



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades de zirconato de bário dopado com ítrio**

**Tiago Felipe Andrade**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Reginaldo Muccillo**

**São Paulo  
2011**



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus por permitir que este trabalho fosse realizado.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, pelos ensinamentos, apoio, orientação e compreensão no desenvolvimento deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Eliana N. S. Muccillo, pela colaboração no desenvolvimento do trabalho de pesquisa e ensinamentos.

A Yone V. França pelas análises térmicas e aos colegas do Laboratório de Eletrocerâmicas pelas discussões.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado (Processo 136530/2008-7).

Aos meus pais, Theodoro e Líria, e à minha família.

**Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio**

Tiago Felipe Andrade

**Resumo**

Compostos condutores protônicos de zirconato de bário dopado com ítrio,  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , preparados por síntese de estado sólido, foram compactados e sinterizados com  $\text{ZnO}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  como aditivos. Os corpos cerâmicos sinterizados foram analisados por difração de raios X e espectroscopia de impedância. Superfícies polidas e atacadas termicamente foram observadas em microscópio de varredura por sonda. As medidas de densidade mostraram que a maior densificação foi obtida com óxido de zinco nas proporções de 2 e 5 peso%, atingindo aproximadamente 95% da densidade teórica. As medidas de resistividade elétrica evidenciaram a menor resistividade elétrica do composto cerâmico  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com 5 peso% de  $\text{ZnO}$ . Os aditivos de sinterização, óxido de boro e óxido de zinco, foram eficientes para se obter compostos com menores valores de resistividade elétrica que os obtidos em compostos sinterizados sem aditivos.

**Palavras-chave:** zirconato de bário, óxido de boro, óxido de zinco, espectroscopia de impedância, condutor protônico.

**Effect of zinc oxide and boron oxide addition on the properties of yttrium-doped  
barium zirconate**

Tiago Felipe Andrade

**Abstract**

BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> protonic conductors, prepared by the ceramic route, were pressed and sintered with ZnO and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aids. The sintered pellets were analyzed by X-ray diffraction and impedance spectroscopy. Polished and thermally etched surfaces of the pellets were observed in a scanning probe microscope. The highest values of apparent density, 95% T.D., were obtained with 2 and 5 wt.% ZnO. The lowest value of electrical resistivity was obtained in BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> compounds with 5 wt.% ZnO. Boron oxide and zinc oxide sintering aids were efficient to improve the apparent density as well as the electrical conductivity of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> protonic conductors.

**Keywords:** barium zirconate, boron oxide, zinc oxide, impedance spectroscopy, protonic conductor.

A.	Introdução .....	6
1.1.	Eletrólitos sólidos .....	6
1.2.	Condutores protônicos .....	9
1.3.	Comparação entre zirconato de bário e cerato de bário .....	11
1.4.	Sinterização do zirconato de bário .....	12
1.5.	Sinterização por fase líquida .....	14
1.6.	Objetivos .....	15
B.	Procedimento experimental .....	16
2.1.	Processamento dos pós .....	16
2.2.	Caracterização dos pós .....	17
2.3.	Preparação dos eletrólitos sólidos .....	18
2.4.	Caracterização dos eletrólitos sólidos .....	19
2.5.	Técnicas de caracterização .....	21
C.	Resultados e discussão .....	29
3.1.	Caracterização dos pós .....	29
3.2.	Caracterização dos eletrólitos sólidos .....	34
D.	Conclusões .....	49
	Referências .....	50

## A. INTRODUÇÃO

### 1.1. Eletrólitos sólidos

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem [1].

Para que um material possa ser usado como eletrólito sólido, deve apresentar uma série de características, sendo a mais importante a alta condutividade iônica [2,3]. Outros requisitos são: impermeabilidade aos gases, condutividade eletrônica desprezível, estabilidade química sob condições específicas, e também integridade mecânica [4].

O transporte de íons nos eletrólitos sólidos se dá pelo processo de difusão, ou seja, átomos substitucionais trocam de posição com defeitos da rede cristalina. O movimento dos íons em toda rede cristalina é dependente da temperatura e da concentração de defeitos.

Atuando como um isolante eletrônico [3,5], o eletrólito sólido faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a fluir por um circuito externo, balanceada pela corrente iônica através do eletrólito [1].

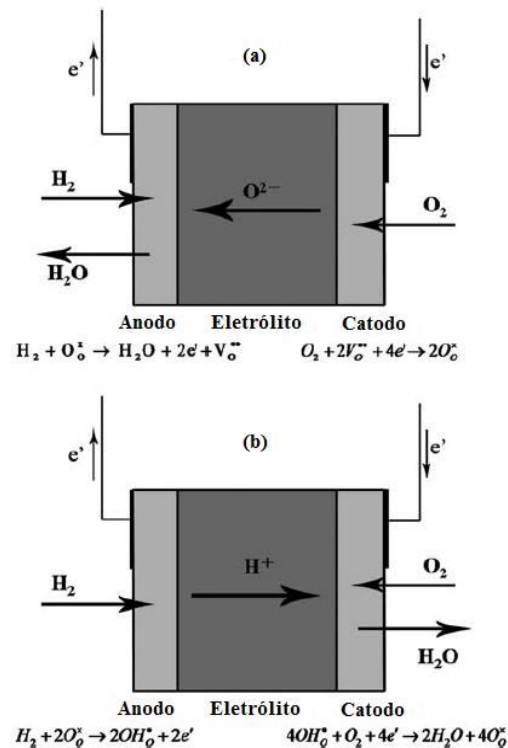
Os eletrólitos sólidos utilizados em células a combustível de óxido sólido podem ser classificados de acordo com a espécie portadora de carga. Os eletrólitos que conduzem íons (por exemplo  $O^{2-}$ ) são denominados condutores iônicos. Já os eletrólitos que conduzem prótons ( $H^+$ ) são denominados condutores protônicos.

Nos eletrólitos sólidos condutores iônicos a contribuição eletrônica para a condutividade elétrica é menor que a iônica na temperatura de operação da célula a combustível. Os eletrólitos condutores iônicos mais comuns são os de íon oxigênio ( $O^{2-}$ ). Existem também outros condutores de outros íons como por exemplo  $F^-$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$  [6].

Os eletrólitos sólidos condutores protônicos são apresentados como promissores para a tecnologia do hidrogênio e para a produção de energia limpa [1].

A necessidade de desenvolver tecnologias para a produção de energia limpa tem, em grande parte, impulsionado esforços na pesquisa de materiais de células a combustível [7].

Na figura 1 é apresentado um esquema de célula a combustível com condutor iônico e com condutor protônico.



**Figura 1:** Diagrama esquemático de condução elétrica de um condutor iônico (a) e de um condutor protônico (b) [8].

## **Aplicações**

Devido à variedade de tipos de eletrólitos sólidos, as aplicações são numerosas e vamos nos ater à principal para este estudo: células a combustível.

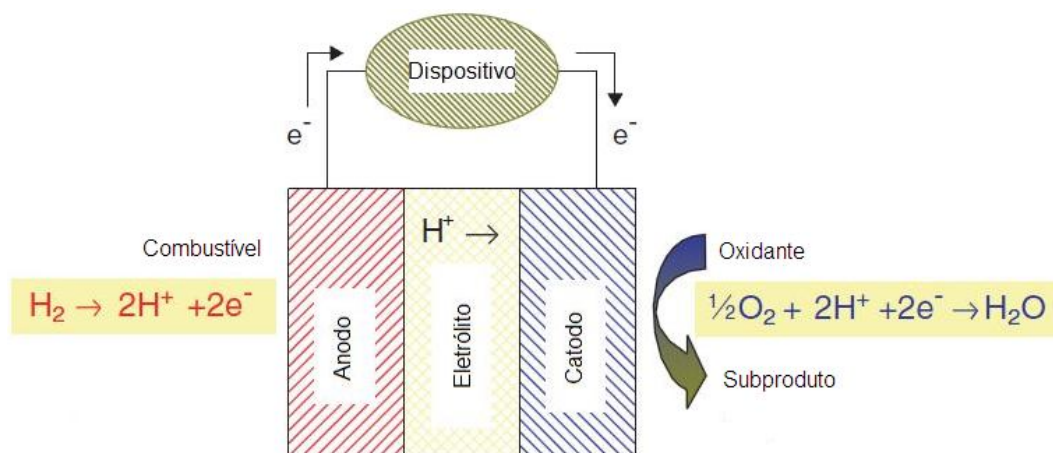
### **Células a combustível**

Os eletrólitos sólidos são utilizados em células a combustível que operam em temperaturas intermediárias (600 °C a 800 °C) e elevadas (acima de 800 °C), conhecidas como células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*) [9].

Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química de um combustível em energia elétrica [7,10,11]. A célula a combustível unitária é formada por três elementos básicos: o eletrólito condutor de íons, o anodo e o catodo [2,12]. O combustível, na forma de gás, é oxidado no anodo e então libera elétrons para o circuito externo. Já o oxidante se reduz no catodo utilizando os elétrons do circuito externo [11,13]. No eletrólito ocorre a condução dos íons de um eletrodo para o outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons que passa em um circuito externo. Este fluxo de elétrons gera uma corrente elétrica [2,11,13].

Na figura 2 é mostrado um esquema de uma célula a combustível de óxido sólido que utiliza um eletrólito sólido condutor protônico.





**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza um eletrólito condutor protônico [4].

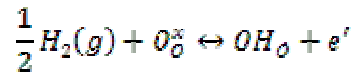
### 1.2. Condutores protônicos

Condutores protônicos de temperatura intermediária, como os à base de  $BaCeO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $SrCeO_3$  e  $SrZrO_3$ , têm sido extensivamente estudados nas últimas três décadas devido à baixa energia de ativação térmica para condutividade elétrica e relativamente alta condutividade protônica [14-16]. Esses condutores protônicos podem ter ampla aplicação, tais como em células a combustível de óxido sólido, sensores de hidrogênio, membranas de separação de hidrogênio e bombas de hidrogênio [17,18].

Os principais materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita [19-21], dopados com cátions de menor valência [22]. A condução protônica em perovskitas em altas temperaturas foi reportada em 1981 [14].

Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral  $ABO_3$ , são dopados com cátions de menor valência, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando vacâncias de oxigênio [19].

A condução protônica se deve aos defeitos nas perovskitas do tipo  $ABO_3$  por meio da adsorção dissociativa de água ou de hidrogênio [23]:



nas quais  $OH_O$  representa o portador de carga protônico formado no interior da estrutura pela associação à subrede do oxigênio. Para aumentar a condutividade protônica, íons trivalentes são incluídos no sítio B para permitir, por conservação de cargas, a formação de vacâncias de oxigênio. Os ceratos de bário dopados, do tipo  $BaCe_{1-x}A_xO_{3-\delta}$  ( $A = Ln^{3+}$ ,  $\delta = x/2$ ,  $Ln =$  íon lantanídeo) apresentam alta condutividade protônica,  $\sim 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [24-29].

O mecanismo mais aceito de condução protônica é o de *Grotthus*, no qual a condução protônica está relacionada com a transferência de prótons entre  $OH^-$  e  $O^{2-}$  adjacentes e a reorientação da hidroxila [31,32]. Este mecanismo já foi verificado para compostos à base de cerato de bário [31].

Eletrólitos sólidos condutores protônicos têm sido propostos para uso em células a combustível de óxido sólido, pois possibilitam a redução da temperatura de operação, relativamente às células com condutores de íons oxigênio. Além disso, os condutores protônicos apresentam uma importante vantagem com relação aos condutores iônicos: o produto da reação final, a água, é formado no catodo, evitando assim, a diluição do combustível, como ocorre em células a combustível com outros tipos de eletrólito [7].

Os óxidos com estrutura perovskita mais comumente utilizados como eletrólitos sólidos para SOFC são os baseados em cerato de bário e zirconato de bário, devido à alta condutividade protônica.

### **1.3. Comparação entre zirconato e cerato de bário**

Zirconato de bário e cerato de bário têm sido muito estudados como condutores protônicos em células a combustível de óxido sólido. Ambos têm alta condutividade protônica [33,34], mas apresentam algumas desvantagens, descritas a seguir.

O zirconato de bário apresenta excelente estabilidade química e mecânica [7], mas, no entanto, menor valor de condutividade protônica do que o cerato de bário. Cerâmicas de zirconato de bário dopadas, na qual os cátions trivalentes substituem zircônio tetravalente, são condutores protônicos puros em atmosfera de hidrogênio a altas temperaturas (600 °C a 800 °C) [35]. Entretanto, os valores reportados de condutividade protônica variam em mais de uma ordem de grandeza [33]. A alta resistividade elétrica dos contornos de grão do  $\text{BaZrO}_3$  não foi compreendida por vários anos, como consequência da natureza refratária do material, que resulta em cerâmicas policristalinas com grãos pequenos e, portanto, com alta resistividade elétrica dos contornos de grão [33,36].

Eletrólitos de cerato de bário são quimicamente instáveis na presença de  $\text{CO}_2$  ou sob atmosferas contendo  $\text{SO}_2$  abaixo de 600 °C [8], e apresentam baixa resistência mecânica para aplicações práticas [37,38]. Ao mesmo tempo, a condutividade eletrônica em ceratos de bário é

relativamente elevada sob condições redutoras, enquanto que é insignificante nos zirconatos de bário [39]. Alguns pesquisadores têm salientado a necessidade de se obter um condutor protônico cerâmico que combine a maior estabilidade química do zirconato de bário e a melhor condutividade elétrica do cerato de bário. Uma solução proposta foi a gradual substituição do  $Ce^{4+}$  pelo  $Zr^{4+}$  no cerato de bário [8,40-42] para melhorar a estabilidade química dos ceratos, mas esta melhora acontece à custa de um decréscimo da condutividade protônica e da sinterabilidade do cerato [8]. Uma forma importante de melhorar as propriedades elétricas do zirconato de bário seria a redução do bloqueio de prótons (causa da alta resistividade elétrica) dos contornos de grão [17].

#### **1.4. Sinterização do zirconato de bário**

O condutor protônico de estrutura perovskita  $BaZrO_3$  dopado com íons de terras raras tem atraído atenção como um eletrólito para SOFC também porque apresenta alta estabilidade química em atmosferas contendo  $CO_2$  [41], bem como alta condutividade protônica em uma faixa de temperaturas intermediárias [14]. Uma das dificuldades é a sua sinterização em temperaturas convencionais de laboratório [43].

O zirconato de bário de estrutura perovskita é um material refratário com elevado ponto de fusão ( $\sim 2500$  °), baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, e baixa reatividade química com relação a compostos corrosivos [44]. Dopado com cátions trivalentes, absorve prótons na rede cristalina e atua como condutor protônico em

eletrolizadores a vapor, sensores de umidade, bombas de hidrogênio, e particularmente em SOFCs [4,38,45-47].

A sinterização do zirconato de bário é geralmente feita por meio de reações do estado sólido em altas temperaturas, com óxidos de bário e de zircônio como materiais de partida, precedidos pela homogeneização dos pós e redução de tamanho de partículas. No entanto, essa forma de preparação apresenta vários inconvenientes, como falta de reprodutibilidade, tamanho médio relativamente grande de grão, ampla distribuição granulométrica, forte aglomeração, e não homogeneidade química. Para superar essas dificuldades de processamento, métodos químicos são cada vez mais importantes na síntese do zirconato de bário. Um exemplo é a técnica de pirólise por aspensão (*spray pyrolysis*), na qual o pó cerâmico é obtido a partir de soluções aquosas de sais de nitrato dos componentes [48]. O pó de  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  produzido apresenta distribuição de tamanho de partículas e formas favoráveis à sinterização, permitindo a redução da temperatura de sinterização [48].

A compreensão das propriedades do zirconato de bário foi revisada em 1999 [35], sendo reportada a condutividade do zirconato de bário dopado com ítrio como  $\sim 5 \times 10^{-5}$  S/cm a 140 °C [36], resultados confirmados em 2000 [33]. Em estudos posteriores foi notada a baixa reprodutibilidade das medidas de condutividade do zirconato de bário [49].

Em compactos de zirconato de bário é alta a contribuição da resistividade elétrica dos contornos de grão para a condutividade elétrica total em temperaturas intermediárias. Em geral a condutividade do

contorno de grão é afetada por tamanho médio do grão, segregação e fase secundária [43]. Recentemente, métodos para sinterização do  $\text{BaZrO}_3$  em baixas temperaturas têm sido investigados [15,50].

Cerâmicas de zirconato de bário foram densificadas por sinterização a alta temperatura (1700 °C) [33,44], sendo, no entanto, necessário reduzir a temperatura de sinterização e otimizar a densificação. Estudos recentes mostraram a possibilidade de se obter 92% da densidade teórica utilizando óxido de zinco (ZnO) como aditivo de sinterização [50].

No presente trabalho de pesquisa foram investigadas a densificação e a condutividade elétrica sob diferentes atmosferas, de compostos policristalinos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com os óxidos de boro e de zinco como aditivos de sinterização.

### **1.5. Sinterização por fase líquida**

A sinterização pode ser definida como uma união físico-química de um sistema de partículas empacotadas, pela formação de ligações entre elas. O processo é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, ductilidade e, em várias situações, pelo aumento na densidade [51].

Existem basicamente dois processos de sinterização: sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida. Embora ambas atuem no sentido de densificação, os mecanismos são distintos.

A sinterização por fase líquida pode ser definida como um processo de sinterização no qual coexistem um líquido e partículas sólidas durante alguma parte do ciclo térmico [52]. Em outras palavras, sinterização com

fase líquida é a união de um sistema de partículas empacotadas, pela produção de uma fase líquida dentro do sistema [51]. A presença de uma fase líquida capaz de dissolver algumas partículas sólidas produz um caminho de transporte que utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grão. Se a viscosidade da fase líquida é adequada e o líquido molha a fase sólida, ele penetrará nos contatos entre as partículas e produzirá o rearranjo das partículas, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando [51]. Este processo também pode ser chamado de sinterização ativada, no qual ocorre a adição de um composto que fundirá durante a sinterização, produzindo um líquido de baixa viscosidade que molha e lixivia as partículas que estão sinterizando, favorecendo a densificação do corpo final [51].

### **1.6. Objetivos**

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Preparar eletrólitos sólidos condutores protônicos do tipo  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , por síntese de estado sólido, utilizando os óxidos de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e de zinco ( $\text{ZnO}$ ) como aditivos de sinterização.
- Avaliar a densificação dos eletrólitos sólidos condutores protônicos por meio de medidas da densidade.
- Caracterizar os eletrólitos sólidos condutores protônicos por meio de difração de raios X e espectroscopia de impedância.

## B. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais de partida utilizados para a preparação dos eletrólitos sólidos cerâmicos foram:

- Óxido de zircônio,  $ZrO_2$  (Fluka AG – 99%)
- Óxido de bário,  $BaO$  (Alfa Aesar – 88-94%)
- Óxido de ítrio,  $Y_2O_3$  (99%)
- Óxido de boro,  $B_2O_3$  (Alfa Aesar – 99,98%)
- Óxido de zinco,  $ZnO$  (Ecibra – 99,0%)

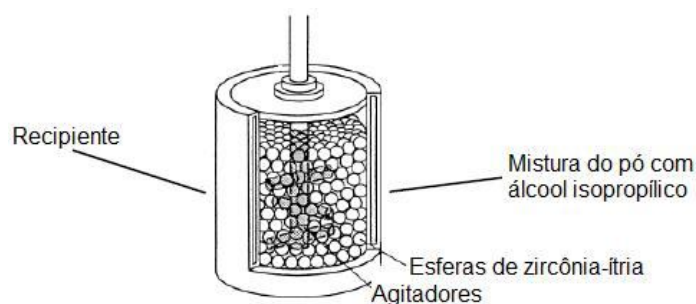
### 2.1. Processamento dos pós

Foram preparados, por mistura de óxidos, três distintos grupos de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ , partindo dos óxidos supracitados. Foram calculadas as massas desses materiais, pesadas em balança eletrônica Mettler Toledo AB204 e homogeneizadas em almofariz de ágata a seco. A homogeneização das composições foi feita em almofariz de ágata por aproximadamente 10 min e seguiu-se uma rota alternativa em um destes grupos iniciais a fim de diminuir o tamanho médio de partícula, e com isso possibilitar o aumento da densidade do compacto sinterizado. Para isso, além da homogeneização manual em almofariz de ágata, foi feita uma homogeneização em moinho atritor contendo 60 mL de esferas de zircônia-ítria tetragonal (Tosoh YTZP) de diâmetro 2 mm e 30 mL de álcool isopropílico, agitados por 15 min a 500 rpm. Em seguida, o álcool isopropílico foi evaporado em temperatura ambiente, e o pó cerâmico foi



tratado termicamente, assim como os demais grupos, a 1500 °C por 4 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Esse ciclo de homogeneização, manual ou no moinho atritor seguido de tratamento térmico, foi realizado três vezes, para permitir completar a reação de formação de fase.

A figura 3 mostra o esquema do moinho atritor (recipiente e agitadores) contendo esferas de zircônia-ítria e o composto a ser submetido ao processo de atrição (pó e álcool isopropílico).



**Figura 3:** Esquema de um moinho atritor [54].

Após a formação da fase, aferida por meio de análise de difração de raios X, foram adicionados aos grupos de partida os aditivos de sinterização, óxidos de boro e de zinco, nas proporções de 1, 2 e 5 peso%.

## 2.2. Caracterização dos pós

Os pós cerâmicos foram caracterizados quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X na faixa de  $2\theta$  de 20° a 80°, com passo 0,05° e tempo por passo 5s, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. Para a indexação das fases cristalinas foram utilizados os arquivos JCPDS.

Com os dados sobre os tipos de rede cristalina e os planos de difração (índices de Miller), foi determinado o parâmetro de rede da estrutura perovskita cúbica dos pós, a partir dos valores experimentais de  $2\theta$ , a fim de se calcular a densidade teórica.

A análise de distribuição de partículas, por espalhamento laser em equipamento Cilas 1064, dos pós cerâmicos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com 2 peso%  $\text{B}_2\text{O}_3$  e 2 peso%  $\text{ZnO}$ , preparados por mistura de óxidos, foi feita com uma amostragem de aproximadamente 1 g à temperatura ambiente, sendo dispersos em água com pirofosfato de sódio e a dispersão feita em ultra-som Vibracell Sonics & Materials durante 5 min. Para a análise de distribuição de partículas foi utilizada a teoria de Fraunhofer.

Análises termogravimétrica e térmica diferencial dos pós cerâmicos  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com 2 peso%  $\text{B}_2\text{O}_3$  e 2 peso%  $\text{ZnO}$  foram feitas na faixa entre temperatura ambiente e 1550 °C com taxas de aquecimento e resfriamento 10 °C/min sob fluxo de ar sintético. O material de referência foi alumina alfa e a amostragem de 61mg, 74 mg e 75 mg, respectivamente. O equipamento usado foi Netzsch modelo STA 409E.

### **2.3. Preparação dos eletrólitos sólidos**

Após acrescentar os aditivos, os pós cerâmicos foram compactados uniaxialmente em uma prensa hidráulica Skay, em matriz metálica de diâmetro 12 mm, com uma carga de aproximadamente 600 kgf para pastilhas com espessura de ~2 mm.

As pastilhas de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , com e sem aditivos, foram sinterizadas em um forno resistivo Lindberg-BlueM, com a seguinte programação: taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , patamares de 1 h em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e 4 h em  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  e taxas de resfriamento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até temperatura ambiente, para minimizar o choque térmico.

#### **2.4. Caracterização dos eletrólitos sólidos**

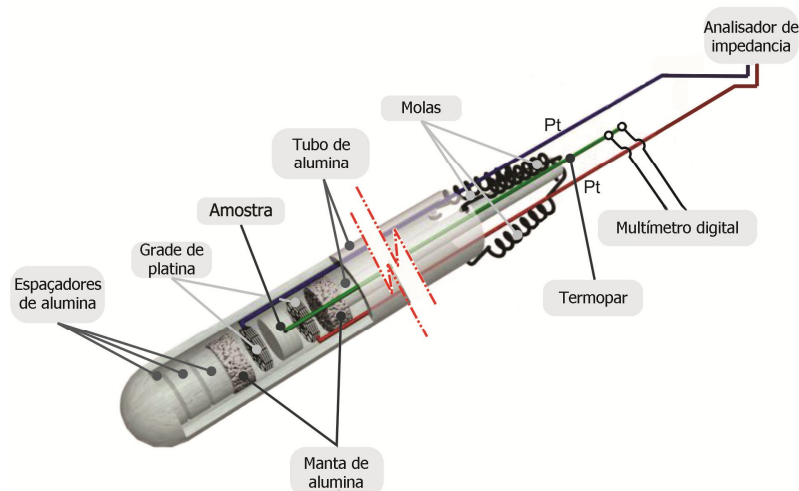
Foram feitas medidas para se determinar as densidades a verde, geométrica e aparente das amostras sinterizadas. As medidas de dimensões foram feitas com um paquímetro Milano (precisão  $0,1\text{ mm}$ ) e um micrômetro Tesa ( $0,001\text{ mm}$ ). A pesagem foi feita em balança eletrônica Mettler Toledo AB204. A determinação de densidade aparente foi feita pela técnica de Arquimedes com querosene como meio líquido [54] em uma balança analítica Mettler 71315.

Os compactos cerâmicos foram caracterizados quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X na faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo  $0,05^\circ$  e tempo por passo  $5\text{ s}$ , com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. Para a indexação das fases cristalinas foram utilizados os arquivos JCPDS.

Com os tipos de rede cristalina e os planos de difração, foi determinado o parâmetro de rede da estrutura cúbica dos pós a partir dos valores experimentais de  $2\theta$ , a fim de se calcular a densidade teórica do compacto cerâmico.

Análises topográficas de superfícies polidas e atacadas termicamente foram feitas em microscópio de varredura por sonda (*SPM – Scanning Probe Microscope*) JEOL modelo 5200. O polimento foi feito sucessivamente com pós de carbetto de silício (granulometria 60) e pastas adiamantadas de 30, 15 e 3  $\mu\text{m}$ . O ataque térmico foi feito a 1400  $^{\circ}\text{C}$  durante 20 min, com aumento e decréscimo de temperatura a  $\sim 500$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Medidas de impedância foram feitas na faixa de frequência de 40 Hz a 110 MHz entre 400  $^{\circ}\text{C}$  e 600  $^{\circ}\text{C}$  em um analisador de impedância Agilent 4294A, sob atmosfera dinâmica de ar, argônio seco e argônio úmido. A tensão aplicada foi 200 mV. A temperatura foi monitorada com um termopar tipo S conectado a um multímetro digital Fluke 8050A. A figura 4 mostra o esquema da câmara porta-amostra, que é inserida em um forno para as medidas de impedância.



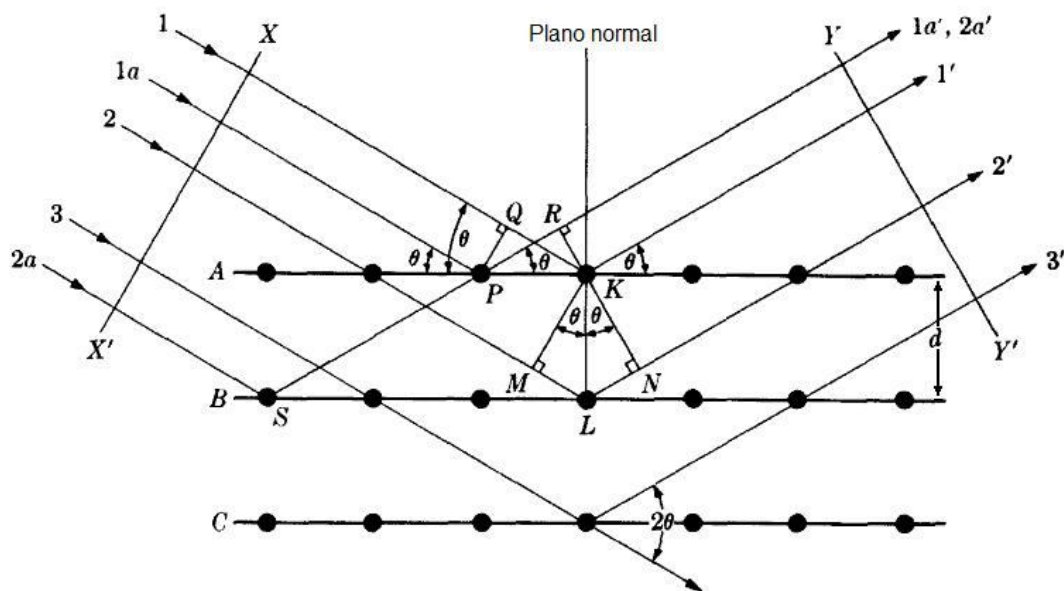
**Figura 4:** Esquema da câmara porta-amostra para as medidas de impedância.

## 2.5. Técnicas de caracterização

### 2.5.1. Difração de raios X

A difração de raios X permite a análise da estrutura cristalina de materiais [55]. É uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos [56]. Esta técnica compreende na incidência de um feixe monocromático de raios X sobre uma amostra e a detecção do feixe difratado. A radiação interage com os átomos do composto e quando estes são arrançados periodicamente ocorre interferência destrutiva na maioria das direções de incidência do feixe e em algumas direções ocorrem interferências construtivas. As interferências construtivas formam um conjunto de linhas denominado difratograma, característico de cada estrutura cristalina [55].

As condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ , na qual  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). Na figura 5 é mostrado um esquema do plano de difração de raios X por um cristal.



**Figura 5:** Esquema dos planos de difração de raios X por um cristal [55].

A intensidade difratada é dependente, dentre outros fatores, do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos espacialmente, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferente densidade de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas e específicas para os diversos planos cristalinos [56], permitindo assim a identificação da estrutura cristalina.

### 2.5.2. Distribuição de tamanho de partícula

Na determinação da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser, as partículas passam em um meio líquido, geralmente água ou álcool, através de um feixe laser. Detectores na câmara de análise medem a intensidade e o ângulo do feixe espalhado, ou ainda, a razão entre as intensidades da luz espalhada em ângulos fixos em relação à direção do feixe incidente. O sinal proveniente dos

detectores é convertido em informação a respeito da distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos [57].

A análise de tamanho de partícula, quando se usa radiação laser incidindo sobre uma suspensão da amostra na forma de pó, pode ser feita segundo a teoria de a teoria de Mie e a de Fraunhofer. A teoria de Mie deve ser utilizada quando se tem partículas pequenas em relação ao comprimento de onda da radiação laser, sendo consideradas a difração, a difusão e a absorção do laser pelas partículas. Já a teoria de Fraunhofer é adequada para partículas grandes em relação ao comprimento de onda, e considera apenas a difração do laser [58]. Foi utilizada a teoria de Fraunhofer para a análise da distribuição de partículas deste trabalho.

### *2.5.3. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial*

A termogravimetria (TG) é uma técnica que mede a mudança no peso de uma substância em função da temperatura ou do tempo durante variação de temperatura [59]. Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética de processos físico-químicos ocorridos na amostra.

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte na faixa de temperatura sob análise, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência  $T_R$ , e a da amostra  $T_A$ , ou seja,  $(T_R - T_A = \Delta T)$ ,

em função da temperatura ou do tempo, sendo que o aquecimento ou resfriamento são preferencialmente feitos sob taxa linear ( $dT/dt$  constante) [60].

Quando a análise termogravimétrica é feita simultaneamente à análise térmica diferencial, pode-se relacionar a perda de massa com os eventos térmicos que acontecem na amostra durante o experimento. Quando ocorre um evento térmico na amostra, a sua temperatura muda em relação à temperatura da referência. Um aumento na temperatura com relação à temperatura da referência caracteriza um evento exotérmico, enquanto um decréscimo caracteriza um evento endotérmico. Neste caso o gráfico resultante apresenta picos nas temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos que podem ser relacionados com eventos físicos e/ou químicos.

Para as amostras analisadas foi utilizada uma programação com taxa de aquecimento/esfriamento até 1500 °C de 10 °C/min, sob ar sintético.

#### 2.5.4. *Densidade aparente*

A técnica para determinação da densidade aparente por meio da imersão de sólidos em líquidos é baseada no princípio de Arquimedes. De forma simplificada, o procedimento utilizado neste trabalho pode ser descrito por meio dos seguintes tópicos:

- Aferir a massa seca ( $m_s$ ) do corpo de prova;
- Inserir o recipiente com o corpo de prova submerso em querosene em um dessecador ligado a uma bomba de vácuo;



➤ Manter o corpo de prova dentro do dessecador sob vácuo de 500 mmHg durante 3 h para que ocorra a completa desaeração do corpo de prova;

➤ Remover o corpo de prova do dessecador e fazer as medidas de massa imersa ( $m_I$ ) e massa úmida ( $m_U$ ).

O cálculo da densidade aparente segue a relação  $DA = [m_S/(m_S - m_I)] \cdot 0,78$ ; neste caso, não ocorre a divisão do volume de poros abertos pelo volume exterior. Conseqüentemente, faz-se necessário o uso do fator de correção referente à densidade do querosene ( $0,78 \text{ g/cm}^3$ ) como um fator multiplicativo no final da equação [55].

#### 2.5.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy*), é uma técnica estabelecida para investigação dos mecanismos de reações eletroquímicas e das propriedades de transporte de carga em materiais [61].

O princípio da técnica é a aplicação de uma tensão alternada no sistema para que se possa medir a corrente através dele. As medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro (ou diagrama) de impedância [62].

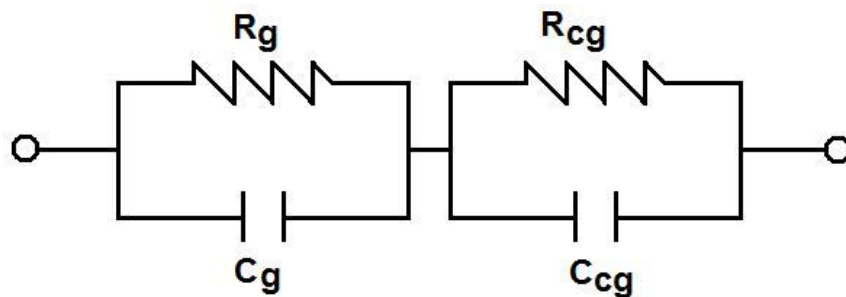
As medidas de EIS possibilitam a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes do material quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências [63].

Quando o sistema sob medida possui uma resposta linear, então é possível a associação com elementos de circuito elétrico [62].

A técnica de EIS consiste em aplicar uma tensão  $V(\omega) = V_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t)$  na qual  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  é a frequência angular e  $V_0$  é a amplitude, e analisar a relação entre tensão  $V(\omega)$  e corrente:  $I(\omega) = I_0 \cdot \exp(j(\omega \cdot t + \Phi))$ , na qual  $I_0$  é a amplitude da corrente e  $\Phi$  é o ângulo de fase, sendo estes dois valores relacionados pela lei de Ohm [62-64]  $V = Z \cdot I$ , na qual  $Z$  representa a impedância.

A impedância de um circuito é dada por  $Z(\omega) = V/I = Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \Phi) = Z'(\omega) + Z''(\omega)$  na qual  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente, e  $Z_0 = V_0/I_0$ .

Os componentes de um material cerâmico podem ser tratados, com relação às suas propriedades elétricas, como associações em série de circuitos paralelos entre um resistor e um capacitor ( $R \parallel C$ ). A resistência representa o grau de impedimento da migração de portadores de carga pelos grãos e interfaces e a capacitância a capacidade de armazenamento de energia originária da aplicação do campo elétrico. A figura 6 representa um exemplo de um esquema elétrico de uma cerâmica constituída por grãos (g) e contornos de grão (cg).



**Figura 6:** Circuito elétrico equivalente simples de uma cerâmica policristalina (R = resistência, C = capacitância, g = grão, cg = contorno de grão).

A impedância deste dielétrico é  $Z' = R/2 = R/(1+\omega_0^2.R^2.C^2)$  e  $Z'' = R/2 = (\omega_0^2.R^2.C^2)/(1+\omega_0^2.R^2.C^2)$  na qual  $R/2$  é o raio de um círculo e portanto  $\omega_0.R.C = 1$

Assim, o diagrama de impedância de um resistor em paralelo com um capacitor é um semicírculo interceptando no primeiro quadrante o eixo das abscissas em  $R$  e  $0$ , e a constante de tempo desse circuito ( $\tau = R.C$ ) é o inverso da frequência  $\omega_0$  no apex desse semicírculo. Esta frequência é a frequência de máximo, isto é, a frequência característica ou de relaxação de um determinado mecanismo.

Portanto, uma das representações de um diagrama de impedância consiste na representação da parte imaginária  $Z''$  em função da parte real  $Z'$ , tendo como parâmetro a frequência, chamado também de diagrama de Nyquist.

#### 2.5.6. *Microscopia de varredura por sonda*

A microscopia de varredura por sonda (*SPM, Scanning Probe Microscopy*) pode ser feita por diferentes técnicas. Será descrita a técnica utilizada neste trabalho.

Uma sonda extremamente fina ( $\sim 100 \text{ \AA}$  de diâmetro na extremidade) varre a superfície da amostra sob análise. A sonda é montada sobre a extremidade livre de um suporte (cantilever) que mede de 1 a 2 mm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra atuam e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector óptico à medida que a sonda varre a superfície. Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado

pelo sistema coletor de dados (computador) para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, fazendo uma conversão de variação do sinal no detector para variação de altura na superfície da amostra. Entretanto, este processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O programa de coleta de dados do computador durante a varredura ajusta, então, a posição vertical da amostra, através de um suporte de varredura (scanner) piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de sinal (altura) no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

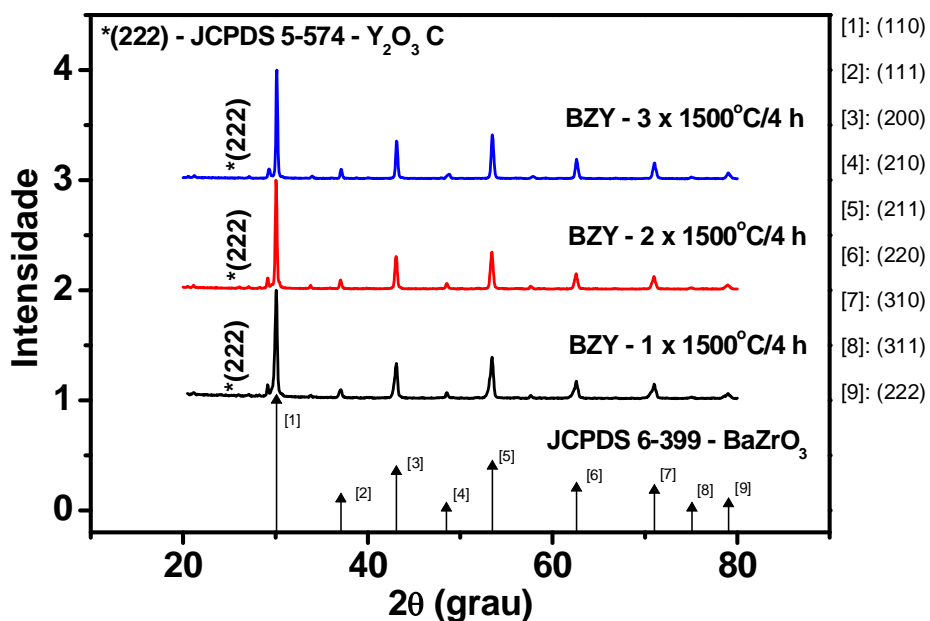
## C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização dos pós

#### 3.1.1. Difração de raios X

A caracterização dos pós foi feita por difração de raios X para avaliação das fases cristalinas.

A figura 7 mostra os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY) homogeneizados manualmente em almofariz de ágata.

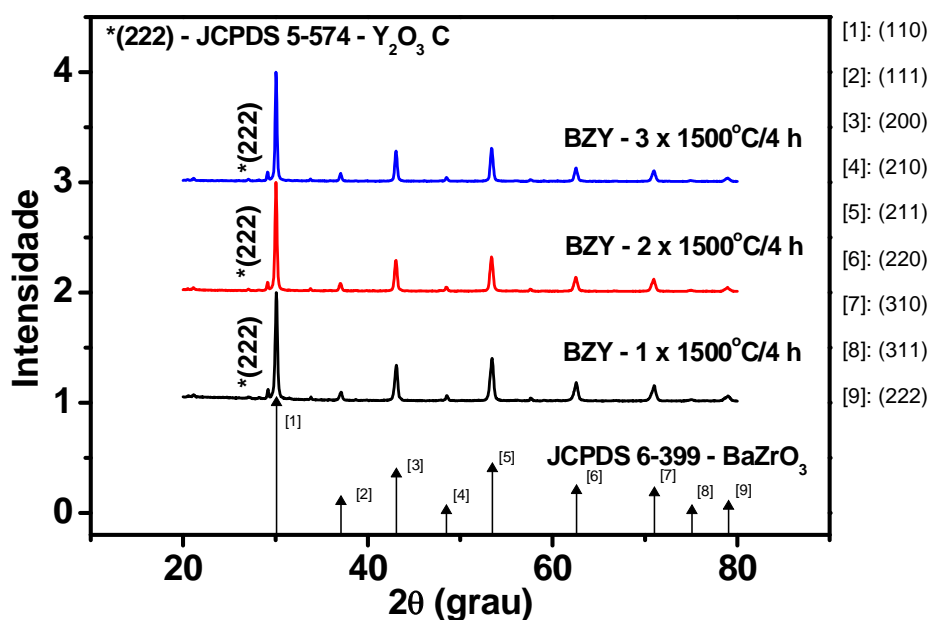


**Figura 7:** Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por mistura de óxidos de zircônio, de ítrio e de bário, homogeneizados em almofariz de ágata, após cada tratamento térmico. Posição e intensidade relativa de cada reflexão do  $\text{BaZrO}_3$ . À direita: índices de Miller.

Os difratogramas mostram a formação da fase perovskita cúbica característica do composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . No entanto, apresenta um

pico não relacionado com a estrutura do  $\text{BaZrO}_3$ : \*(222) que representa uma fase, provavelmente, relacionada com o acúmulo de ítria devido à volatilização do óxido de bário. A principal raia do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em  $2\theta=29,1^\circ$  e as demais proeminentes (46% em  $2\theta=48,54^\circ$  e 31% em  $2\theta=57,59^\circ$ ) coincidem com as raia da perovskita cúbica do  $\text{BaZrO}_3$ .

A figura 8 mostra os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY) homogeneizados em moinho atritor.



**Figura 8:** Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparados por mistura de óxidos de zircônio, de ítria e de bário, homogeneizados em almofariz de ágata e moinho atritor, após cada tratamento térmico. Posição e intensidade relativa de cada reflexão do  $\text{BaZrO}_3$ . À direita: índices de Miller.

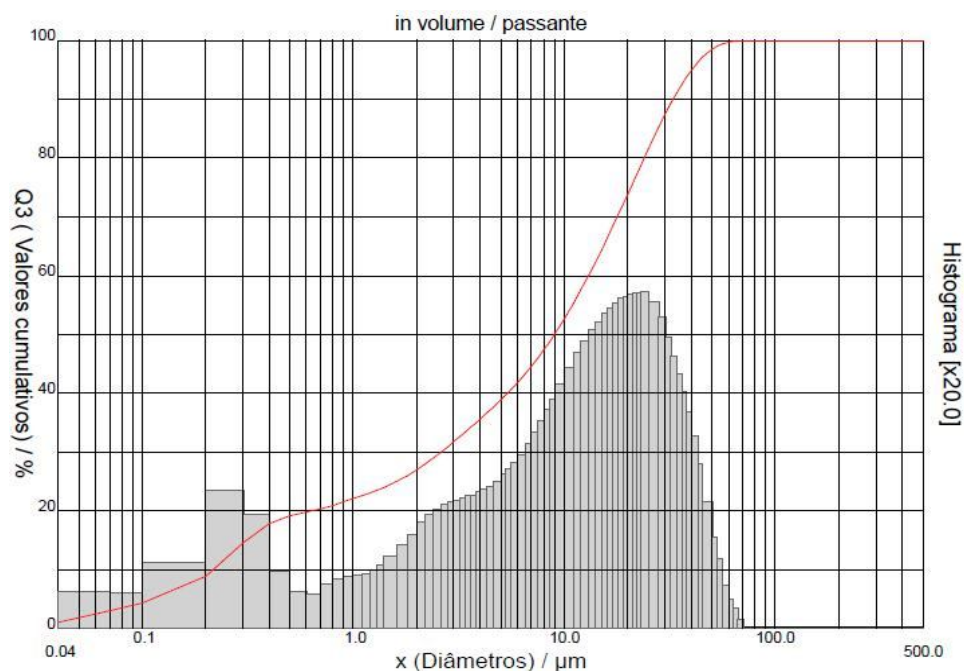
Os resultados obtidos são similares aos apresentados na Figura 7.

Os resultados de difração de raios X dos pós de zirconato de bário dopado com ítria mostram que os materiais preparados por meio da

técnica de mistura de óxidos apresentam majoritariamente a fase perovskita cúbica, característica do condutor protônico.

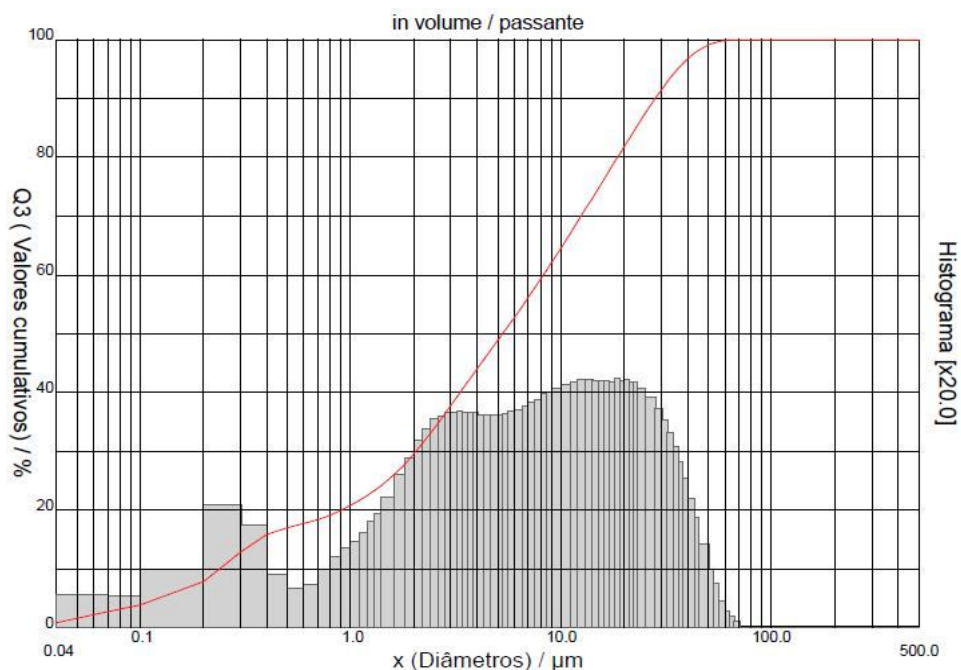
### 3.1.2. Distribuição de tamanho de partícula

As figuras 9 e 10 mostram a distribuição de tamanho de partículas do composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparado pela técnica de mistura de óxidos com homogeneização manual em almofariz de ágata e após moagem em moinho atritor, respectivamente.



**Figura 9:** Distribuição de tamanho de partícula do  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparado pela técnica de mistura de óxidos, com homogeneização manual em almofariz de ágata.

Para o material moído manualmente em almofariz de ágata, a distribuição está centralizada em  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  e  $\sim 33 \mu\text{m}$  e o diâmetro médio (maior parte das partículas) é  $\sim 13 \mu\text{m}$ .



**Figura 10:** Distribuição do tamanho de partículas do  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparado por mistura de óxidos e submetido a moagem em moinho atritor.

Para o material cominuído em moinho atritor, a distribuição está centralizada em  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  e  $\sim 28 \mu\text{m}$  e o diâmetro médio aferido é  $\sim 10 \mu\text{m}$ , menor do que do pó preparado sem moagem.

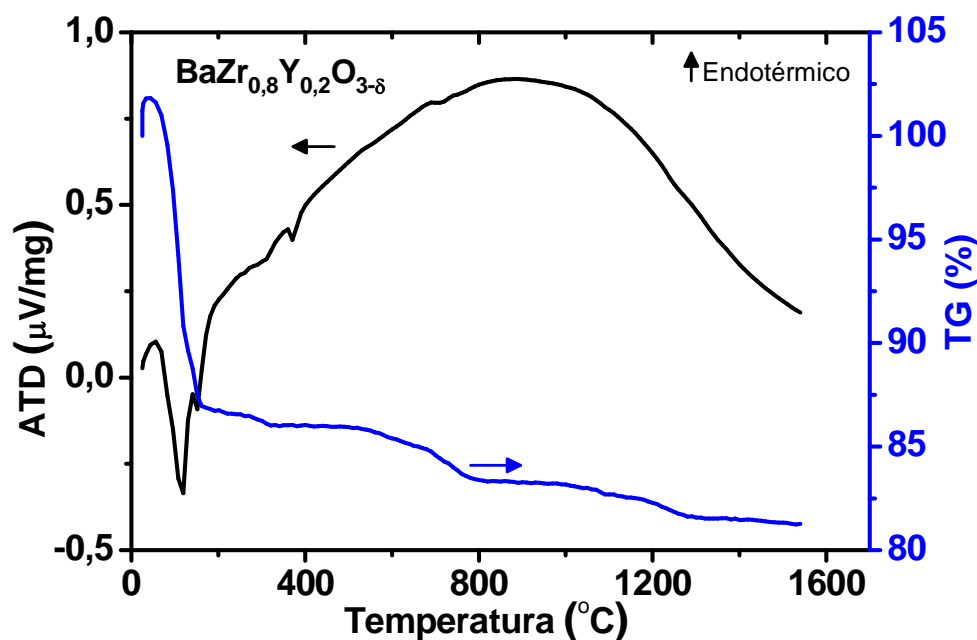
Vale ressaltar que para as partículas menores de  $1 \mu\text{m}$  praticamente não houve redução, mesmo após a cominuição em moinho atritor. É notável que a redução no tamanho das partículas é maior para as partículas entre  $10$  e  $80 \mu\text{m}$ .

No experimento realizado, o pó submetido à cominuição em moinho atritor apresentou, como esperado, um tamanho de partícula menor quando comparado ao pó homogeneizado manualmente em almofariz de ágata. Espera-se obter corpos sinterizados densos com os pós processados em moinho atritor.



### 3.1.3. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

A figura 11 mostra os resultados das análises termogravimétrica e térmica diferencial dos materiais usados para preparar o composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  por mistura de óxidos de zircônio, de ítrio e de bário.



**Figura 11:** Curvas termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) da mistura de pós para formação do composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Há uma perda de ~17% da massa total, dividida em três faixas de temperatura. A primeira, da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, atribuída à perda de água adsorvida e à decomposição do hidróxido de bário proveniente da adsorção de água no óxido de bário. O pico endotérmico em aproximadamente 130 °C é devido à decomposição do hidróxido de bário por causa da reação que ocorre com umidade na temperatura ambiente. O pico exotérmico em aproximadamente 370 °C é provavelmente resultado da reação do hidróxido de bário anidro com oxigênio formando peróxido de bário. Entre aproximadamente 600 °C e 800 °C há uma perda de massa atribuída à decomposição do carbonato de

bário, formado por meio de reação com umidade e CO<sub>2</sub> do ambiente. Entre ~1000 °C e ~1300 °C também houve perda de massa por causa da evaporação do óxido de bário, relacionada com a transformação de fase do material [67].

Estes resultados mostram que a reação para a formação do composto BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> se completa em ~1300 °C.

### 3.2. Caracterização dos eletrólitos sólidos

#### 3.2.1. Densidade

Foram preparadas composições de BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> com e sem óxido de zinco e óxido de boro a fim de se avaliar a densidade.

A tabela 1 mostra os valores de densidade geométrica e a determinada pela técnica de Arquimedes.

**Tabela 1:** Densidades dos compactos cerâmicos de BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY) sinterizados a 1500 °C por 4 h.

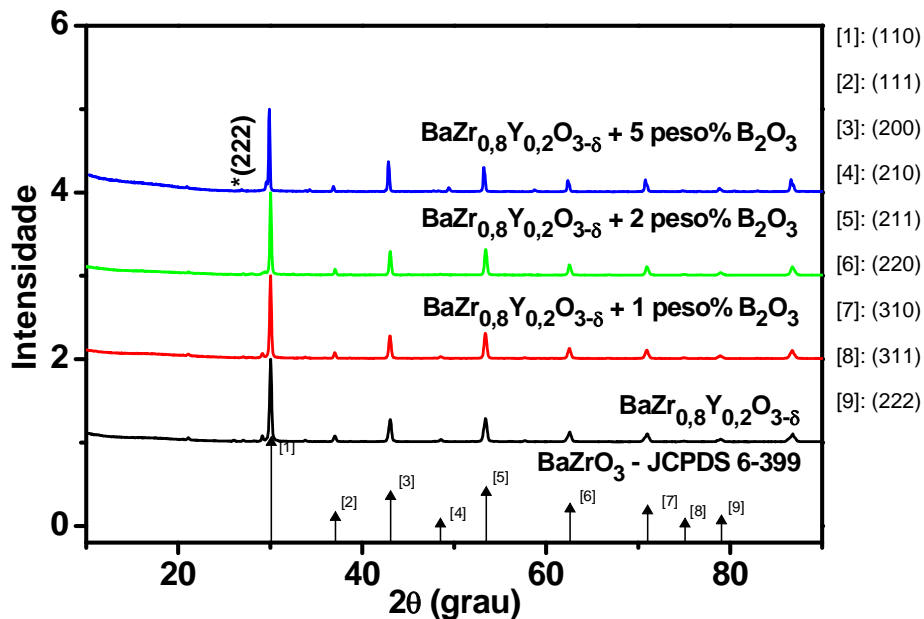
Composição	$\rho_{\text{geométrica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Erro	% DT*	$\rho_{\text{Arquimedes}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Erro	% DT*
BZY	3,56	±0,03	57,3	5,35	±0,03	86,1
BZY + 1 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,61	±0,06	58,1	5,37	±0,06	86,5
BZY + 2 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,92	±0,03	63,1	5,35	±0,06	86,1
BZY + 5 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	±0,07	72,6	5,11	±0,03	82,3
BZY + 1 peso% ZnO	3,63	±0,07	58,4	5,87	±0,03	94,5
BZY + 2 peso% ZnO	3,98	±0,09	64,1	5,89	±0,06	94,8
BZY + 5 peso% ZnO	4,54	±0,10	73,1	5,89	±0,06	94,8

\* densidade teórica: 6,21 g/cm<sup>3</sup>

A densidade teórica foi calculada por meio da determinação dos parâmetros de rede da célula unitária pela técnica de difração de raios X e pelas massas dos átomos que compõem a célula unitária. O valor determinado foi 6,21 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.2. Difração de raios X

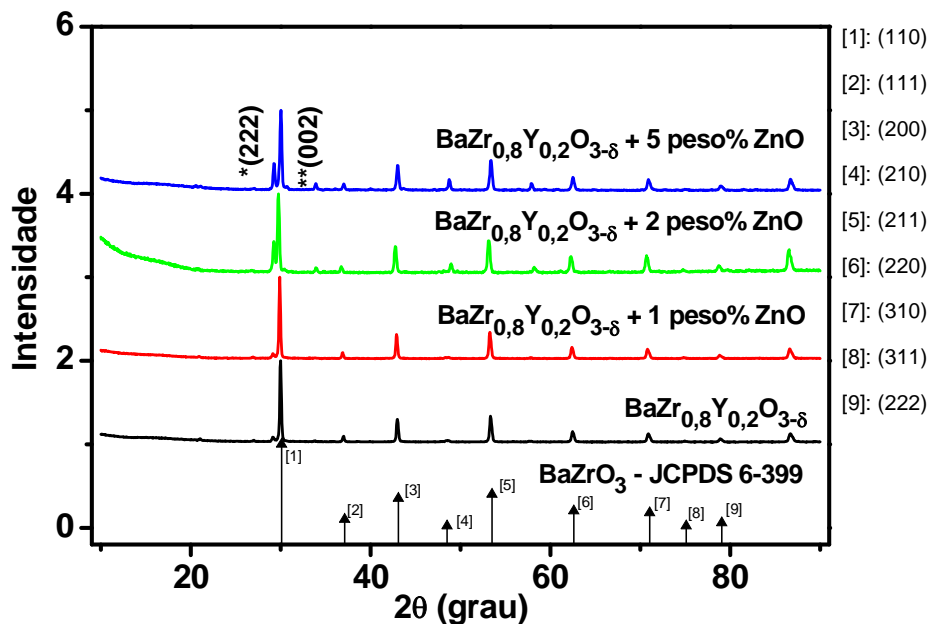
A figura 12 mostra os difratogramas de raios X da composição  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com e sem óxido de boro, nas proporções de 1, 2 e 5 peso%, juntamente com as principais raias do composto  $\text{BaZrO}_3$ , JCPDS 6-399.



**Figura 12:** Difratogramas de raios X dos compactos cerâmicos sinterizados de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Posição e intensidade relativa de cada reflexão do  $\text{BaZrO}_3$ . À direita: índices de Miller.

Os difratogramas mostram a formação da fase perovskita cúbica característica do composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Apresentam um pico em  $\sim 29,1^\circ$  provavelmente devido à ítria, consequência da volatilização do óxido de bário [15]. É um caso típico de desestabilização do composto, promovida pela presença reativa do óxido de boro líquido nos contornos de grão do zirconato de bário.

A figura 13 mostra os difratogramas de raios X da composição  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com e sem óxido de zinco, nas proporções de 1, 2 e 5 peso%, juntamente com as principais raias do composto  $\text{BaZrO}_3$ , JCPDS 6-399.



**Figura 13:** Difratogramas de raios X dos compactos cerâmicos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de ZnO. Posição e intensidade de cada reflexão do  $\text{BaZrO}_3$ . À direita: índices de Miller.

Os difratogramas também mostram a formação da fase perovskita cúbica característica do composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Foram detectados dois picos que não fazem parte da estrutura do  $\text{BaZrO}_3$ : \*(222) provavelmente devido a ítria cúbica (JCPDS 5-574) e \*\*\*(002) provavelmente devido às reações do óxido de zinco com o zirconato de bário [63,68].

A figura 14 mostra a relação entre a densidade e o teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

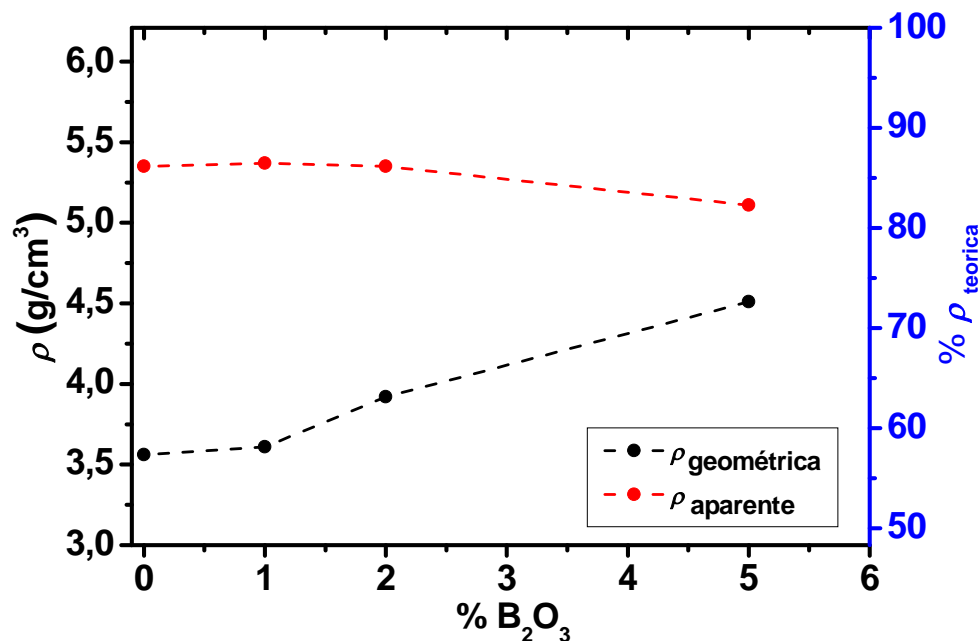


Figura 14: Valores de densidade em função do teor de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A densidade geométrica aumentou com a adição de óxido de boro, passando de ~58% para ~73% da densidade teórica. O zirconato de bário dopado com ítrio atingiu uma densidade de 86,5% da densidade teórica quando foi adicionado 1% de óxido de boro, aproximadamente a mesma densidade do material sem óxido de boro. Conseqüentemente, o procedimento experimental seguido não foi eficiente para melhorar a densificação.

A figura 15 mostra valores de densidade em função do teor de ZnO.

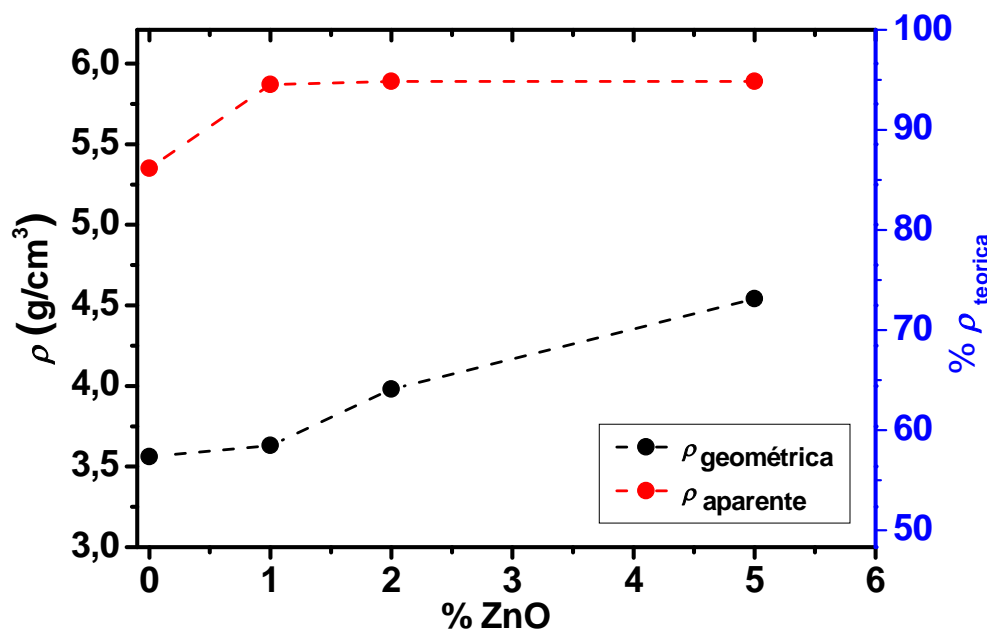
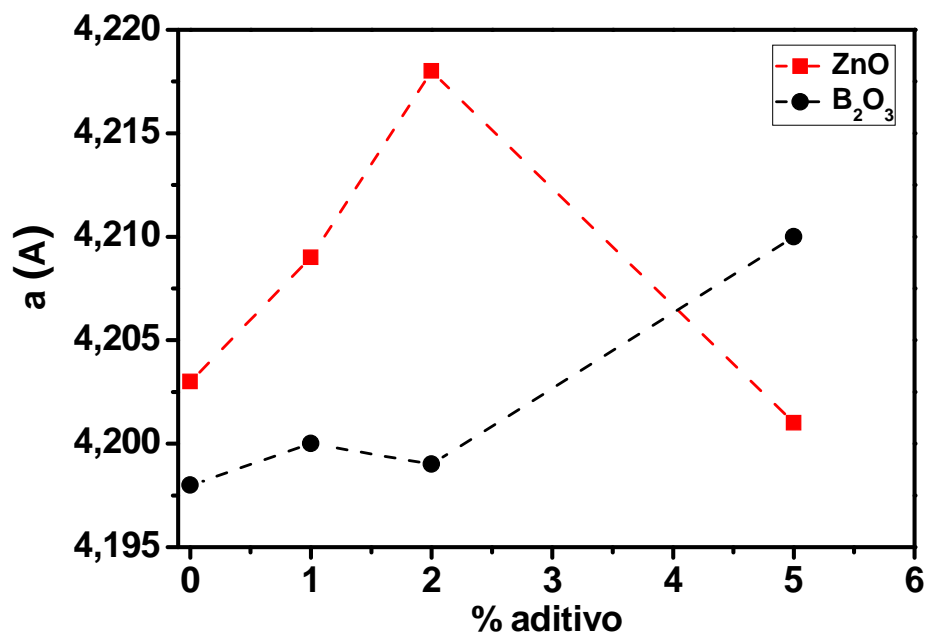


Figura 15: Valores de densidade em função do teor de ZnO.

O aumento da densidade geométrica com a adição de óxido de zinco foi relevante, passando de ~58% para ~73% da densidade teórica. A densidade obtida pela técnica de Arquimedes mostra uma densificação de ~95% da densidade teórica. Este valor apresenta ganho importante com relação à densidade do material sem óxido de zinco.

As análises por difração de raios X permitiram a avaliação dos valores de parâmetros de rede do zirconato de bário dopado com ítrio sem e com adição de óxido de boro ou óxido de zinco. A figura 16 mostra a relação entre o valor do parâmetro de rede e a porcentagem de aditivos.



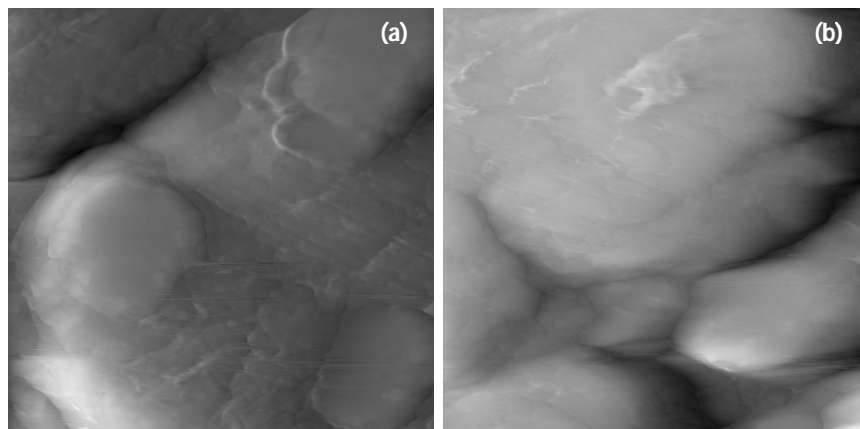
**Figura 16:** Relação entre o parâmetro de rede do  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e os teores de aditivos de sinterização,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ .

Os resultados mostram que a solubilidade do óxido de zinco a 1500 °C no zirconato de bário está entre 2% e 5%. Com 5% o composto já é bifásico, provavelmente com segregação de  $\text{ZnO}$  nos contornos de grão. Já o óxido de boro começa a solubilizar no zirconato de bário a 1500 °C a partir da adição de teores acima de 2%. A introdução de  $\text{Zn}^{2+}$  na rede do zirconato de bário já tinha sido reportada [63]. Como o objetivo do uso de aditivo de sinterização é o da densificação do condutor protônico zirconato de bário sem a deterioração de sua condutividade elétrica, 2% de óxido de boro pode ser estabelecido como o limite de teor deste aditivo, a verificar o comportamento elétrico.

### 3.2.3. Microscopia de Varredura por Sonda – SPM

A figura 17 mostra as micrografias obtidas por microscopia de varredura por sonda mecânica da amostra de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com 1

peso% de  $B_2O_3$  (a) e da amostra de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  com 1 peso% de ZnO (b) sinterizadas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. O objetivo deste experimento foi o de avaliar a topografia da amostra para avaliar a microestrutura da superfície.



**Figura 17:** Micrografias obtidas por microscopia de varredura por sonda da amostra de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  com 1 peso% de  $B_2O_3$  (a) e de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  com 1 peso% de ZnO (b) sinterizadas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

Em ambas as micrografias se pode notar a forma e o tamanho dos grãos entre os dois tipos de compactos cerâmicos preparados. A micrografia (a) apresenta grãos maiores e de forma mais arredondada, enquanto a micrografia (b) apresenta grãos relativamente menores, com maior segregação nos contornos de grãos, podendo comprometer o transporte de carga (condutividade intergranular).

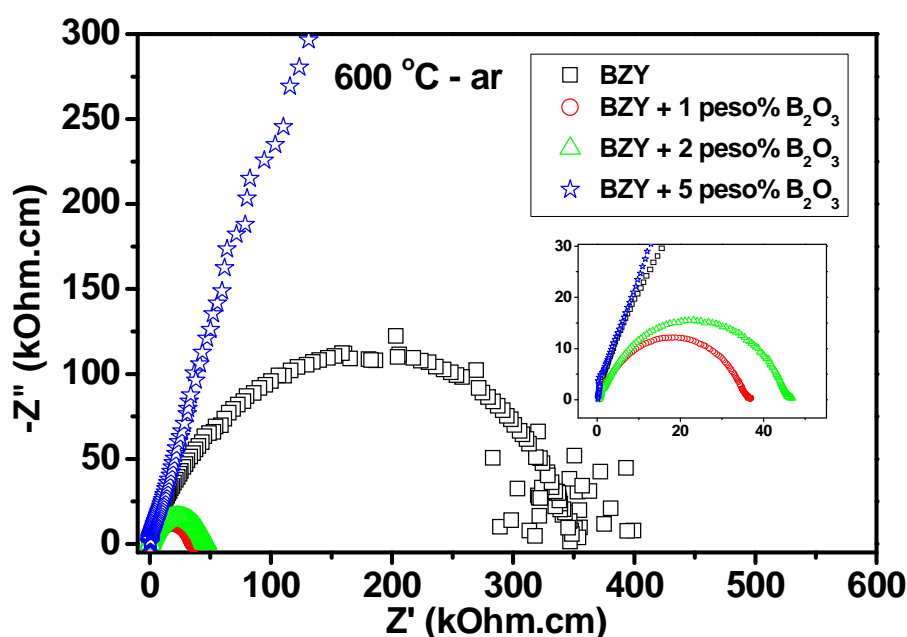
#### 3.2.4. Espectroscopia de impedância

A análise do comportamento elétrico é importante para se avaliar o efeito da presença de aditivos de sinterização, quer na formação de novas fases estruturais quer na sua segregação nos contornos de grão. Novas fases estruturais podem comprometer a condutividade protônica



intragranular enquanto que a segregação nos contornos de grão pode comprometer a condutividade intergranular. A primeira é mais importante porque a segunda deve ser minoritária na temperatura de operação de uma célula a combustível de óxido sólido (~600 °C).

A figura 18 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário com e sem  $B_2O_3$ , sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de laboratório.

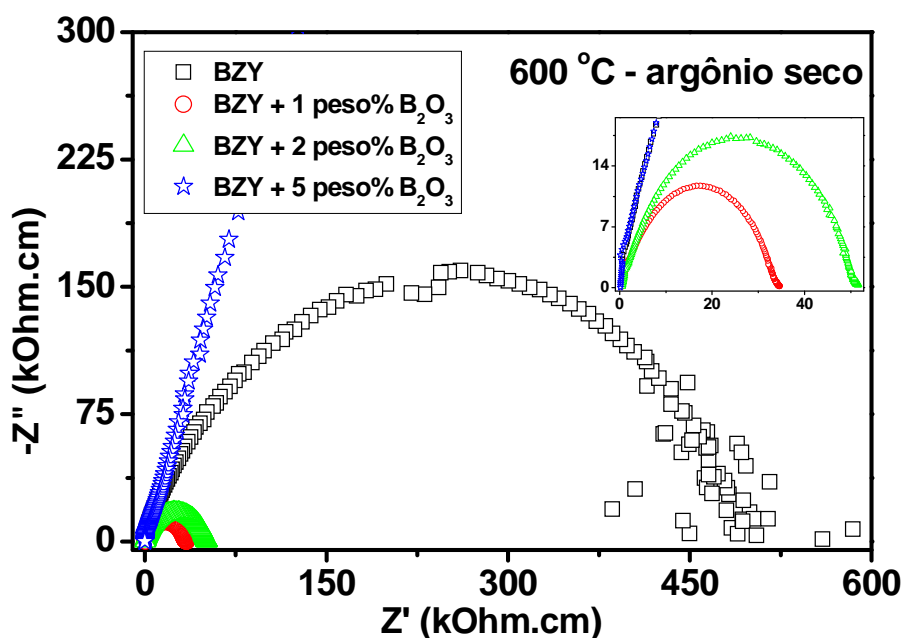


**Figura 18:** Diagramas de impedância (40-1,1x10<sup>8</sup> Hz) dos eletrólitos sólidos de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de  $B_2O_3$ , medidos a 600 °C. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

Os menores valores de resistividade elétrica foram obtidos com adição de 1% e 2% em peso de óxido de boro. Os valores de resistividade elétrica foram ~345 kΩ.cm, ~44 kΩ.cm e ~34 kΩ.cm para  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  sem e com 2% e 1% de  $B_2O_3$ , respectivamente. Compostos de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  com 5% de  $B_2O_3$  apresentaram um grande aumento na resistividade elétrica relativamente ao composto sem adição

de  $B_2O_3$ , provavelmente por formação de segunda fase no contorno de grão.

A figura 19 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário sem e com  $B_2O_3$ , sinterizados a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  e medidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de argônio seco. O objetivo destes experimentos foi o de reduzir o teor de oxigênio e o teor de umidade na câmara de medidas de espectroscopia de impedância, diminuindo assim as quantidades de espécies químicas formadoras de portadores de carga para o transporte elétrico (vapor d'água que forneceria hidrogênio para o transporte de prótons, e oxigênio que poderia produzir íons de oxigênio para o transporte iônico).

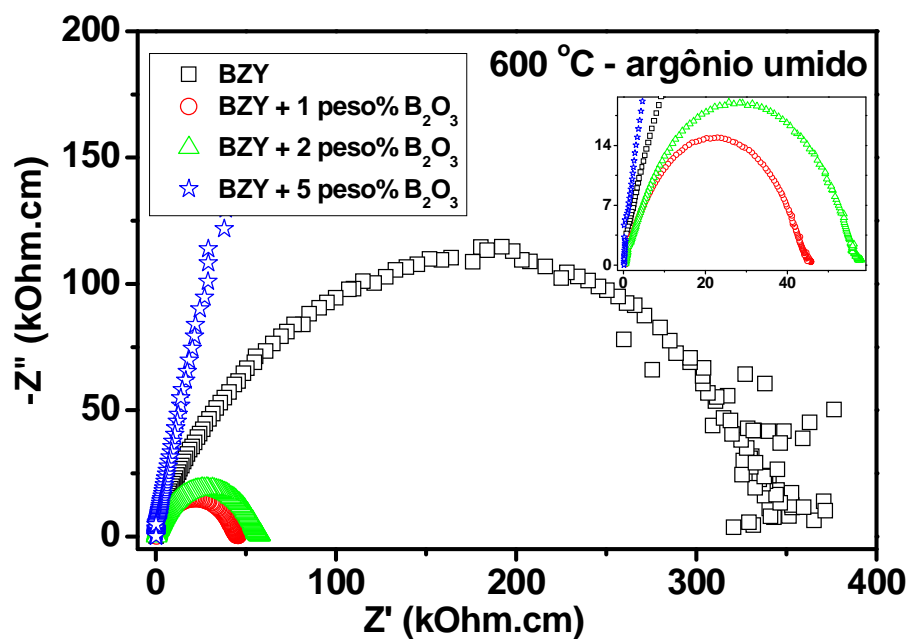


**Figura 19:** Diagramas de impedância ( $40\text{-}1,1 \times 10^8$  Hz) de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de  $B_2O_3$ , medidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sob atmosfera de argônio seco. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

Os resultados são semelhantes aos obtidos ao ar (Fig. 18). Entretanto, os valores de resistividade elétrica a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  para os compostos de

zirconato de bário sem e com 2% e 1% de óxido de boro são  $\sim 500$  k $\Omega$ .cm,  $\sim 50$  k $\Omega$ .cm e  $\sim 33$  k $\Omega$ .cm, respectivamente. Somente o composto sem aditivo apresentou valores de resistividade diferentes ( $\sim 345$  k $\Omega$ .cm para  $\sim 500$  k $\Omega$ .cm sob ar e argônio, respectivamente), provavelmente porque os compostos sem aditivo apresentam maior teor de porosidade aberta, facilitando a reação com o gás da atmosfera da câmara de medida. Assim, um dos papéis mais importantes do óxido de boro como aditivo seria o de preencher (eliminar parcialmente) os poros, facilitando a aproximação dos grãos.

A figura 20 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário com e sem  $B_2O_3$ , sinterizados a  $1500$  °C e medidos a  $600$  °C, sob atmosfera de argônio úmido.



**Figura 20:** Diagramas de impedância ( $40-1,1 \times 10^8$  Hz) de  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de  $B_2O_3$ , medidos a  $600$  °C, sob atmosfera de argônio úmido. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

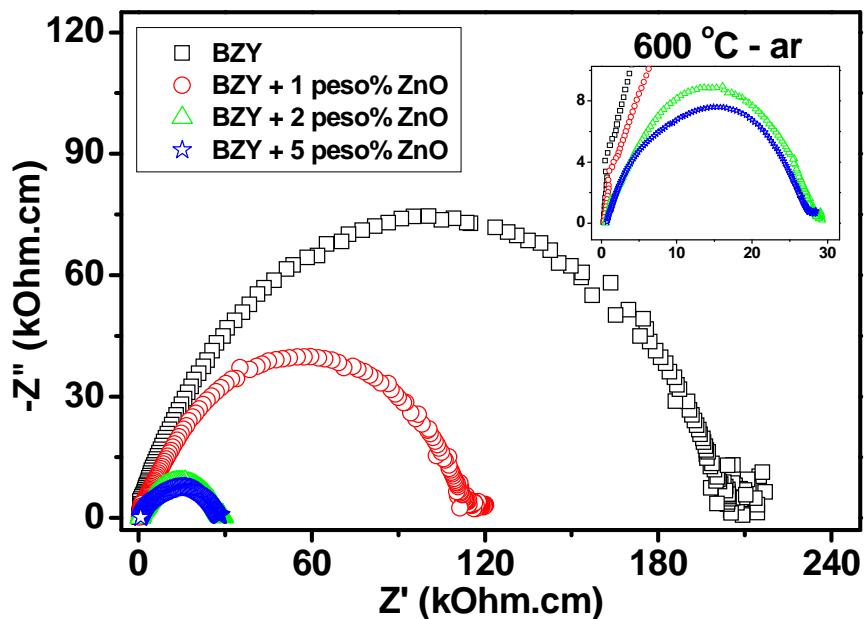
Os resultados são semelhantes aos obtidos anteriormente ao ar (Fig. 18) e sob atmosfera de argônio (Fig. 19). Os valores de resistividade elétrica foram determinados: ~345 kΩ.cm, ~57 kΩ.cm e ~44 kΩ.cm para os compostos sem, com 2% e com 1% de óxido de boro. Esses resultados são sumarizados na tabela 2.

**Tabela 2:** Valores de resistividade elétrica dos compactos cerâmicos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY) sem e com diferentes teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sob várias atmosferas.

<b>Composição</b> <b>Atmosfera</b>	<b>BZY</b> (kOhm.cm)	<b>BZY + 1 peso% <math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b> (kOhm.cm)	<b>BZY + 2 peso% <math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b> (kOhm.cm)
Ar	345	34	44
Argônio seco	500	33	50
Argônio úmido	345	44	57

A seguir serão apresentados os resultados de medidas de espectroscopia de impedância de corpos sinterizados de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sem e com adição de óxido de zinco.

A figura 21 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário com e sem ZnO, sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C ao ar.

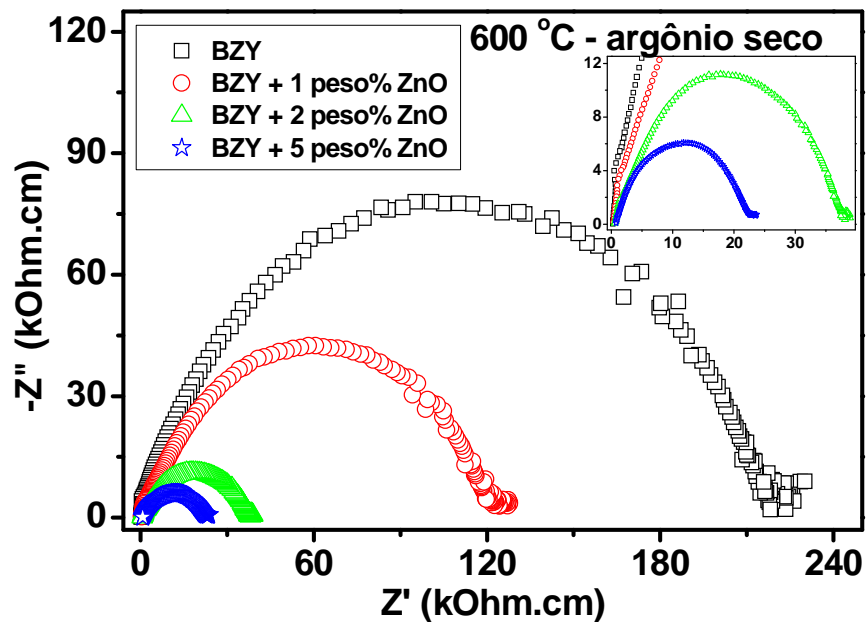


**Figura 21:** Diagramas de impedância ( $40-1,1 \times 10^8$  Hz) dos eletrólitos sólidos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de ZnO, medidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ao ar. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

É evidente o efeito benéfico da adição de óxido de zinco durante a sinterização do zirconato de bário dopado com ítrio. A resistividade elétrica a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  diminui pela metade com a incorporação de 1% de óxido de zinco. Há uma maior redução para 2% e 5% de óxido de zinco, sendo que 2% de ZnO é aparentemente um valor limite para se obter menor valor de resistividade elétrica neste material.

A figura 22 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário com e sem ZnO, sinterizados a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  e medidos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de argônio seco. O objetivo deste experimento foi o de eliminar da câmara de medida tanto o ar quanto a umidade por meio da inserção contínua do gás. O oxigênio do ar poderia contribuir para a componente iônica (via vacâncias de oxigênio) para a condutividade elétrica. A umidade poderia contribuir para a componente

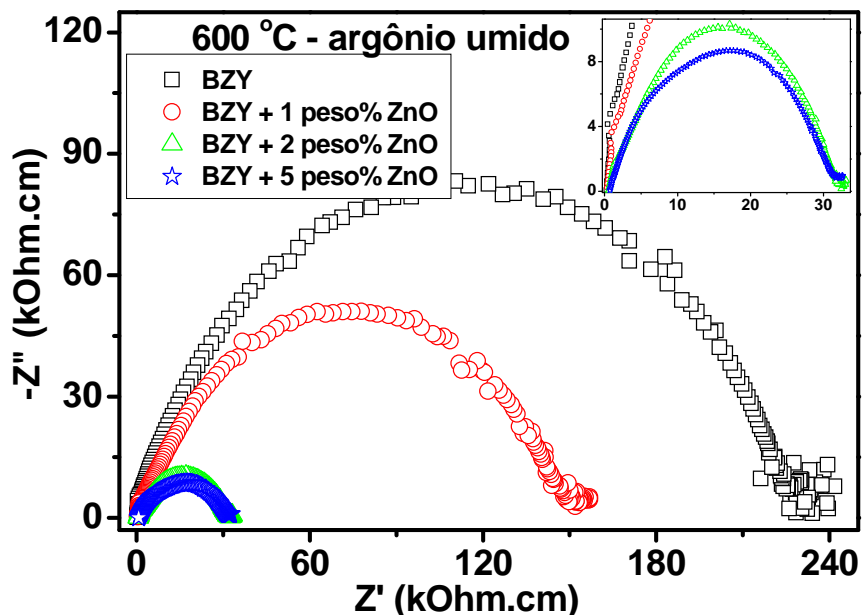
protônica por meio da dissociação da água a 600 °C e o fornecimento de prótons para a condutividade elétrica.



**Figura 22:** Diagramas de impedância (40-1,1x10<sup>8</sup> Hz) dos eletrólitos sólidos de BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> sem e com diferentes teores de ZnO, medidos a 600 °C sob atmosfera de argônio seco. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

Os resultados não são muito diferentes dos obtidos sob ar.

A figura 23 mostra os diagramas de impedância dos eletrólitos sólidos de zirconato de bário com e sem ZnO, sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio úmido.



**Figura 23:** Diagramas de impedância ( $40\text{-}1,1 \times 10^8$  Hz) dos eletrólitos sólidos de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sem e com diferentes teores de ZnO, medidos a  $600\text{ °C}$  sob atmosfera de argônio úmido. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

Todos os diagramas de impedância das amostras de  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sinterizadas com adição de óxido de zinco apresentaram uma anomalia na faixa de frequências 110-80 MHz.

Uma comparação entre os valores de resistividade elétrica para o composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  mostra valores próximos: ao ar  $\sim 205\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ , sob argônio seco  $\sim 220\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  e sob argônio úmido  $\sim 230\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ .

A tabela 3 mostra os valores de resistividade elétrica dos compactos cerâmicos com e sem aditivos de sinterização, para medidas ao ar, sob argônio seco e sob argônio úmido; inserido na última coluna os valores de densidade aparente calculada por meio da técnica de Arquimedes.

**Tabela 3:** Valores de resistividade elétrica ( $\rho$ ) dos compactos cerâmicos sinterizados a 1500 °C sob diferentes atmosferas, com e sem aditivos de sinterização relacionados à densidade aparente.

Atmosfera	Ar	Arg. seco	Arg. úmido	Densidade aparente	
Composição	$\rho$ (k $\Omega$ .cm)			g/cm <sup>3</sup>	% DT*
BZY	345	500	345	5,35	86,1
BZY + 1 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	33	44	5,37	86,5
BZY + 2 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	50	57	5,35	86,1
BZY + 5 peso% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2900	3200	6000	5,11	82,3
BZY + 1 peso% ZnO	120	130	154	5,87	94,5
<b>BZY + 2 peso% ZnO</b>	<b>30</b>	<b>43</b>	<b>33</b>	<b>5,89</b>	<b>94,8</b>
<b>BZY + 5 peso% ZnO</b>	<b>31</b>	<b>28</b>	<b>34</b>	<b>5,89</b>	<b>94,8</b>

\* densidade teórica: 6,21 g/cm<sup>3</sup>

Os valores de resistividade indicam que os compactos cerâmicos de zirconato de bário dopado com ítrio, sinterizados após mistura com 2 e 5 peso% de ZnO, apresentam os menores valores com densificação de ~95% da densidade teórica.

Os compostos BaZr<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  com 1 peso% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1 peso% de ZnO apresentaram resultados de resistividade elétrica compatíveis com os resultados de microscopia de varredura por sonda. A micrografia do BZY + 1 peso% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou grãos maiores e de forma mais arredondada, enquanto a micrografia do BZY + 1 peso% ZnO apresentou grãos relativamente menores, com maior segregação nos contornos de grãos, aumentando a resistividade (tabela 3).



## D. CONCLUSÕES

Com a técnica de mistura de óxidos para a síntese de pós de zirconato de bário dopado com ítrio, foram obtidos pós com tamanho médio de partículas reduzido após cominuição em moinho atritor. O composto  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  foi sinterizado em 1500 °C, produzindo corpos de prova com densificação de ~95% da densidade teórica, com o uso de óxido de zinco como aditivo de sinterização.

As medidas de densidade mostraram que a maior densificação do  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  foi obtida com adição de óxido de zinco nas proporções de 2 e 5 peso%.

As medidas de resistividade elétrica mostram o menor valor de resistividade elétrica no composto cerâmico  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com 5 peso% de ZnO, cuja densificação é ~95% da densidade teórica.

Os resultados de síntese, sinterização, densificação e resistividade elétrica mostram que os aditivos de sinterização, óxido de boro e óxido de zinco, foram eficientes para se obter compostos de zirconato de bário dopado com ítrio com menores valores de resistividade elétrica relativamente ao material sem aditivo.

**REFERÊNCIAS**

- [1]. D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* 50 (2004) 275.
- [2]. S. M. Haile, *Acta Materialia* 51 (2003) 5981.
- [3]. J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 91.
- [4]. S. M. Haile, *Mater. Today* 6 (2003) 24.
- [5]. K. Joon, *J. Power Sources* 71 (1998) 12.
- [6]. R. M. Dell, A. Hooper, *Solid Electrolytes*, New York, EUA (1978) 291.
- [7]. S. M. Haile, P. N. Pintauro, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6211.
- [8]. R. Peng, T. Wu, W. Liu, X. Liu, G. Meng, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6218.
- [9]. E. C. Subbarao, *Solid electrolytes and their applications*, New York, EUA (1980).
- [10]. O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2423.
- [11]. N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [12]. J. Milewski, A. Miller, J. Salacinski, *Int. J. Hydrogen En.* 32 (2007) 687.
- [13]. N. Q. Minh, *Solid State Ionics* 174 (2004) 271.
- [14]. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3-4 (1981) 359.
- [15]. A. Magrez, T. Schober T. *Solid State Ionics* 175 (2004) 585.
- [16]. B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345.
- [17]. K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* 145 (2001) 295.
- [18]. F. Zhao, Q. Liu, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4258.
- [19]. H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 456.
- [20]. A. Kruth, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 162-163 (2003) 83.
- [21]. W. G. Coors, D. W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2637.
- [22]. T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2967.
- [23]. I. Kosacki, H. L. Tuller, *Solid State Ionics* 80 (1995) 223.
- [24]. F. Chen, P. Wang, O. T. Sorensen, G. Meng, D. Peng, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1533.
- [25]. R. Peng, Y. Wu, L. Yang, Z. Mao, *Solid State Ionics* 177 (2006) 389.
- [26]. Z. Wu, M. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2170.
- [27]. S. Yamaguchi, N. Yamada, *Solid State Ionics* 107 (1998) 221.

- [28]. K. Künstler, H. J. Lang, A. Maiwald, G. Tomandl, *Solid State Ionics* 107 (1998) 221.
- [29]. M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, S. N. Savvin, M. Gabbás, P. Nunes, J. *Power Sources* 196 (2011) 3461.
- [30]. T. Schober, W. G. Coors, *Solid State Ionics* 176 (2005) 357.
- [31]. K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610.
- [32]. A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingrao, F. Deganello, A. Martorana, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5782.
- [33]. P. Babilo, T. Uda, S. M. Haile, *J. Mater. Res. Soc.* 22 (2007) 1322.
- [34]. P. Babilo, T. Uda, S. M. Haile, *J. Mater. Res. Soc.* 22 (2007) 1322.
- [35]. H. G. Bohn, T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 768.
- [36]. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* 125 (1999) 285.
- [37]. M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. V. Miltenburgh, H. A. J. Oonk, *Solid State Ionics* 61 (1993) 83.
- [38]. R. C. T. Slade, S. D. Flint, N. Singh, *Solid State Ionics* 82 (1995) 135.
- [39]. T. Norby, *Solid State Ionics* 125 (1999) 1.
- [40]. K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 138 (2000) 91.
- [41]. K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* 125 (1999) 355.
- [42]. S. Wienstroer, H. D. Wiemhofer, *Solid State Ionics* 1113 (1997) 101.
- [43]. F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2381.
- [44]. A. M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 118.
- [45]. H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ionics* 61 (1993) 65.
- [46]. M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1981.
- [47]. A. Manthiram, J. K. Kuo, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* 62 (1993) 225.
- [48]. P. A. Stuart, T. Unno, R. A. Rocha, E. Djurado, S. J. Skinner, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 697.
- [49]. K. D. Kreuer, *Ann. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333.
- [50]. P. Babilo, S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2362.
- [51]. Disponível em: <http://www.cienciosmateriais.org>, acesso: 29/08/2009.
- [52]. R. M. German, *Liquid Phase Sintering*, New York, EUA (1985).
- [53]. C. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.* 46 (2001) 1.
- [54]. I. R. Oliveira, A. R. Studart, M. D. M. Innocentini, L. A. Nascimento, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* 50 (2004) 1.
- [55]. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publ. Co., EUA (1967).

- [56]. H. Kahn, Notas de aula – Difração de raios X, Depto. Minas e Petróleo, EPUSP, SP.
- [57]. R. A. Rocha, Dissertação de Mestrado IPEN-USP (2001).
- [58]. Disponível em: <http://www.cilas.com>, acesso: 01/09/2009.
- [59]. A. R. West, Basic Solid State Chemistry, New York, EUA (1996).
- [60]. M. Ionashiro, Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial, Araraquara, SP (2004).
- [61]. D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1376.
- [62]. Y. Shi, N. Cai, C. Çi, C. Bao, E. Croiset, J. Qian, Q. Hu, S. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B270.
- [63]. J. G. Fletcher, A. R. West, J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2650.
- [64]. F. C. Fonseca, Tese de Doutorado IPEN-USP (2001).
- [65]. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, New York, EUA (1987).
- [66]. E. N. S. Muccillo, Tese de Doutorado IPEN-USP (1983).
- [67]. Catálogo Alfa Aesar 2010.
- [68]. S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *J. Solid State Chem.* 180, 12 (2007) 3493.