substituinte iônico zircônio na estrutura BaCeO₃, ocorre uma diminuição no volume das células, devido ao fato do raio iônico do zircônio ser muito menor que o raio iônico do cério, íon ao qual o zircônio substituirá, vide tabela 9, desta forma a diminuição do volume da célula afeta diretamente a formação de vacâncias na estrutura e portanto diminuindo sua condutividade iônica, como já descrito na literatura [64,65].

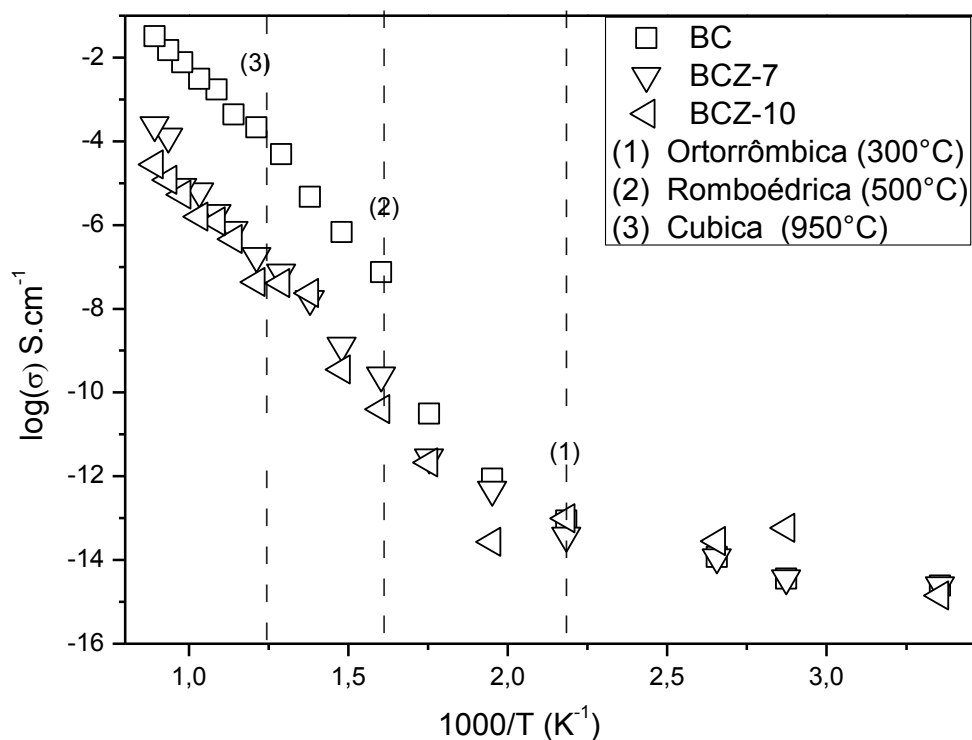


Figura 52- Curvas da condutividade elétrica do cerato de bário e das amostras de cerato de bário dopadas com o substituinte iônico zircônio nas proporções de 7% (BCZ-7) e 10% (BCZ-10).

No diagrama da figura 52, diagrama das amostras BCZ-7 e BCZ-10, pode-se observar que a região de transição de fase de ortorrômbica para romboédrica, que ocorre na temperatura de aproximadamente 300°C na amostra de cerato de bário, não é mais bem definida nas amostras BCZ-7 e BCZ-10, isto ocorre possivelmente devido à formação de uma fase secundária nas amostras o que age como um redutor na formação de vacâncias.

Para amostras BCG-7 e BCG-10 os valores de condutividade foram de 0,015 S.cm⁻¹ e 0,009 S.cm⁻¹, para as temperaturas acima de 800°C, valores muito menores de condutividade em relação à amostra de cerato de bário, isto ocorre provavelmente pela formação de uma fase secundária, segregada nos contornos de grão, uma vez que não houve variação significativa no volume da estrutura do cerato de bário para porcentagens do substituinte zircônio acima de 7%, desta forma esta segunda fase gera um espalhamento de íons e se torna um limitante para a condutividade iônica do material.

Na tabela 14 são mostradas as energias de ativação obtidas para as amostras BC e BCZ, para faixa de temperatura de 500 a 800°C. Na região de altas temperaturas, os valores de E_a aumentam à medida que aumenta a porcentagem de substituinte iônico, o que é um indicativo de diminuição da mobilidade iônica e por consequência uma diminuição na condutividade elétrica. Os valores de E_a obtidos para as amostras BCZ são característicos dos condutores iônicos [62].

Tabela 14- Valores de energia de ativação (E_a) do processo de condução na região de temperatura de 500 a 800°C para as amostras BCZ

Amostras	E_a (eV)
BC	0,62
BCZ-3	0,68
BCZ-5	0,71
BCZ-7	0,72
BCZ-10	0,75

6.2.3 Amostras com o Substituinte Iônico Er

Na análise do difratograma de raios X da amostra (BCE-3), não demonstrou deslocamento nos picos característicos, em relação à ficha padrão do Cerato de bário. Os difratogramas dos tratamentos térmicos da amostra (BCE-3) podem ser observados na figura 53, para o primeiro tratamento térmico, a 1200°C, pode-se observar a presença de óxidos de bário, óxido de cério, carbonato de bário e óxido de érbio, para o segundo tratamento térmico, a 1200°C, observou-se a fase almejada, porém com a presença residual de óxido de bário e óxido de érbio e carbonato de bário, no terceiro tratamento térmico, a 1400°C, a fase desejada foi obtida, com a presença residual de óxido de bário e óxido de érbio.

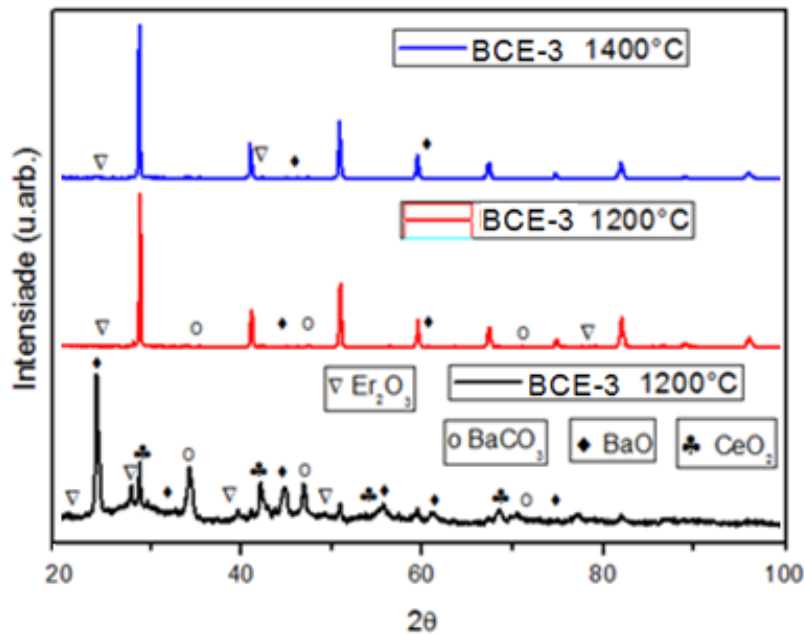


Figura 53- Difrátogramas dos tratamentos térmicos da amostra (BCE-3).

A amostra (BCE-3), sintetizada, foi refinada pelo método de Rietveld, tendo como resultados $R_{wp} = 8,54\%$ e $\chi^2 = 3,86$, sendo composto assim pelas fases de cerato de bário, óxido de bário e óxido de érbio, deste modo, no refinamento da amostra ficou claro que o substituinte iônico érbio não entrou em solução sólida com a matriz de cerato de bário para a rota térmica estipulada.

Na figura 54, pode-se visualizar o refinamento Rietveld da amostra BCE-3.

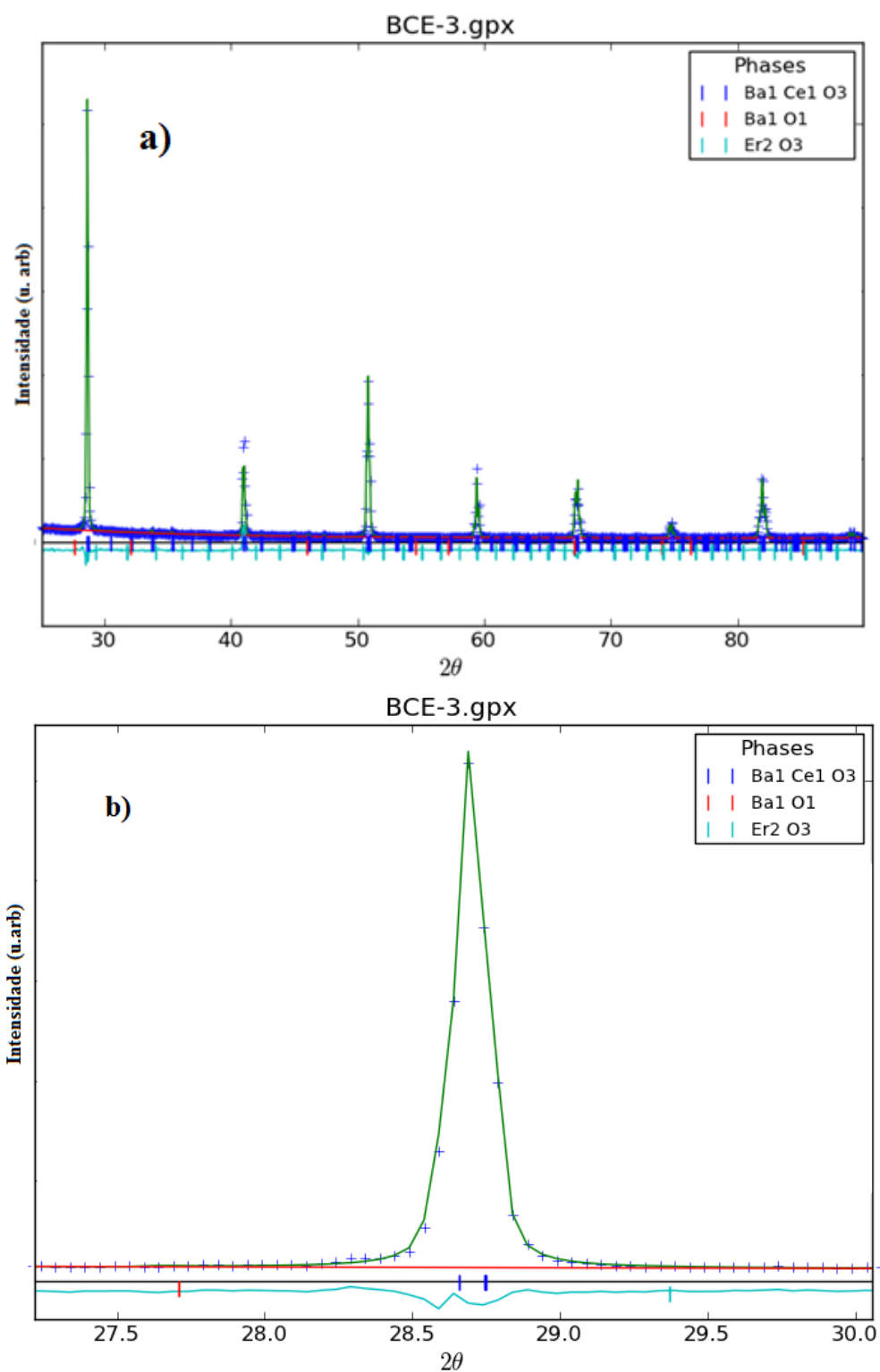


Figura 54- Difratoograma da amostra BCE-3, a) Refinamento de 20 a 100 θ b) Ampliação da região para visualização do refinamento.

As amostras BCE-5, BCE-7 e BCE-10 não adquirem consistência durante a sinterização, isso ocorreu provavelmente por não ter-se atingido a temperatura de

sinterização ideal para este material, a respeito do comportamento do Érbio na estrutura do cerato de bário em diferentes temperaturas. Seus difratogramas indicam a presença de outras fases como óxido de érbio e óxido de bário, vide figuras 55 e 56.

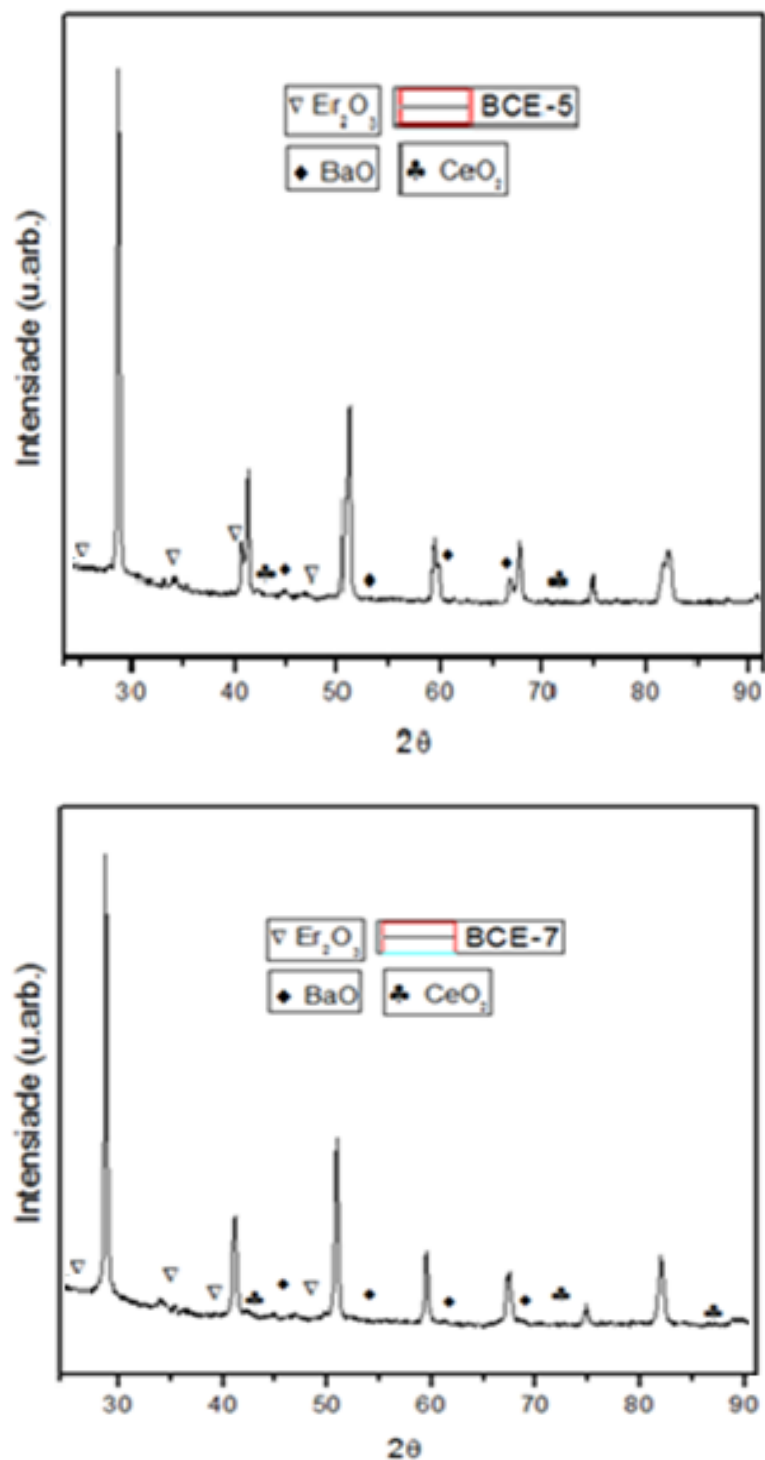


Figura 55- Difratogramas das amostras BCE-5 e BCE-7.

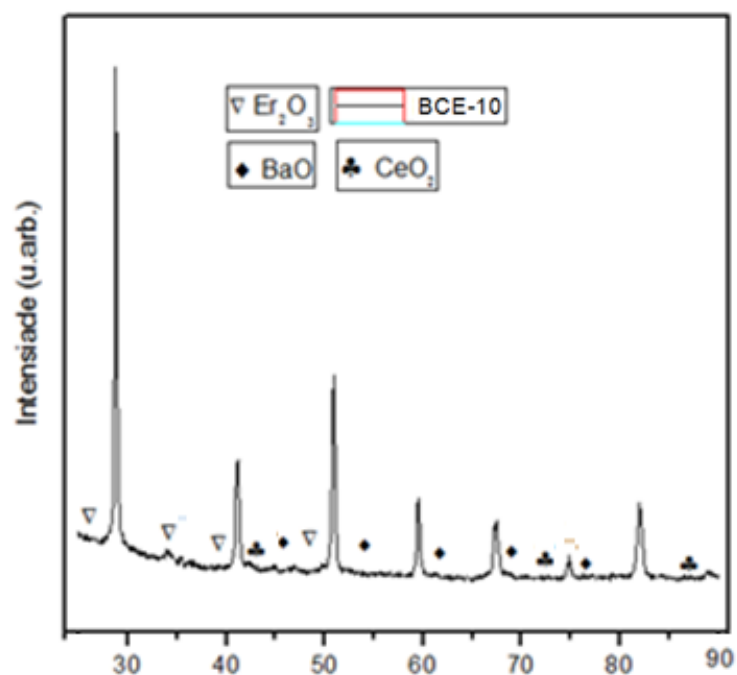


Figura 56- Difratoograma da amostra BCE-10.

Nas amostras de cerato de bário dopadas com érbio nas proporções de 5,7 e 10 % os corpos das amostras não adquiriram resistência mecânica durante a sinterização, esse fato ocorreu, possivelmente pela necessidade de maiores temperaturas em seus tratamentos térmicos.

7- CONCLUSÕES

Este trabalho de pesquisa permitiu estabelecer uma rota de obtenção das amostras de cerato de bário e zirconato de bário no estado sólido, com a obtenção das fases BaCeO_3 e BaZrO_3 .

Verificou-se a capacidade de solubilização do óxido de gadolínio na estrutura do cerato de bário, tendo sido obtido a fase, sem grandes distorções na rede cristalina, como observado na literatura [27,31].

O substituinte iônico zircônio entra em solução sólida, na matriz do cerato de bário, para concentrações de até 7%, não apresentando variações nos parâmetros de rede para dopagens em maiores concentrações.

Em vista dos fatos observados, temos que o substituinte iônico érbio não entrou em solução sólida na matriz de cerato de bário pela rota térmica sugerida, sinterizando a 1400°C , não se pode obter um material consistente utilizando dopagens maiores que 3% de érbio, as amostras não adquiriram resistência mecânica, sendo este é um indicativo de que a temperatura de sinterização não foi suficiente. Estudos futuros podem estabelecer uma rota térmica para obtenção de uma fase única de cerato de bário dopado com érbio.

A densificação destes materiais, utilizando a rota no estado sólido, tornariam estes materiais interessantes para indústria no futuro, uma vez que a rota no estado sólido é passível de reprodução, sem grandes riscos econômicos, tendo como desvantagens as altas temperaturas necessárias para a produção do material.

A substituição iônica do zircônio no cerato de bário demonstrou uma diminuição acentuada na em todos os parâmetros da rede cristalina, gerando uma diminuição acentuada na condutividade elétrica das amostras em função da porcentagem de substituinte iônico, tal resultado também foi observado por outros autores para diferentes como Jingde *et al* [27,28] e Maoyuan *et al* [34].

Para as amostras de cerato de bário dopadas com zircônio nas proporções 7 e 10 %, observou-se uma grande diminuição da no condutividade iônica, estando associada a formação de uma segunda fase, sendo está localizada provavelmente nos contornos de grão, fato que explica a diminuição na condutividade, uma vez que, esta segunda fase age como um redutor ao fluxo de íons.

Para as amostras de cerato de bário observou-se uma redução sensível na condutividade iônica, devido provavelmente a interação do substituinte iônico gadolínio com os prótons dos oxigênios mais próximos, o que gera uma pequenas zonas de tensão o que como resultado se opõem a formação de vacâncias, outra causa provável pode ser a formação de uma segunda fase nos contornos de grão, segundo os autores Ouzaouit *et al* [22] para concentrações de até 20% do substituinte iônico gadolínio na estrutura do cerato de bário, observou-se uma diminuição na condutividade iônica em relação a amostra de cerato de bário sem dopantes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUPTA, R. B., **Hydrogen Fuel- Production, Transport and Storage**, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [2] Iwahara, H., Technological challenges in the application of proton conducting ceramics, **Solid State Ionics**, vol. 77, pp. 289-298, 1995.
- [3] Larminie, J., Dicks, A., **Fuel Cells Systems Explained**, vol. 2, 2003.
- [4] Yi, R., Dai F., Gordin, M. L., Sohn, H. S., Wang, D. H. Influence of Silicon Nanoscale Building Blocks Size and Carbon Coating on the Performance of Micro-sized Si-C Composite Li-ion Anodes, **Advanced Energy Materials**, 2013.
- [5] Ding, Z., Yang, Z., Zhao, D., Deng, X. A. Cobalt-free perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells, **Journal of Alloys and Compounds**, 2013.
- [6] Yang, Z., Ding, Z., Zhang, H., Zhou, Z. A novel cobalt-free layered perovskite-type $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ cathode material for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, 2012.
- [7] Ohzeki, T., Hasegawa, S., Shimizu, M., Hashimoto, T. Analysis of phase transition behavior of BaCeO_3 with thermal analyses and high temperature X-ray diffraction, **Solid State Ionics**. vol.180, 2009.
- [8] Iwahara, H., Proton Conducting Ceramics and Their Applications, **Solid State Ionics**, pp. 9-15, vol 171, 1996.
- [9] Larminie, J., Dicks, A. Fuel Cells Systems Explained, **Solid State Ionics**, vol. 2, 2003.

- [10] Callister, Jr., Willian, D. **Ciências e Engenharia de Materiais uma Introdução**, 6° edição, 2008.
- [11] Wu, J. **Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites**, Thesis (Doctored) – California Institute of Technology, 2005.
- [12] Santos, D, J., Barbosa, L, B., Macedo, Z, S. Caracterização elétrica de Sistemas policristalinos $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, **Scientia Plena**, vol. 5, 2009.
- [13] Yamazaki, Y., Babilo, P., Haile, M, S., Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: Athermodynamic Analysis of Water Uptake, **Materials Science**, California Institute of Technology, pp 6352–6357, vol. 20, 2001.
- [14]Takahashi,T., Iwahara, **Solid State Ionics**, Protonic conduction in perovskita type oxide solid solutions, pp 243–253, vol. 124, 1980.
- [15] Uchida, H., Ogaki, K., Iwahara, H. High temperature hydrogen sensor and steam sensor using barium cerium oxide (BaCeO_3)-based proton conducting ceramics, **Solid State Ionics**, pp 172-179, 1987.
- [16] Iwahara, H. Proton Conducting Ceramics and Their Applications, **Solid State Ionics**, pp. 9-15, vol. 88, 1996.
- [17]. Hoffmann, A. Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: **Solid State Ionics**, pp. 65-77. 1935.
- [18] Jacobson, A. J.; Tofield, B. C., Fender, B. E. F. The Structures of BaCeO_3 , BaPrO_3 e BaTbO_3 by Neutron Diffraction: Lattice Parameter Relations and Ionic Radii in O-Perovskites. **Acta Crystallographica**, pp. 956, vol. 28, 1972.
- [19] Iwahara, H., Uchida, H., Kondo, J. Galvanic cell- Type humidity sensor using high temperature –type proton conductive solid electrolyte, **Journal of Applied Electrochemistry**, pp. 365, vol. 13, 1983.

- [20] Iwahara, H., Uchida, H., Ono, K., Ogaki, K. J. Formation of protons in SrCeO₃-based proton conducting oxides. Part I. Gas evolution and absorption in doped SrCeO₃ at high temperature, **Electrochem**, pp 529, vol. 135, 1988.
- [21] Slade, R.C.T., Singh, N., Systematic Examination of Hydrogen Ion Conduction in Rare Earth Doped Barium Cerate Ceramics, **Solid State Ionics**, vol. 46, 1991.
- [22] Ouzaouit, K., Benlhachemi, A., Bemyaich, H., Dallas, J.P., Villain, S., Musso, A.J., Avarri, R. J., Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method., **M.J.CONDENSED MATER**, pp. 94-97, vol. 7, 2006.
- [23] Hui, Z., Michèle, P. Preparation, chemical stability, and electrical properties Ba(Ce_{1-x}Bi_x)O₃ (x = 0,0–0,5). **Journal of Materials Chemistry**, pp. 3787-3791, vol. 12, 2002.
- [24] Iwahara, H., Uchida, H., Ono, K., Ogaki, K. J. Formation of protons in SrCeO₃-based proton conducting oxides. Part I. Gas evolution and absorption in doped SrCeO₃ at high temperature, **Electrochem. Soc**, pp. 529, vol. 135, 1988.
- [25] Bhella, S. S., Fürstenhaupt, T., Paul, R., Thangadurai, V., Synthesis, Structure, Chemical Stability, and Electrical Properties of Nb, Zr, and Nb-Codoped BaCeO₃ Perovskites. **Inorganic Chemistry**, pp 6493-6499, vol 122, 2011.
- [26] Travessa, E., Pergolesi, D., Fabbri, E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, **The Royal Society of Chemistry**, pp. 4355–4369, 2010.
- [27] Jingde Lv., Ling, W., Dai, L., Kumar, R, V. Hongxia, G. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors BaCe_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,1}O_{3-δ} (M = In, Y, Gd, Sm), **Journal of Alloys and Compounds**, pp. 367-382, 2009.
- [28] Jingde, L. Ling, W. Lihua, F. Yuehua, L. Lei, D. Hongxia, G. Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres. **Journal of Rare Earths**, pp. 505, vol. 26, 2008.

- [29] Koji, A., Taminaga, Y., Mugikura, Y., Watanabe, T. Anodic reaction of dense Pd film in SOFC using Y-doped BaCeO₃— Effect of mixed ionic conduction of electrolyte, **Solid State Ionic**, pp. 236-239, vol. 181, 2010.
- [30] Lü, W, H. Mao, L, L. Li, L. Novel SrCe_{0.75}Zr_{0.20}Tm_{0.05}O₃ membrane for hydrogen separation. **Chinese Chemical Letters**, pp. 369-372, 2010.
- [31] Jingde Lv., Ling, W., Dai, L., Kumar, R, V. Hongxia, G. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskita proton conductors BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_{3-δ} (M = In, Y, Gd, Sm), **Journal of Alloys and Compounds**, pp. 367-382, 2009.
- [32] Soung, J, Lee, H., Chemical stability of BaCe_(0.9-x)Yb_xO₃, Chinese Chemical Letters, pp 423-432, vol 23, 2011.
- [33] Yuan, W, H., Mao, L, L., Li, L. Novel SrCe_{0.75}Zr_{0.2}Tm_{0.05}O₃. Membrane for hydrogen separation, **Chinese Chemical Letters**, pp. 369-372, vol. 21, 2010.
- [34] Maoyuan, W., Ligan, Q., Xu, C. Chemical stability and electrical property of Ba_{1.03}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Yb_{0.2}O₃ ceramic, **Journal of Rare Earths**, vol. 29. pp. 678, 2011.
- [35] Zagorac, J. Matović, B. Structure and Magnetic Investigations of Ca_(1-x)Y_xMnO₃ (x= 0, 0.1, 0.2, 0.3) and Mn⁴⁺/Mn³⁺ Relation Aanalysis, **Inorganic Materials**, pp 221-232, 2010.
- [36] Chiang, Y, M., Birnie, D., Kingery., W., D. **Principles for Ceramic Science and Engineering**. Physical ceramics, 1997.
- [37] Mazon, T.,. Silvério, C, E., Hernandes, A, C,. Preparação e caracterização microestrutural de cerâmicas ferroelétricas de Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃, **Cerâmica**, pp 156-160, vol. 104, 2004.

- [38] Santos, D, J., Barbosa, L, B., Macedo, Z, S., Caracterização elétrica de Sistemas policristalinos $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, **Scientia Plena**, vol. 5, 2009.
- [39] Galdino, J, N. **Influência do Teor e Granulometria da Calcita e da Temperatura de Sinterização no desenvolvimento de massas cerâmicas para revestimento poroso (BII)**. Tese (doutorado)- Departamento de engenharia química- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- [40] Silva, G. C. T. **Efeito da adição de na sinterização e na condutividade elétrica da zircônia estabilizada com ítria**. IPEN- Associada à Universidade de São Paulo, 2006.
- [41] Michael, F., et al. 2009 **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**, An Introduction for Engineers and Architects. Elsevier, 2009.
- [42] Jong,S, P., Jong, H, L., Weon, L. Correlation between the powder properties and sintering behaviors of nano-crystalline gadolinium-doped ceria, **Ceramic Processing Research**, pp. 523-526, vol.11, 2010.
- [43] Gusso, C., **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$** . Tese (Mestrado)-PIPE-área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- [44] Yamamoto, Osamu. **Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects**. **Electrochemical Acta**, pp. 2423-2435, vol. 45 2009.
- [45] Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R.J., Irvine, J.T.S., Mcevoy, A.J., Mogensen, M., Singhal, S.C., Vohs, J. **Advanced anodes for high-temperature fuel cells**, 2006.
- [46] Matelli, J.A., Bazzo, E., A Methodology for Thermodynamic Simulation of high Temperature, Internal Reforming fuel cell Systems, **Journal of Power Sources**, , pp. 160, vol. 142, 2005.

- [47] Setz, L, F, G. **Processamento Coloidal de Cromito de Lantânio**. Tese (doutorado)-IPEN- Associada à Universidade de São Paulo, 2009.
- [48] Imanishi, N., Matsumura, T., Sumiya, Y., Yoshimura, K., Hirano, A., Takeda, Y., Mori, D., Kanno, R. Impedance Spectroscopy of Perovskite air Electrodes for SOFC Prepared by Laser Ablation Method, **Solid State Ionics**, pp. 245, vol. 174, 2004.
- [49] Lee, K, R., Choi, S, H., Kim, J. Viable Image Analyzing Method to Characterize the Microstructure and the Properties of the Ni/YSZ Cermet Anode of SOFC. **Journal of Power Sources**, pp. 226, vol.140, 2005.
- [50] Bish, D, L., Reynolds, R, C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: **Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America**, Washington, DC, pp. 73-97, 1989.
- [51] Charles, K. **Introduction to Solid State Physics (8 edição)**, John Wiley & Sons. 2004.
- [52] Cullity, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 3 ed. Addison- Wesley Publishing Company, 2001.
- [53] Inorganic Crystal Structure Database, The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe(FIZ).
- [54] Langford, J. Louër, D. Power diffraction, School of Physics and Space Research, University of Birmingham, 1996.
- [55] Young, R, A. **The Rietveld Method, Oxford Univ**, New York, 1995.
- [56] Chiang, Y, M. Kingery, W, D. **Principles for Ceramic Science and Engineering**, The MIT Series in Materials Science e Engineering, 1997.
- [57] Taniguchi, N, Hatoh, Niikura, Junii. Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures. **Solid State Ionics**, pp. 53-56, 1992.

[58] Imperium College London, Department of Materials Shannon Table, "<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>".

[59] Hermet, J., Bottin, F., Dezanneau, G. Geneste, G., Thermodynamics of hydration and oxidation in the proton conductor Gd-doped barium cerate from density functional theory calculations. **Solid State Ionics**, pp. 205137, 2012.

[60] Hermet, J., Bottin, F., Dezanneau, G. Geneste, G., Kinetic Monte Carlo study of protonic diffusion and conduction in Gd-doped BaCeO₃, **Solid State Ionics**, pp 48-55, 2013.

[61] Bottin, F., Dezanneau, G., Geneste, G., Thermodynamics of hydration and oxidation in the proton conductor Gd-doped barium cerate from density functional theory calculations, **Physical Review**, pp 85, 2012.

[62] Stokes, S, J., Islam, M, S. Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃. **Journal of Materials Chemistry**, pp 6258-6264, 2010.

[63] Sawant, P., Varma, S., Wani, B,N., Bharadwaj, S, R. Synthesis, stability and conductivity of BaCe_(0.8-x)Zr_xY_{0.2}O₃ as electrolyte for proton conducting SOFC, **Internatinal Journal of Hydrogen**, Energy, 2012.

[64]Cordero, F., Trequattrini, F., Deganello, F. et.all. Effect of doping and oxygen vacancies on the octahedral tilt transition in the BaCeO perovskite, **Physical Review**, pp 82, 2010

[65] Ryu, K,H., Haile, S., Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO –BaZrO solid solutions, **Solid State Ionic**, pp. 355-367, 2010.

[66] Asno, K., Tominaga, Y., Mugikura, Y., Watanabe. Anodic reaction of dense Pd film in SOFC using Y-doped BaCeO₃— Effect of mixed ionic conduction of electrolyte. **Solid State Ionic**, pp.236-239, 2010.

