

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DO TIPO BZYO E BCGO
PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS**

Kellen Cristina Mesquita Borges

Catalão – GO

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DO TIPO BZYO E BCGO
PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS**

Kellen Cristina Mesquita Borges

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão.

Orientador: Mario Godinho Júnior

Catalão – GO

2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
(GPT/BSCAC/UFG)**

B732s Borges, Kellen Cristina Mesquita.
Síntese e caracterização de cerâmicas do tipo BZYO e BCGO para uso em células a combustíveis [manuscrito] / Kellen Cristina Mesquita Borges. - 2014.
xii, 77 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof^o. Dr. Mário Godinho Júnior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Regional Catalão, Departamento de Química, 2014.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas, siglas e tabelas.

1. Cerâmicas. 2. Células a combustível. 3. Nanotecnologia. 4. Precursores poliméricos. I. Título.

CDU: 549.51

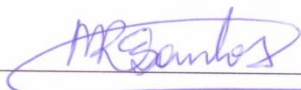
*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de
Dissertação de Mestrado do candidato **Kellen Cristina Mesquita Borges**, realizada em
11 de abril de 2014.*



Prof. Dr. Mario Godinho Junior



Prof. Dr. Fábio Ruiz Simões



Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos

AGRADECIMENTOS

Á Deus e a Nossa Senhora que intercedem em todos os momentos da minha jornada.

Aos meus pais, Silvio e Kelma, que sempre me incentivaram nos meus estudos me dando muito apoio.

Ao meu irmão, Lucas, meu companheiro.

Ao meu namorado, Geisel, por sempre estar ao meu lado e pelo grande incentivo na minha carreira profissional.

Em especial, ao Prof. Dr. Mario Godinho Júnior, pela orientação durante a execução deste trabalho, por todos os conhecimentos transmitidos durante a pesquisa e pela confiança na minha capacidade de realizar este trabalho.

Aos professores: Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, Dra. Maria Rita Cássia Santos, Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira e Dra. Elaine Cristina Paris pela colaboração na pesquisa.

As amigas: Maysa de Melo Paranhos, Sandra de Cássia Pereira e Maria Aparecida Santos, pelo companheirismo e importantes discussões sobre a pesquisa e a todos os amigos do departamento de química UFG-CAC.

Aos meus amigos que sempre estão comigo quando preciso.

Aos técnicos, Márcia Felipe Mendes (Departamento de Química UFG-CAC), Adriana Coatrini Thomazi (Embrapa Instrumentação), Alice Raabe (Embrapa Instrumentação), Viviane Faria Soares (Embrapa Instrumentação) e Rorivaldo Camargo (CMDMC) pelo auxílio na utilização de equipamentos.

À Universidade Federal de Goiás- Campus Catalão e ao Departamento de Química (UFG/CAC) que oportunizaram a realização deste trabalho.

À Embrapa Instrumentação pela oportunidade de realização de parte deste trabalho em suas dependências.

À colaboração do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC).

À agência de fomentos CAPES pela bolsa concedida. Ao CNPq pelos recursos para manutenção do laboratório

RESUMO

O estudo da síntese de materiais que apresentam condutividade protônica contribui para a produção de eletrólitos sólidos condutores protônicos, bastante utilizados no funcionamento das células a combustíveis. Os materiais de zirconato de bário dopado com ítrio (BZYO) e cerato de bário dopado com gadolínio (BCGO), foram sintetizados pelo método precursor polimérico, que se destaca como uma técnica eficaz. Os pós sintetizados foram caracterizados por Análise Térmica (TG-DTA), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Potencial Zeta. A sinterabilidade dos pós foi verificada por análise dilatométrica, seguida das análises de DRX, MEV/FEG e densidade aparente. Através dos resultados obtidos foi possível verificar a formação da fase de BZYO em uma temperatura de 900 °C/ 2h. Uma maior concentração de dopante (20% Y) promoveu a formação da fase em uma temperatura inferior, 800 °C/2h, e a formação da fase de BCGO em 950 °C/2h. O tamanho médio de cristalito, calculado pela equação de Scherrer, variou de 20,8 a 15,2 nm e 38,2 a 30,5 nm para o BZYO e BCGO, respectivamente. Esse resultado dependente da quantidade de dopante e da sua capacidade de formar solução sólida. As micrografias de MEV/FEG confirmaram a natureza nanométrica do material com morfologia do tipo esférica. O potencial zeta foi de -23,6 mV e -22,8 mV para o BZYO e BCGO, respectivamente, o que demonstra uma boa estabilidade na formação de dispersões coloidais para formação de filmes finos, que são de interesse para células a combustíveis. As pastilhas de BCGO apresentaram uma satisfatória densificação (95,1%) a 1550 °C/4 h, resultado este que apresenta sua aplicabilidade como eletrólito sólido condutor protônico. Para as pastilhas do BZYO a densificação foi inferior ao BCGO, com resultado de densidade aparente de 73,8% a 1600 °C/ 4h. Este resultado mostra a necessidade de um tratamento térmico em temperaturas superiores para obtenção de uma maior densificação das pastilhas.

ABSTRACT

The study of the synthesis of materials which have proton conductivity contributes to the production of solid electrolytes protonic conductors, used extensively in the operation of fuel cells. Materials doped barium zirconate yttrium (BZYO) and barium cerate doped with gadolinium (BCGO), were synthesized by the polymeric precursor method, which stands as an effective technique. The synthesized powders were characterized by thermal analysis (TG-DTA), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM / FEG) and Zeta Potential. The sinterability of the powders was observed by dilatometric analysis, followed by XRD, SEM / FEG and density apparent. From the results obtained it was possible to verify the formation of BZYO phase at a temperature of 900 °C/ 2h. A higher dopant concentration (20% Y) promoted the formation of the phase in a temperature 800 °C/ 2h, and the formation of the phase BCGO at 950 °C/ 2h. The crystallite size calculated by Scherrer's equation, ranged from 20,8 to 15,2 nm and 38,2 to 30,5 nm for BZYO and BCGO respectively. This results depends on the amount of dopant and its capacity to form solid solution. The micrographs (SEM/FEG) confirmed the nanometric nature of the material with a spherical morphology. The zeta potential was -23,6 mV and -22,8 mV for BZYO and BCGO, respectively, which demonstrates a good stability in the formation of colloidal dispersions for thin film formation which are of interest for fuel cells. The pads BCGO showed a satisfactory densification (95,1%) at 1550 °C/ 4h, a result that shows its applicability as proton conductive solid electrolyte. For tablets BZYO the densification was lower than BCGO with a result of bulk density of 73,8% at 1600 °C/ 4h. This result shows the need for heat treatment at higher temperatures to obtain a higher densification of the pellets.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1	Princípio de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza um eletrólito condutor protônico.	4
FIGURA 1.2	Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 .	5
FIGURA 1.3	Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 , sendo A=Ba e B=Zr.	7
FIGURA 1.4	Síntese do Cerato de bário dopado com gadolínio pelo método do Precursor Polimérico.	9
FIGURA 1.5	Processos envolvidos na sinterização.	12
FIGURA 1.6	Sinterização de um sistema de partículas esféricas com o crescimento de pescoço e mecanismos de difusão, respectivamente: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume.	13
FIGURA 1.7	Difratômetro de raios X esquemático.	16
FIGURA 1.8	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	18
FIGURA 1.9	Esquema de um dilatômetro.	20
FIGURA 3.1	“Puff” obtido a partir da síntese do BZYO.	25
FIGURA 3.2	Rota sintética do BZYO pelo método dos Precursor Polimérico.	26
FIGURA 3.3	Rota sintética do BCGO pelo método do Precursor Polimérico.	28
FIGURA 3.4	Prensa e molde utilizados para a conformação do BZYO e BCGO.	29
FIGURA 3.5	Foto ilustrativa de um aparato montado em uma balança analítica, para a determinação da densidade de Archimedes (densidade aparente).	31
FIGURA 4.1	Curva de TG-DTA para o BZYO com diferentes	35

concentrações do dopante (8, 15, 20 %) calcinado a 300 °C/2 horas. a) BZYO/ 8% Y; b) BZYO/ 15% Y; c) BZYO/ 20% Y.

FIGURA 4.2	Difratogramas do zirconato de bário dopado com diferentes concentrações de ítria (8, 15 e 20%), sintetizados pelo método do precursor polimérico.	37
FIGURA 4.3	Difratogramas de BZYO (8% Y) com diferentes temperaturas de calcinação.	38
FIGURA 4.4	Imagens de MEV/FEG das amostras de BZYO- 15% Y, calcinadas a 900 °C por 2 horas.	40
FIGURA 4.5	Gráfico de Potencial Zeta para BZYO- 15% Y em pH 7.	41
FIGURA 4.6	Curva de TG-DTA para o BCGO com diferentes concentrações do dopante (10, 20 %) calcinado a 300 °C/2 horas. a) BCGO - 10% Gd; b) BCGO - 20% Gd.	43
FIGURA 4.7	Difratogramas do cerato de bário dopado com diferentes concentrações de gadolínio (10 e 20%), sintetizados pelo método do precursor polimérico.	44
FIGURA 4.8	Difratogramas de BCGO (10% Gd) com diferentes temperaturas de calcinação.	45
FIGURA 4.9	Imagens de MEV/FEG das amostras de BCGO- 20% Gd, calcinadas a 950 °C por 2 horas.	46
FIGURA 4.10	Gráfico de Potencial Zeta para BCGO- 10% Gd em pH 7.	47
FIGURA 4.11	Curva de dilatométrica. a) retração ($\Delta L/L_0$) x Temperatura (°C) para BZYO – 15% Y; b) Primeira derivada da curva de sinterização ($d(\Delta L/L_0)$) x Temperatura (°C).	49
FIGURA 4.12	FIGURA 4.12 – Pastilhas de BZYO. a) Pastilha à verde; b) Pastilha sinterizada à 1600 °C por 2 horas.	50
FIGURA 4.13	Difratograma dos lados da pastilha sinterizada de BZYO com 20% de dopante ítria.	50
FIGURA 4.14	Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 8% de dopante ítria.	52
FIGURA 4.15	Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 15% de dopante ítria.	53

FIGURA 4.16	Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 20% de dopante ítria.	54
FIGURA 4.17	Curva de dilatométrica. a) retração ($\Delta L/L_0$) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para BCGO – 20% Gd; b) Primeira derivada da curva de sinterização ($d(\Delta L/L_0)$) x Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).	57
FIGURA 4.18	Difratograma dos dois lados da pastilha sinterizada de BCGO com 20% de dopante gadolínio, com um lado característico do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ e o outro do CeO_2 .	59
FIGURA 4.19	Pastilhas de BCGO com somente a fase $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ presente.	59
FIGURA 4.20	Micrografia do compacto BCGO com 10% de dopante com duas fases distintas ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$ e CeO_2).	61
FIGURA 4.21	Micrografia da região de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$ presente na pastilha de duas fases.	62
FIGURA 4.22	Micrografia do compacto BCGO com 10% de dopante com duas fases distintas ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ e CeO_2).	63
FIGURA 4.23	Micrografia da região de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ presente na pastilha de duas fases.	64
FIGURA 4.24	Micrografia da pastilha de BCGO com 10% de dopante com somente uma fase presente ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$).	65
FIGURA 4.25	Micrografias do BCGO. a) BCGO com 10% de dopante ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$); b) BCGO com 20% de dopante ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$).	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Relações estequiométricas utilizadas para a síntese de BZYO com diferentes concentrações do dopante ítrio.	25
TABELA 3.2	Relações estequiométricas utilizadas para a síntese de BCGO com diferentes concentrações do dopante gadolínio.	27
TABELA 4.1	Tamanho dos cristalitos (nm) para o BZYO (8, 15, 20% Y).	38
TABELA 4.2	Tamanho dos cristalitos (nm) para o BCGO (10, 20% Gd)	45
TABELA 4.3	Medida da densidade geométrica para as pastilhas à verde do BZYO	55
TABELA 4.4	Densidade das pastilhas de BZYO sinterizadas a 1600 °C por quatro horas.	56
TABELA 4.5	Medida da densidade Geométrica para as pastilhas à verde do BCGO.	67
TABELA 4.6	Densidade das pastilhas de BCGO sinterizadas a 1150 e 1550 °C por 2 e 4 horas, respectivamente.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

BZYO	Zirconato de bário dopado com ítrio
BCGO	Cerato de bário dopado com gadolínio
SOFC	Células a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell).
DRX	Difração de Raios – X
TMC	Tamanho médio do cristalito
TG-DTA	Termogravimetria- Análise Térmica Diferencial
MEV/FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
SUMÁRIO	xi
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Terras Raras	2
1.2 – Células a Combustível	3
1.2.1 - Células a combustível de óxido sólido	3
1.2.2 - Eletrólito Sólido Condutor Protônico	4
1.3 – Zirconato de bário e cerato de Bário	7
1.4 - Síntese pelo método Precursor Polimérico	9
1.5 - Sinterização de materiais	10
1.6 – Técnicas de Caracterização	14
1.6.1 – Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	14
1.6.2 - Difração de Raios X	14
1.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	17
1.6.4 - Potencial Zeta	19
1.6.5 – Análise Dilatométrica	19
2 – OBJETIVOS	21
3 – PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1- Síntese de zirconato de bário dopado com ítrio	24
3.2- Síntese do cerato de bário dopado com gadolínio	26
3.3 - Sinterização do material	28
3.3.1 – Conformação do pó	28
3.3.2 – Densificação das pastilhas à verde	29
3.3.3 – Densidade das pastilhas à verde e sinterizadas	30
3.4 - Caracterização do Material	31
3.4.1 - Difração de Raios X	31

3.4.2 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	32
3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de campo	32
3.4.4 - Potencial Zeta	32
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 – Caracterização das amostras na forma de pó	34
4.1.1 – Caracterização do pó de zirconato de bário dopado com ítria	34
4.1.1.1 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	34
4.1.1.2 - Difração de Raios X	36
4.1.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo	39
4.1.1.4 - Potencial Zeta	41
4.1.2 – Caracterização do pó de cerato de bário dopado com gadolínio	42
4.1.2.1 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	42
4.1.2.2- Difração de Raios X	44
4.1.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de Campo	46
4.1.2.4 - Potencial Zeta	47
4.2 – Sinterização do eletrólito sólido	48
4.2.1 – Sinterização do zirconato de bário dopado com ítria	48
4.2.1.1 - Análise Dilatométrica	48
4.2.1.2 – Difração de Raios X	49
4.2.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de Campo	51
4.2.1.4 – Densidade das pastilhas	55
4.2.2 – Sinterização do cerato de bário dopado com gadolínio	56
4.2.2.1 - Análise Dilatométrica	56
4.2.2.2 – Difração de Raios X	58
4.2.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura de efeito de Campo	60
4.2.2.4 – Densidade das Pastilhas de BCGO	67
5 – CONCLUSÃO	69
6 – TRABALHOS FUTUROS	71
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1- INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Terras Raras

As terras raras compreendem os elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) denominados de lantanídeos (Ln), juntamente com os elementos ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$) (ABRÃO, 1994).

O primeiro elemento das terras raras descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt. No entanto, atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou o minério iterbita, conhecido como gadolinita. Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigiu-se um trabalho grande para obtenção destes com uma pureza elevada, com isso este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907, que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes, devido a sua configuração eletrônica, no qual todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável (LEE, 1999).

Dentre os estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da maioria dos compostos de terras raras, sendo também o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação, no caso de soluções. O único lantanídeo com estado de oxidação tetravalente (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , que pode ser encontrado em alguns compostos com alto poder oxidante (LEE, 1999).

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras começaram a ser muito utilizadas e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizadas, por exemplo, em células a combustível, catalisadores, materiais luminescentes, filmes finos, materiais biológicos, etc. As inúmeras aplicações das terras raras se devem às suas boas propriedades, principalmente as espectroscópicas e magnéticas (ABRÃO, 1994).

1.2 - Células a Combustível

A tecnologia das células a combustível é de grande importância para a geração de energia sustentável, sendo esta uma fonte de energia limpa, gerando energia elétrica com baixo ou nenhum impacto ambiental, o que auxilia a prevenir o aquecimento global (FRANCO, 2005). Nesta célula a energia química será convertida em energia térmica e elétrica, através da combustão eletroquímica de um combustível, sendo geralmente o hidrogênio (WACHSMAN, 2011). Uma célula unitária é formada por dois eletrodos, anodo e catodo, e um eletrólito condutor de íons. O eletrólito denso é posicionado entre dois eletrodos porosos e este “sanduíche”, anodo/eletrólito/catodo, é referente a uma célula única. Estes dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, se comportando como locais para a reação entre o combustível e oxidante (FLÓRIO, 2004).

1.2.1 - Células a combustível de óxido sólido

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas de acordo com o tipo de material utilizado como eletrólito. As células de maior interesse para este trabalho são as células a combustível de óxido sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell). Estas células operam em temperaturas na faixa de 600 a 1000 °C, com possibilidade de utilização de vários tipos de combustíveis para produção hidrogênio no interior da célula (LI, 2008). Não é necessária a utilização de metais nobres como catalisadores, como a platina. Esta célula apresenta altos valores de eficiência teórica de conversão com alta capacidade de cogeração eletricidade/calor. A principal utilização para as células de óxido sólido é para a geração de energia em unidades estacionárias (FLÓRIO, 2004).

O esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido que utiliza um eletrólito sólido condutor protônico, é mostrado na Figura 1.1.

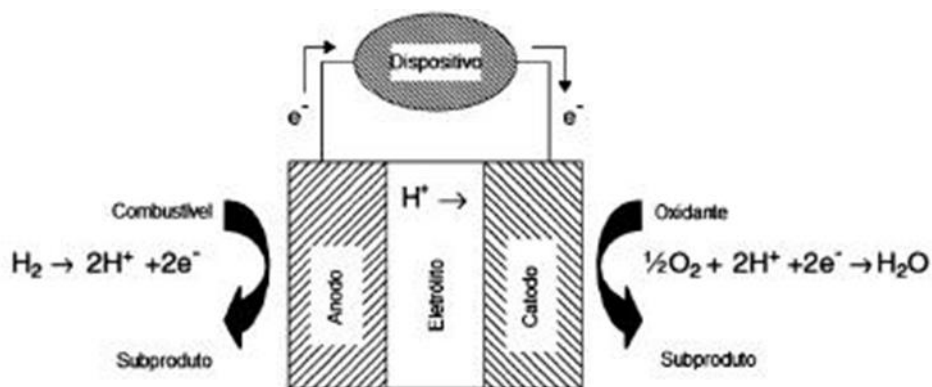
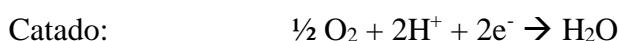


FIGURA 1.1 - Princípio de funcionamento de uma célula a combustível que utiliza um eletrólito condutor protônico (ANDRADE, 2011).



O combustível será oxidado no anodo, no qual ocorre a liberação de elétrons para o circuito externo, enquanto que o oxidante se reduzirá no catodo que utiliza estes elétrons liberados. No eletrólito irá ocorrer a condução dos íons de um eletrodo para outro, o que vai gerar um fluxo de íons, equivalente ao fluxo de elétrons. Neste fluxo de elétrons será gerada uma corrente elétrica. Para produzir uma maior potência é necessário conectar várias células unitárias, em série, formando um empilhamento (ANDRADE, 2011). Desta forma, o processamento na forma de filmes espessos ou finos é de interesse tecnológico.

O eletrólito em uma SOFC é uma cerâmica condutora de íons, no qual as espécies conduzidas podem ser dos tipos: eletrólito condutor iônico (íons óxidos O^{2-}) e eletrólito condutor protônico (prótons H^+). Nas duas conduções o produto da reação é a água, quando o combustível é o hidrogênio, diferenciando apenas o local aonde o produto é formado. Na condução protônica a água se forma no catodo e na condução iônica no anodo (HA, 2013), (IGUCHI, 2010b).

1.2.2 - Eletrólito Sólido Condutor Protônico

Os eletrólitos sólidos são compostos responsáveis pela condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos seus respectivos elementos. São

empregados em células eletroquímicas e desempenham as funções de separar os reagentes (gasosos ou líquidos), bloquear a corrente eletrônica para que esta não flua internamente e conduza os portadores de carga iônica (FLÓRIO, 2004).

Uma grande parcela de materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são óxidos com estrutura perovskita. Suas propriedades são baseadas em defeitos químicos, transporte de prótons e estabilidade química, no qual o estudo desses materiais permite a produção de compostos com propriedades elétricas para a aplicação em energias sustentáveis. A alta condutividade protônica do zirconato de bário e do cerato de bário aumentou o interesse no estudo destes materiais cerâmicos condutores, propiciando assim avanços científicos (SOUZA, 2010).

Os óxidos do tipo perovskita tem a fórmula geral ABO_3 , onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos O são ânions não metálicos, sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras; e B um cátion menor, tal como um metal de transição, como apresentado na Figura 1.2 (SOUZA, 2010). O átomo A pode ser monovalente, M^+ (Na, K), divalente, M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou trivalente, M^{3+} (Fe, La, Gd) e o átomo B trivalente, M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga), tetravalente, M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou pentavalente, M^{5+} (Nb, W) (SILVA, 2004).

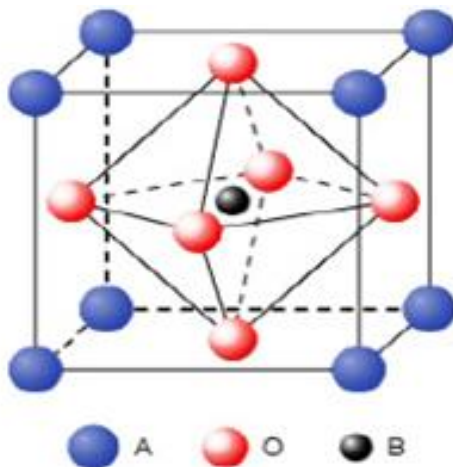
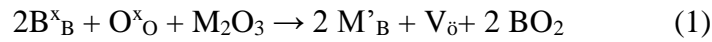


FIGURA 1.2 - Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 (SILVA, 2004).

De acordo com Kreuer (2001), no momento em que óxidos com estrutura perovskita ($A(II)B(IV)O_3$), são dopados com cátions de valência menor, tais como os trivalentes ($M(III)$), estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, formando

vacâncias de oxigênio ($V_{\bar{o}}$) na estrutura cristalina (IMASHUKU, 2010), como se observa na equação 1:

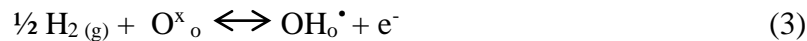


Esta equação está escrita com a notação Kröger-Vink. O hidrogênio presente reage com o oxigênio da estrutura cristalina para formar defeitos protônicos, radicais hidroxilas (OH^\bullet), onde as espécies H^+ destas hidroxilas são responsáveis pela condução protônica no eletrólito (OLIVEIRA, 2009a).

A condução protônica se deve aos defeitos nas perovskitas por meio da adsorção dissociativa da água ou de hidrogênio:



ou



Onde, O^x_o representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V_{\bar{o}}$ é a vacância de oxigênio e OH_o^\bullet é o portador de carga protônico formado no interior da estrutura pela associação à subrede do oxigênio (SOUZA, 2010). Para aumentar a condutividade protônica, íons trivalentes são incluídos no sítio B, permitindo por conservação de cargas a formação de vacâncias de oxigênio, como por exemplo, o material cerâmico Zirconato de Bário dopado com Ítria ($BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ / BZYO) e o Cerato de bário ($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ / BCYO) (ANDRADE, 2011), (PARK, 2012).

Condutores protônicos à base de $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $SrCeO_3$, $SrZrO_3$, estão sendo bastante estudados, e isso se deve à baixa energia de ativação térmica para condutividade elétrica e a alta condutividade protônica (ANDRADE, 2011). Esses condutores protônicos apresentam amplas aplicações, tais como em células a combustíveis de óxido sólido, sensores de hidrogênio, membranas de separação de hidrogênio, bombas de hidrogênio, etc (SOUZA, 2010).

1.3 – Zirconato de bário e Cerato de Bário

O cerato de bário e zirconato de bário apresentam alta condutividade protônica, e a partir disso podem ser aplicados como eletrólito sólido condutor protônico (KASICA, 2012). O zirconato de bário sinterizado apresenta melhor estabilidade química e mecânica do que o cerato de bário, mas menor valor de condutividade protônica (OLIVEIRA, 2009a).

A vantagem do estudo dos eletrólitos sólidos condutores protônicos com a utilização do cerato de bário ou zirconato de bário é a possibilidade da redução da temperatura e do tempo de síntese e sinterização dos eletrólitos, o que acarretará na diminuição de temperatura da operação da célula em relação às células com condução de íons de oxigênio (SOUZA, 2010), (KASICA, 2012). Essa temperatura de trabalho possibilita uma diminuição do custo do dispositivo, devido a possibilidade do uso de materiais de menor custo nos outros componentes da célula como por exemplo os interconectores.

O zirconato de bário e cerato de bário, com estrutura do tipo perovskita, dopados com cátions trivalentes adsorvem prótons na rede cristalina atuando como condutor protônico em eletrolizadores a vapor, sensores de umidade, bombas de hidrogênio, células a combustíveis de óxido sólido, etc. (LI, 2008). A estrutura cúbica do tipo perovskita do zirconato de bário é apresentada na Figura 1.3 (SOUZA, 2010).

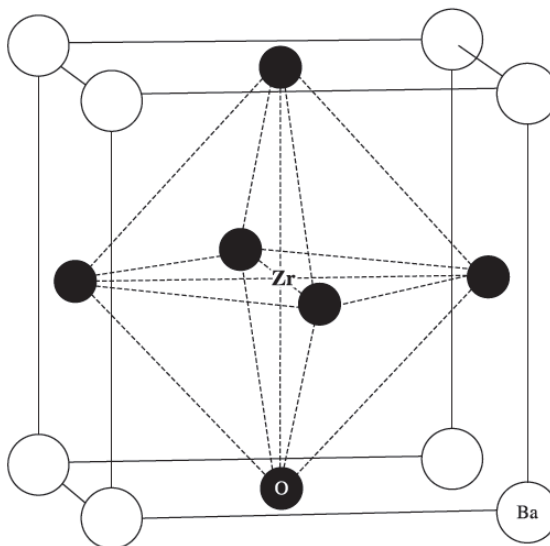
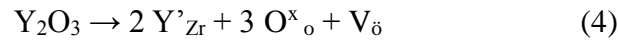


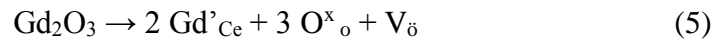
FIGURA 1.3 - Representação esquemática da estrutura perovskita, ABO_3 , sendo $A=Ba$ e $B=Zr$ (SOUZA, 2010).

No momento em que o zirconato de bário é dopado com ítria, Y_2O_3 , o cátion Y^{3+} substitui parcialmente os sítios do Zr^{4+} , produzindo vacâncias de oxigênio na rede cristalina (KREUER, 2001). A reação de defeitos pela entrada da ítria na rede do zirconato de bário pode ser escrita pela notação de Kröger e Vink:



Essa reação mostra que, a cada dois íons ítrio que são incorporados na rede cristalina ($2Y'_{Zr}$), tem-se a formação de uma vacância de oxigênio ($V_{\bar{o}}$). Dessa maneira, a concentração de vacâncias de oxigênio é diretamente proporcional à concentração de dopante (GUSSO, 2008).

Quando o zirconato de bário dopado com ítria (BZYO) está em uma atmosfera com presença de umidade, as vacâncias produzidas podem adsorver moléculas de água formando defeitos protônicos, como mostrado na equação 2 (IMASHUKU, 2010). Ocorre o mesmo para o cerato de bário dopado com óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , no qual o cátion de Gd^{3+} substitui parcialmente os sítios do Ce^{4+} , acarretando na produção de vacâncias de oxigênio na rede cristalina.



A cada dois íons gadolínio que entram na rede cristalina (Gd'_{Ce}), há a formação de uma vacância de oxigênio ($V_{\bar{o}}$) e, observa-se que a concentração de defeitos protônicos será proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio e, portanto, com a concentração de dopante. Com isso, quanto maior a concentração de dopante maior a condutividade, devido à maior concentração de defeitos (HA, 2013). Porém, a partir de certa concentração de dopante a condutividade irá diminuir, pelo fato das vacâncias estarem “presas” em agregados impossibilitando a movimentação na rede cristalina, alterando na mobilidade dos defeitos protônicos (KASICA, 2012).

1.4 - Síntese pelo método Precursor Polimérico

Dentre os métodos químicos, o método do precursor polimérico, se destaca como uma técnica eficaz para a síntese do zirconato de bário e cerato de bário com diferentes dopantes, como ilustrado na Figura 1.4.

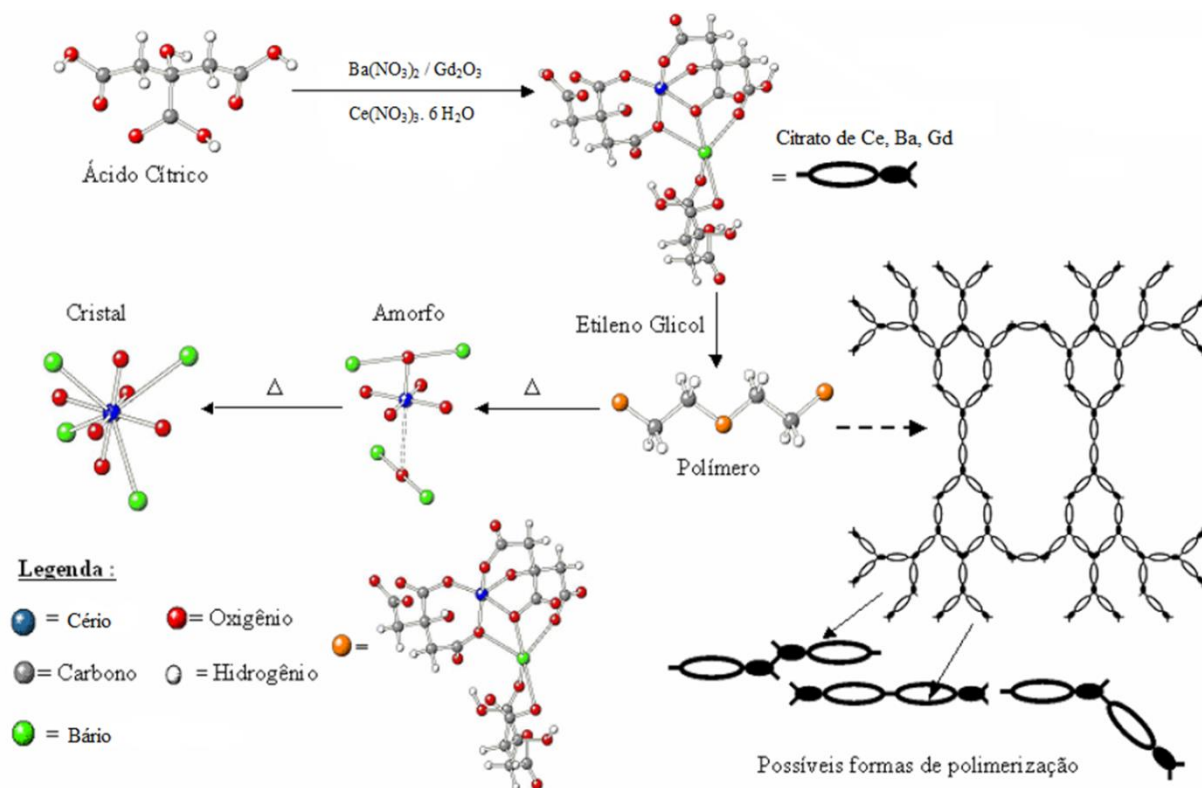


FIGURA 1.4 - Síntese do Cerato de bário dopado com gadolínio pelo método do Precursor Polimérico.

O método do Precursor Polimérico se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelado usando ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo, o ácido cítrico. Nesse projeto, o processo de quelação ocorreu quando os metais de interesse e o ácido cítrico foram misturados em água. O ácido cítrico irá se coordenar aos metais respeitando a quantidade de ligantes que a rede cristalina comporta (COSTA, 2007). Este ácido em solução irá desempenhar a função de manter a distribuição homogênea dos cátions, com a formação do citrato do respectivo metal, evitando a perda da estequiometria, sendo esta uma grande vantagem do método do precursor polimérico (LEAL, 2006).

Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrerão as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica,

após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C será responsável pela quebra do polímero e a expansão da resina formará o que se denomina de “puff”. Esta resina expandida se trata de um material semi-carbonizado, com coloração preta, apresentando grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos (COSTA, 2007).

A grande quantidade de material orgânico presente nos precursores durante a síntese é uma desvantagem deste método, estando presente a fase orgânica e a fase inorgânica de interesse, com isso se faz necessário à eliminação da parte orgânica através de um tratamento térmico adequado, obtendo-se a fase cerâmica desejada (COSTA, 2007), (LEAL, 2006), (FIGUEIREDO, 2007).

Este método apresenta várias vantagens, além do controle estequiométrico, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade de inserção dos dopantes desejados, temperaturas requeridas mais baixas do que no método convencional (mistura de óxidos sólidos), baixo custo e obtenção de pós com alta pureza (FIGUEIREDO, 2007).

1.5 - Sinterização de materiais

O processo de sinterização ocorre de forma espontânea na natureza, como por exemplo, com a neve e o gelo das geleiras, ou até mesmo no processo de solidificação das rochas sedimentares, onde haverá a ação da temperatura e da pressão. Esse processo também é utilizado para a fabricação de utensílios usados pelo homem, como por exemplo, na fabricação de objetos de argila pelo processo de queima das peças argilosas; na produção de peças metálicas com o aquecimento e posteriormente martelando-se as partículas metálicas, no qual o composto sofre densificação e moldagem, onde são inúmeros os sistemas que sofrem sinterização (GONÇALVES, 2008).

A superfície das partículas em relação ao interior da estrutura cristalina possui uma região com alta concentração de defeitos estruturais e com ligações rompidas, onde a energia da superfície é superior à do interior. A sinterização irá ocorrer com o objetivo de diminuir a energia total do sistema, diminuindo sua área superficial. A força motora da sinterização será a diminuição da energia que o sistema tem em excesso. A medida da força motriz de sinterização se dá pela razão entre a área

superficial (S) / volume(V). Com isso, quanto menor o tamanho das partículas maior será a força motriz de sinterização (SILVA, 1998a).

A sinterização ocorre por meio da união físico-química de partículas que estão inicialmente em contato, com o propósito da redução da área superficial, proporcionando resistência mecânica ao material sinterizado. A diminuição da área superficial irá acontecer através da substituição da interface material/poro pela interface material/material, desaparecendo a porosidade. Como consequência há a eliminação do espaço vazio presente entre as partículas, acarretando a formação de um corpo rígido e completa ou incompletamente denso. Essa densificação irá ocorrer em função dos parâmetros de sinterização (temperatura e tempo), de acordo com as características dos pós sintetizados (CALLISTER, 2008).

No decorrer do processo de sinterização ocorrem algumas mudanças, tais como, alterações no tamanho e na forma das partículas, mudanças na forma e tamanho dos poros (MUCCILLO, 2012b). Inicialmente as partículas apresentam tamanho reduzido e formato irregular, entretanto com o tratamento térmico o tamanho das partículas aumenta consideravelmente, reduzindo a porosidade inicial drasticamente. Para a maioria das propriedades esperadas nos materiais cerâmicos, tal como para essa pesquisa, é necessário a redução da porosidade o máximo possível. Primeiramente os poros podem mudar de formato, transformando-se em canais ou esferas isoladas, sem necessariamente alterar o tamanho, porém os poros tornam-se mais esféricos e menores com o decorrer da sinterização (GUSSO, 2008).

Existem dois tipos de sinterização, por fase sólida e por fase líquida, no qual eles serão capazes de densificar a estrutura do material total ou parcialmente. Por fase sólida o material é transportado para uma região de contato com as partículas vizinhas sem a presença de líquido, onde a força motriz para a ocorrência da sinterização vem da redução da energia livre total do sistema, sendo possível obter uma estrutura com porosidade controlada. O transporte poderá ocorrer por fluxo viscoso (em materiais amorfos e cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (materiais cristalinos) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Todos processos citados são caracterizados pelo transporte de massa. Nos metais, o transporte de matéria ocorrerá por difusão de vacâncias (SILVA, 1998b).

Por fase líquida, terá a presença de um líquido, onde este pode ser obtido pela fusão de um dos componentes ou formado pela reação de no mínimo dois componentes da estrutura. Este tipo de sinterização será mais rápido, pois com a

presença de um líquido o fechamento total da porosidade será mais facilmente obtido, facilitado pela fluidez do líquido em relação ao estado sólido (GONÇALVES, 2008).

Na sinterização por fase sólida ocorrerá à diminuição da energia superficial livre através do decréscimo da área superficial e para isto será necessário ter o deslocamento de matéria, preenchendo a porosidade, densificando o material (GONÇALVES, 2008), (GODINHO, 2013). Isso ocorre através dos processos de crescimento de pescoço, densificação e crescimento de grão, conforme ilustrado na Figura 1.5.

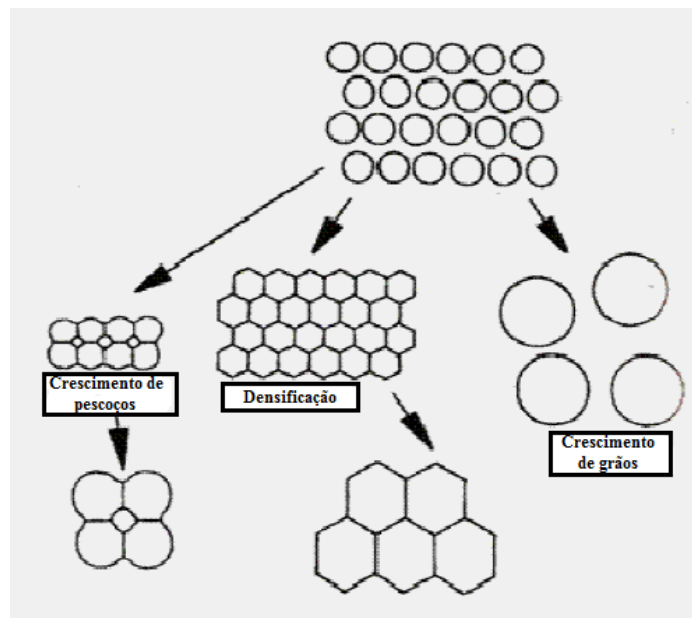


FIGURA 1.5 – Processos envolvidos na sinterização (GONÇALVES, 2008).

A formação de pescoços nos locais onde existia inicialmente contato, acarreta à redução da energia superficial. A força motriz a nível atômico para a ocorrência do transporte de massa é originado das diferenças de curvaturas presentes nos pós compactados. A curvatura presente no pescoço provoca uma tensão de tração na superfície, gerando uma tensão de compressão no contorno de grão. As diferenças de tensões provocam uma diferença de concentração de vacâncias entre essas regiões. A difusão de vacância irá ocorrer da região do pescoço para o contorno de grão, sendo necessária uma difusão equivalente de átomos na direção oposta (GONÇALVES, 2008).

A Figura 1.6 ilustra a sinterização de um sistema com duas partículas esféricas através da difusão atômica por caminhos diferentes, formando o pescoço.

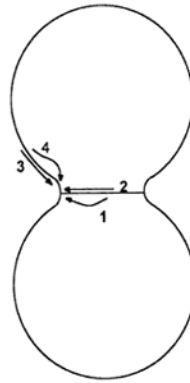


FIGURA 1.6 - Sinterização de um sistema de partículas esféricas com o crescimento de pescoço e mecanismos de difusão, respectivamente: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume (SILVA, 1998a).

O desenvolvimento da sinterização é dividido em três etapas:

- Etapa inicial: Formação e crescimento do pescoço;
- Etapa intermediária: Os poros começam a se tornar isolados;
- Etapa Final: Fechamento da porosidade.

A principal técnica de sinterização, usada em escala industrial e em laboratório, ocorre pela utilização de um forno resistivo. A sinterização da estrutura acontece com o auxílio da temperatura, podendo ainda ser manipulada a atmosfera de sinterização. Os fornos resistivos permitem o processamento de uma maior quantidade de amostras por vez (SILVA, 1998b).

Se a sinterização ocorrer em sistemas com mais de um componente a descrição do processo se torna mais complicada, pois outros fatores devem ser considerados, tais como a solubilização entre os componentes, formação de fases intermediárias, reações entre os componentes. Deve também ser considerado que componentes diferentes possuem pós com características distintas, onde as difusividades de cada componente não serão iguais, afetando a quantidade de material transferido para os pescoços. A principal diferença, entre os sistemas unários em relação aos com mais de um componente está na interação que irá ocorrer entre estes componentes (SILVA, 1998a).

O entendimento e o controle do processo de sinterização são de grande importância, pois a sinterização faz parte dos processos de fabricação materiais metálicos, cerâmicos e compósitos. A compreensão do processo contribui na produção de materiais com melhores propriedades devido a uma melhor densificação e resistência mecânica.

1.6 – Técnicas de Caracterização

1.6.1 – Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

A análise termogravimétrica (TG) analisa a variação de massa da amostra em relação à temperatura e ao tempo, a partir de uma dada programação controlada, possibilitando encontrar a faixa de temperatura de decomposição da amostra, no qual esta poderá adquirir uma composição química fixa a partir dos seus produtos de reação.

Uma forma de análise termogravimétrica é através da análise térmica diferencial (DTA), onde a amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento, controlada pelos sensores de temperatura (termopares).

Durante o aquecimento a temperatura da amostra e da referência será igual até a ocorrência de uma transformação física ou química da amostra. As transformações irão liberar (reações exotérmicas) ou absorver calor (reações endotérmicas), acarretando a uma alteração no comportamento da amostra. Essa técnica será capaz de determinar as mudanças de temperatura, registrando as variações de entalpia, exotérmicas (temperatura da amostra maior do que a da referência) ou endotérmicas (temperatura da amostra menor que a da referência) (JURAITIS, 1989).

O método DTA apresenta a vantagem de ser uma técnica de análise experimental bastante rápida, processo dinâmico, onde a quantidade de amostra utilizada é pequena. Entretanto, este método não fornece informações precisas e confiáveis referentes aos valores de variações de entalpia como o método DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).

1.6.2 - Difração de Raios - X

Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha, sendo identificadas as características de se propagarem em

linha reta, apresentarem ação sobre emulsões fotográficas, produzirem fluorescência e fosforescência em certas substâncias, não serem afetados por campos elétricos e magnéticos, possuírem velocidade de propagação características (OLIVEIRA, 2010b).

Os raios X são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada, com suficiente energia cinética, é rapidamente desacelerada. A radiação é produzida em um "tubo de raios X" no qual contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta voltagem mantida entre os eletrodos rapidamente atrai os elétrons para o ânodo, ou alvo, no qual eles colidem a alta velocidade. Raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções (CALLISTER, 2008, p 49).

A difração de raios X é utilizada para determinar a estrutura cristalina dos materiais, sendo este um método preciso para a determinação das posições atômicas. Através da difratometria de raios X é possível a identificação de constituintes microestruturais, a determinação de diagramas de fase, identificação da formação de soluções sólidas, efeito da deformação, etc.

A Figura 1.7 apresenta o funcionamento de um difratômetro de raios X, no qual uma fonte, S, gera os raios X que em seguida passam pelo colimador, A, e incide sobre a amostra C, que está no suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide sobre o detector G, no qual está o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. O contador pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador (CALLISTER, 2008).

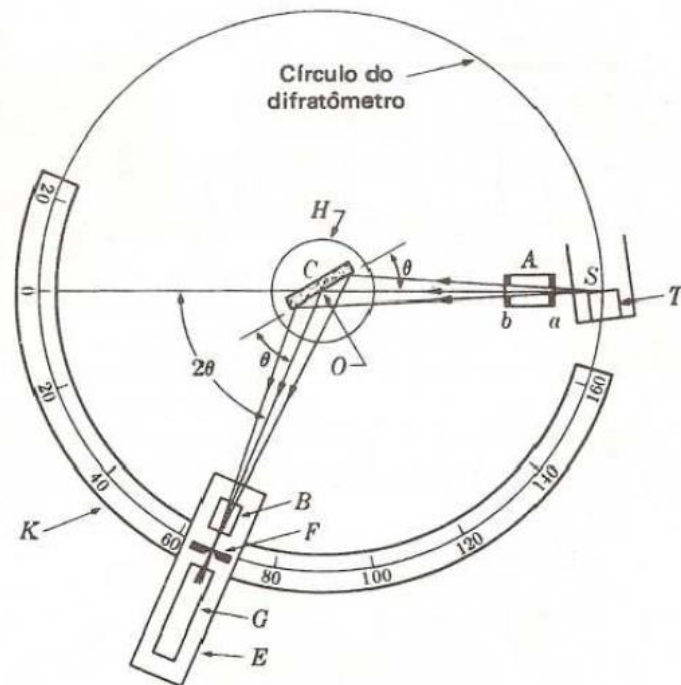


FIGURA 1.7 - Difratômetro de raios X esquemático.

A posição máxima dos picos de um difratograma pode ser determinada considerando-se que os raios X são refletidos pelos planos cristalinos do cristal, isto é, cada pico corresponde à difração por um plano cristalino (CALLISTER, 2008).

O tamanho dos cristais podem ser determinados com base nos dados da difração de raios X e pela equação de Scherrer, que relaciona o tamanho dos cristais com a largura a meia altura dos picos de difração, mostrada na equação 6:

$$t = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta_M^2 - \beta_S^2}) \cos \theta} \quad (7)$$

onde, t é o tamanho dos cristais, β_M e β_S a largura em radianos dos picos de difração medidos a meia altura da amostra teste e do padrão e λ o comprimento de onda do feixe de raio-X do equipamento.

1.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização estrutural. O MEV apresenta uma escala de observação bastante abrangente, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm).

A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta em uma série de radiações emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc. Estas radiações quando captadas vão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) (CALLISTER, 2008, p 74).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente existem instrumentos com até 1 nm), enquanto que no ótico é de 0,5 μm . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras (CALLISTER, 2008, p 75).

O MEV, apresentado na Figura 1.8, consiste basicamente em uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), na unidade de varredura, da câmara de amostra, no sistema de detectores e no sistema de visualização da imagem. O sistema de demagnificação é utilizado para redução do diâmetro do feixe eletrônico.

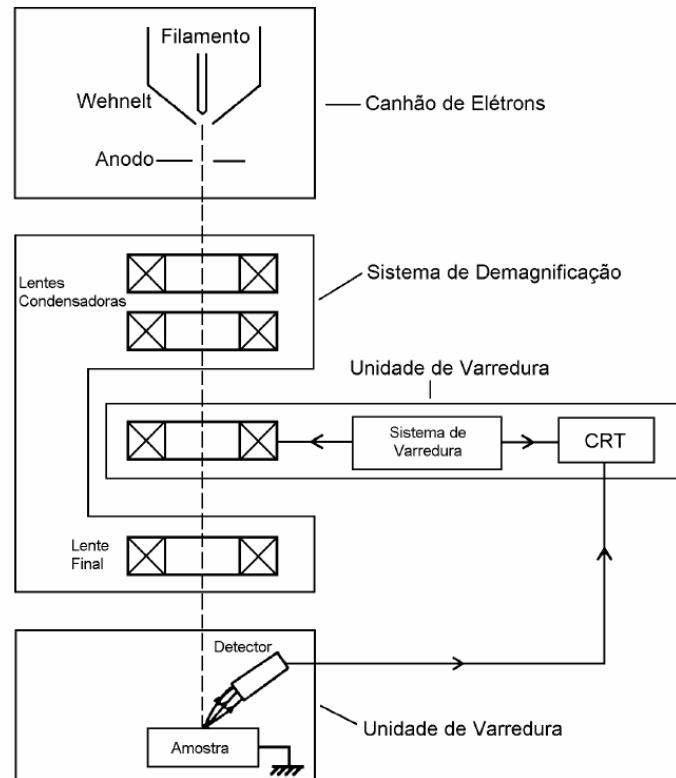


FIGURA 1.8 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores, na qual a quantidade de corrente no feixe e elétrons incidente sobre a amostra determina a intensidade de sinais a serem emitidos, que é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, sendo possível otimizar as operações desejadas no microscópio: alta resolução (feixe de 3 a 10 nm), elevada profundidade de foco ou microanálise (feixe de 0,2 a 1 μm). Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Vários tipos de canhão de elétrons são usados nos microscópios sendo possível variar a quantidade de corrente, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte.

1.6.4 - Potencial Zeta

Grande parcela dos materiais (fase dispersa) em contato com o meio de dispersão (líquido) irá adquirir uma carga elétrica na superfície, essa carga afetará a distribuição dos íons na vizinhança, aumentando a concentração de contra íons, formando uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido (Jafelicci, 1999).

O potencial zeta analisa a carga superficial da partícula, na camada adsorvida na interface da partícula com o líquido. Esse potencial irá considerar a carga efetiva nas partículas, correlacionada com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da dispersão. A vantagem desta técnica, será a indicação da carga superficial, e o controle da estabilidade de dispersões coloidais. Quanto maior o resultado do potencial zeta mais estável será a dispersão, pois as partículas carregadas se repelem impedindo a agregação e precipitação favorecendo a formação das dispersões coloidais.

1.6.5 – Análise Dilatométrica

A mudança das dimensões do composto sinterizado a partir da sinterização está relacionada com a diminuição da área superficial do sistema, onde haverá a eliminação dos poros no interior do corpo sinterizado, o tornando mais denso, ocorrendo a retração da estrutura. Através da medida desta retração durante o processo de sinterização em função do tempo e da temperatura é possível obter informações sobre como os processos e mecanismos de sinterização de um determinado composto se desenvolvem.

A medição das dimensões do corpo pode ser realizada em um dilatômetro. Este equipamento consiste em um sensor de medida de dimensão acoplado a um forno. Com o aumento da temperatura, a partir de uma dada programação, o sensor registra a dimensão. As vantagens desse processo é a necessidade de apenas uma amostra e a grande quantidade de informações coletadas em todo o intervalo de tempo na temperatura de interesse. As desvantagens se dão pelo fato de que com a alteração da dimensão da estrutura com a adição de temperatura o composto poderá sofrer mudanças da estrutura cristalina e dilatação térmica. Porém com a utilização de um dilatômetro diferencial é possível evitar alguns destes efeitos, no qual este dilatômetro utiliza duas

amostras do mesmo material, sendo uma delas a amostra de referência que já está completamente densa (GUSSO, 2008).

A Figura 1.9 representa um esquema simplificado de um dilatômetro.

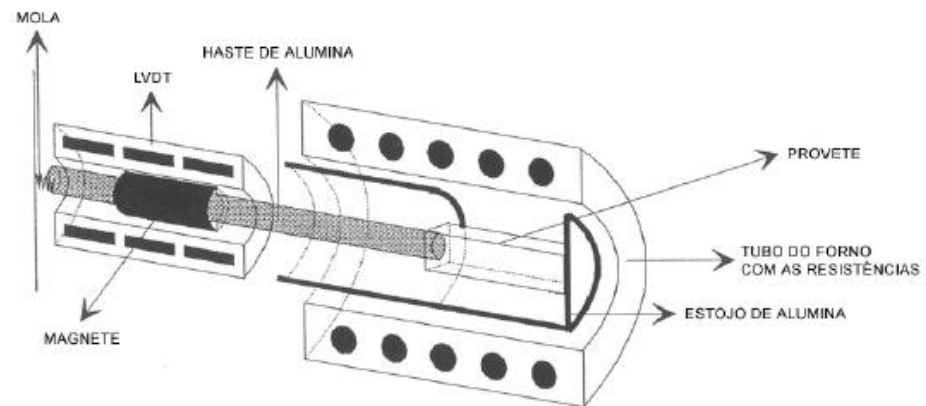


FIGURA 1.9 - Esquema de um dilatômetro.

2- OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho foram:

- Síntese do zirconato de bário dopado com ítria ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BZYO) com diferentes concentrações do dopante (8, 15, 20% de ítria) pelo método do precursor polimérico.
- Síntese do cerato de bário dopado com gadolínio ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BCGO) com diferentes concentrações do dopante (10, 20% de gadolínio) pelo método do precursor polimérico.
- Caracterização dos materiais sintetizados por TG-DTA, Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de campo (MEV/FEG), Potencial Zeta e testes de Dilatometria.
- Estudo da sinterização do zirconato de bário dopado com ítria (8, 15, 20%).
- Estudo da sinterização do cerato de bário dopado com gadolínio (10, 20%).
- Caracterização das amostras sinterizadas por Difração de raios- X, MEV/FEG.
- Estudo do grau de densificação do BZYO e BCGO por densidade geométrica e densidade de Arquimedes.

3- PARTE

EXPERIMENTAL

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Síntese de zirconato de bário dopado com ítrio

Os materiais foram sintetizados pelo método do precursor polimérico onde foram preparadas soluções com diferentes quantidades do dopante ítrio, sendo elas 8; 15; 20% mol de íons ítrio em relação a íons zircônio com 1 mol bário. Com a formação de $\text{BaZr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$ (BZYO/8% Y); $\text{BaZr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (BZYO/15% Y); $\text{BaZr}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (BZYO/20% Y).

Inicialmente preparou-se o citrato de zircônio (IV), onde esta solução foi realizada pela dissolução de ácido cítrico e n-propóxido de zircônio em água, a 90 °C, sob agitação. A relação estequiométrica utilizada foi de 1 mol de zircônio (IV) para 3 mols de ácido cítrico. A quantidade de zircônio presente em solução foi determinada por meio de análises gravimétricas.

Nessas análises gravimétricas o citrato de zircônio preparado foi colocado em 3 cadinhos diferentes, sendo submetidos à 900 °C com a utilização de um forno tipo mufla formando ZrO_2 . A partir das massas obtidas dos cadinhos vazios, cadinhos com amostra e cadinhos com amostras após a calcinação foi possível determinar a quantidade de cátions metálicos por grama de solução. Em seguida foram realizadas as sínteses do zirconato de bário dopado com diferentes concentrações do dopante ítrio.

As sínteses foram preparadas utilizando-se o citrato de zircônio, onde este foi colocado sob agitação e temperatura de 40 °C, em seguida foi acrescentado BaCO_3 e Y_2O_3 em ácido nítrico, onde o ácido nítrico é utilizado para solubilizar o Y_2O_3 em água. Após a adição dos cátions de interesse foi adicionado etilenoglicol na proporção em massa de 60%: 40% de ácido cítrico/etilenoglicol, elevando a temperatura para 90 °C para a eliminação de água, promovendo a reação de poliesterificação, com a formação da resina polimérica. As relações estequiométricas utilizadas nas sínteses do BZYO são mostradas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Relações estequiométricas utilizadas para a síntese de BZYO com diferentes concentrações do dopante ítrio.

Material	Citrato de zircônio (gramas)	BaCO ₃ (gramas)	Y ₂ O ₃ (gramas)
BZYO/8%Y	100,0732	3,2588	0,1492
BZYO/15%Y	100,6848	3,5488	0,3046
BZYO/20%Y	100,3469	3,7579	0,4300

A resina foi pré-calcinada, em um forno tipo mufla a 300 °C por 2 horas. No qual se obteve um material carbonizado denominado de “puff”, (pó precursor) mostrado na Figura 3.1. O “puff” foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz e pistilo, pó de BZYO amorfo. Para a eliminação do carbono e formação da fase cristalina foram realizados tratamentos térmicos em forno tipo mufla nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C por 2 horas.



FIGURA 3.1 - “Puff” obtido a partir da síntese do BZYO.

Na Figura 3.2 ilustra-se a rota sintética para obtenção do BZYO pelo método do precursor polimérico.

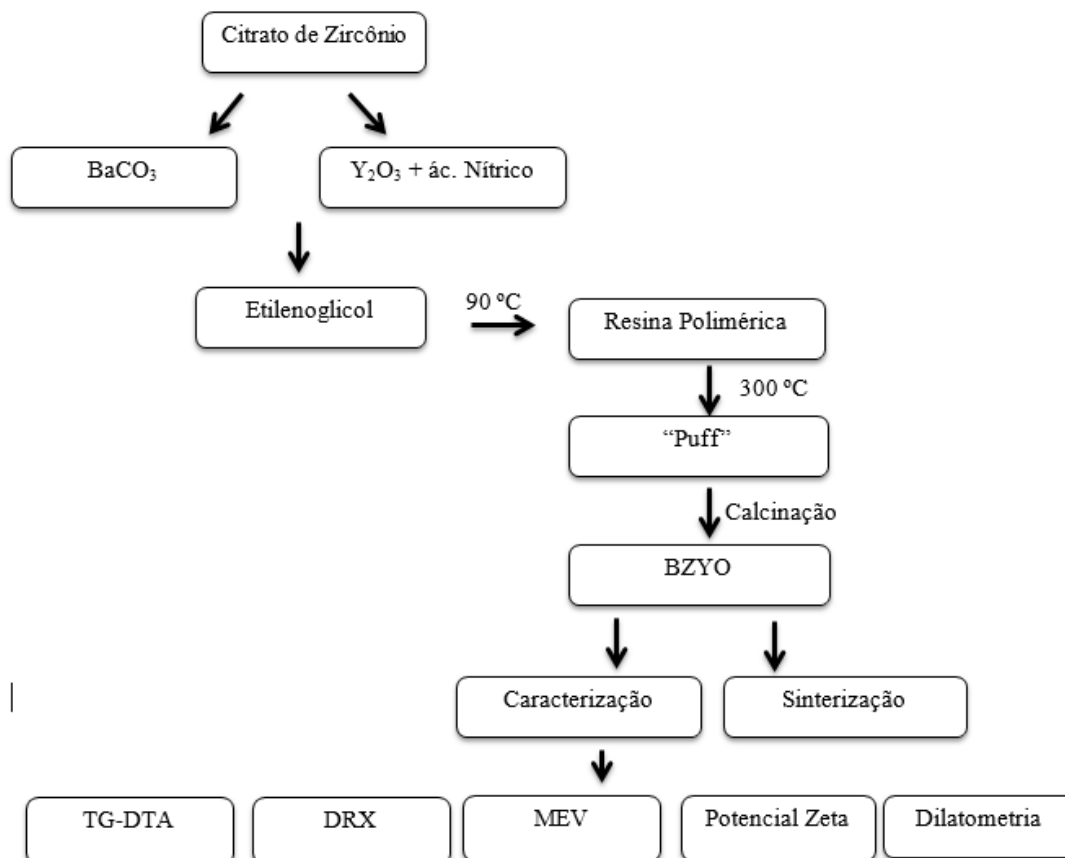


FIGURA 3.2 - Rota sintética do BZYO pelo método do Precursor Polimérico.

3.2- Síntese do cerato de bário dopado com gadolínio

Na síntese dos materiais pelo método do precursor polimérico foram preparadas soluções com diferentes quantidades do dopante gadolínio, sendo elas 10 e 20% mol de íons gadolínio em relação a íons cério e 1 mol bário. Com a formação de $\text{BaCe}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGO/10% Gd); $\text{BaCe}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGO/20% Gd).

Neste processo, primeiramente, foi preparado o citrato de cério, onde esta solução foi realizada pela dissolução de ácido cítrico e nitrato de cério hexahidratado em água, em temperatura ambiente, sob agitação. A relação estequiométrica utilizada foi de 1 mol de cério (IV) para 3 mols de ácido cítrico. Nesta etapa, não foi necessária a realização de análises gravimétricas para o citrato de cério, pois a quantidade de CeO_2 presentes na solução foi determinada através de cálculos estequiométricos. Da mesma maneira, foram preparados o citrato de bário e o citrato de gadolínio a partir do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e Gd_2O_3 solubilizado em ácido nítrico, respectivamente.

As sínteses foram realizadas partindo do citrato de cério, onde este foi colocado sob agitação e temperatura de 40 °C, em seguida foi adicionado citrato de

bário e citrato de gadolínio. Por último foi acrescentado etilenoglicol na proporção em massa de 60%: 40% de ácido cítrico/etilenoglicol, elevando a temperatura para 90 °C para a eliminação de água, promovendo a reação de poliesterificação, formando a resina polimérica. As relações estequiométricas utilizadas nas sínteses do BCGO são mostradas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Relações estequiométricas utilizadas para a síntese de BCGO com diferentes concentrações do dopante gadolínio.

Material	Citrato de Zircônio (mL)	Citrato de Bário (mL)	Citrato de Gadolínio (mL)
BCGO/10% Gd	50,0	55,0	5,6
BZYO/20% Gd	50,0	61,9	13,2

A resina polimérica foi pré-calcinada, a 300 °C por 2 horas, no qual se obteve o “puff” (pó precursor). Esse “puff” foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz e pistilo, pó de BCGO amorfo. Foram realizados tratamentos térmicos (calcinação) com temperaturas de 700, 800 e 900 °C e 950 °C por 2 horas para a formação da fase cristalina.

A Figura 3.3 ilustra a rota sintética para obtenção do BCGO pelo método do precursor polimérico.

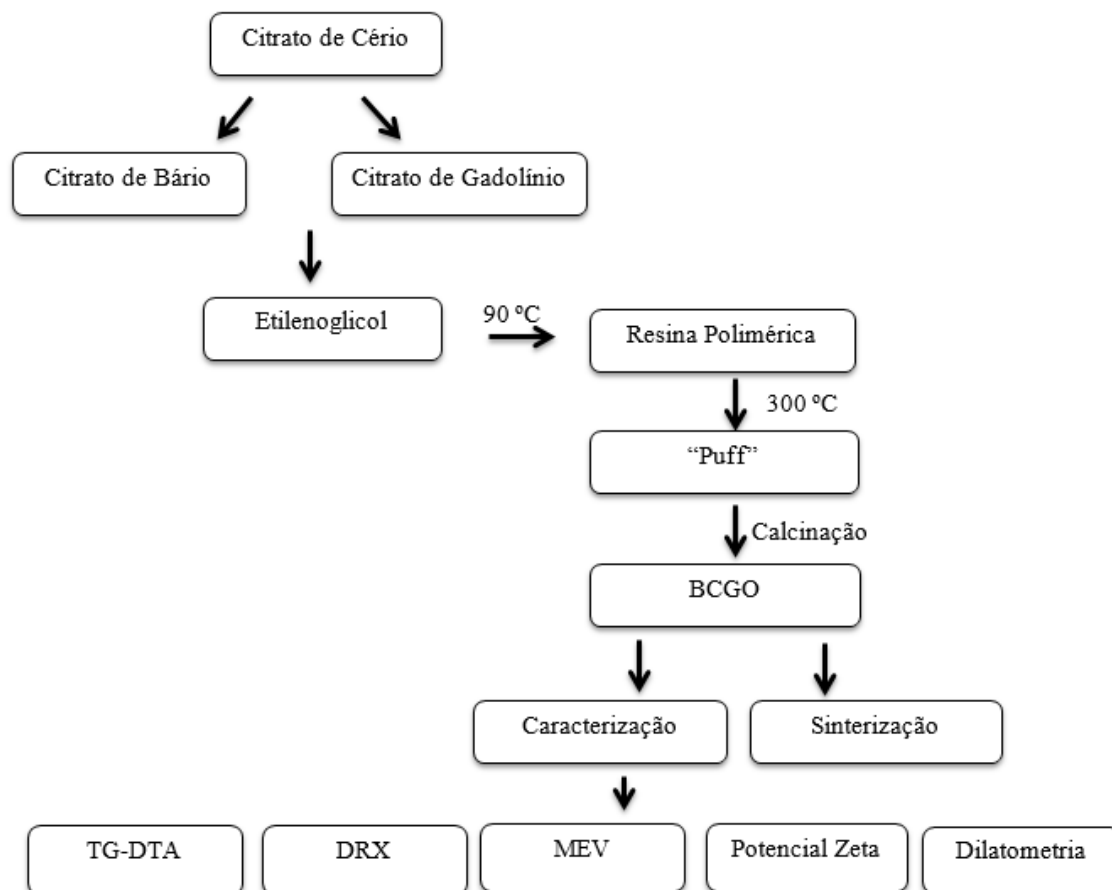


FIGURA 3.3 - Rota sintética do BCGO pelo método do Precursor Polimérico.

3.3 - Sinterização do material

3.3.1 – Conformação do pó

As amostras de BZYO e BCGO foram conformadas no formato de pastilhas cilíndricas, para a prensagem foram utilizadas uma prensa e um molde, como visualizado na Figura 3.4. O pó foi colocado no interior do molde e o êmbolo foi pressionado manualmente pela prensa, aplicando uma força de aproximadamente 6 ton, obtendo uma pastilha com forma geométrica regular, chamada de pastilha à verde, com o diâmetro de 1,205 cm e espessura variável de acordo com a quantidade de material colocado no molde (aproximadamente 0,22 cm), onde a pressão aplicada foi de 520 GPa.

$$P = \frac{m \cdot g}{\text{área}}$$

$$P = \left(\frac{6000Kg \cdot 9,8m \cdot s^2}{\pi \cdot 0,006^2} \right) = N/m^2 = Pa$$

$$P = 520GPa$$



FIGURA 3.4 – Prensa e molde utilizados para a conformação do BZYO e BCGO.

3.3.2 – Densificação das pastilhas à verde

A sinterização do compacto à verde têm a finalidade de diminuir a área superficial do sistema, minimizando a energia total, onde haverá a eliminação dos poros presentes no interior da pastilha, ocorrendo a densificação. A análise dilatométrica irá medir a retração na estrutura do material em função do tempo e da temperatura programada, fornecendo informações sobre o comportamento da amostra durante o processo de sinterização.

Para a obtenção da temperatura de sinterização do BZYO e BCGO foi realizada a dilatométrica (Netzsch 402, Germany), com a aplicação da temperatura máxima de 1550 °C, com uma taxa de 5 °C por minuto.

Sabendo-se as temperaturas de sinterização de cada material, as pastilhas à verde de BZYO e BCGO foram calcinadas inicialmente em temperatura de 1600 °C por 4 horas, com uma taxa de 5 °C por minuto. Posteriormente, o tratamento térmico foi alterado realizando-se em 2 estágios, com um patamar de 1150 °C por 2 horas em seguida outro patamar de 1550 °C por 4 horas com uma taxa de 5 °C/min.

3.3.3 – Densidade das pastilhas à verde e sinterizadas

A medida da densidade para as pastilhas à verde foram feitas através da densidade geométrica, pois por Arquimedes seria necessário a imersão delas em água destilada.

Essas medidas foram realizadas com o auxílio de um paquímetro e somente foram possíveis por apresentar uma geometria bem definida (forma cilíndrica), sendo um sólido regular. No entanto esse tipo de medida não considera pequenas deformações, envolvendo uma margem de erros. A densidade geométrica foi calculada pela equação 7:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (7)$$

onde, ρ é a densidade da pastilha, m é a massa pesada em uma balança analítica e v é o volume da forma cilíndrica da pastilha, sendo substituído pela equação 8:

$$v = \pi r^2 L \quad (8)$$

sendo, r o raio da pastilha e L é a espessura. A densidade geométrica foi calculada também para as pastilhas sinterizadas.

Foi utilizado a densidade de Arquimedes para estimar a densidade aparente das amostras sinterizadas, pois este método considera os poros que ainda estão presentes após a densificação do material. Primeiramente, foi encontrada a massa das pastilhas secas, em seguida, estas foram imersas em água destilada com temperatura de 100 °C por um tempo de 1 hora, preenchendo todos os poros, podendo-se medir a massa úmida da pastilhas. E por último foi pesada a massa aparente das amostras imersas na água destilada com o auxílio de um aparato montado em uma balança analítica, como visualizado na Figura 3.5.



FIGURA 3.5 – Foto ilustrativa de um aparato montado em uma balança analítica, para a determinação da densidade de Arquimedes (densidade aparente).

Após a determinação da massa seca (m_s), massa úmida (m_u) e massa aparente (m_{ap}) das pastilhas imersas em água destilada, com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$ (d_L), foram realizados os cálculos para estimar a densidade aparente das pastilhas, através da equação 9.

$$\rho = \left(\frac{m_s}{m_u - m_{ap}} \right) \cdot d_L \quad (9)$$

3.4 - Caracterização do Material

3.4.1 - Difração de Raios X (DRX)

Os materiais sintetizados e sinterizados foram caracterizados por difração de Raios-X para a análise da formação da fase de BZYO e BCGO com diferentes concentrações do dopante e temperaturas de calcinação. O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó.

Esses difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4.2 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

As análises da variação de ganho e perda de massa das amostras em relação à temperatura e ao tempo foram analisadas através da técnica TG-DTA utilizando-se um aparelho de marca TA Instruments e modelo Q500.

3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de campo (MEV/FEG)

A morfologia e a microestrutura das amostras foram analisadas em um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de campo (MEV/FEG) de marca Jeol, modelo JSM-6701F.

3.4.4 - Potencial Zeta

Para as medidas de potencial zeta foram realizadas dispersões coloidais, utilizando-se um ultrassom por 2 minutos, onde o meio de dispersão foi a água destilada e a fase dispersa foram as amostras de BZYO e BCGO (aproximadamente 0,02 g do material). As medidas foram feitas em um equipamento de marca Altmann e modelo ZEN 3660.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização das amostras na forma de pó

4.1.1 – Caracterização do pó de zirconato de bário dopado com ítria (BZYO)

4.1.1.1 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

As amostras de BZYO com diferentes concentrações de ítria pré-calcinadas a 300 °C por 2 horas (“puff”) foram submetidas à análise de TG-DTA para a avaliação da perda de massa em relação à temperatura aplicada, como mostrado na Figura 4.1.

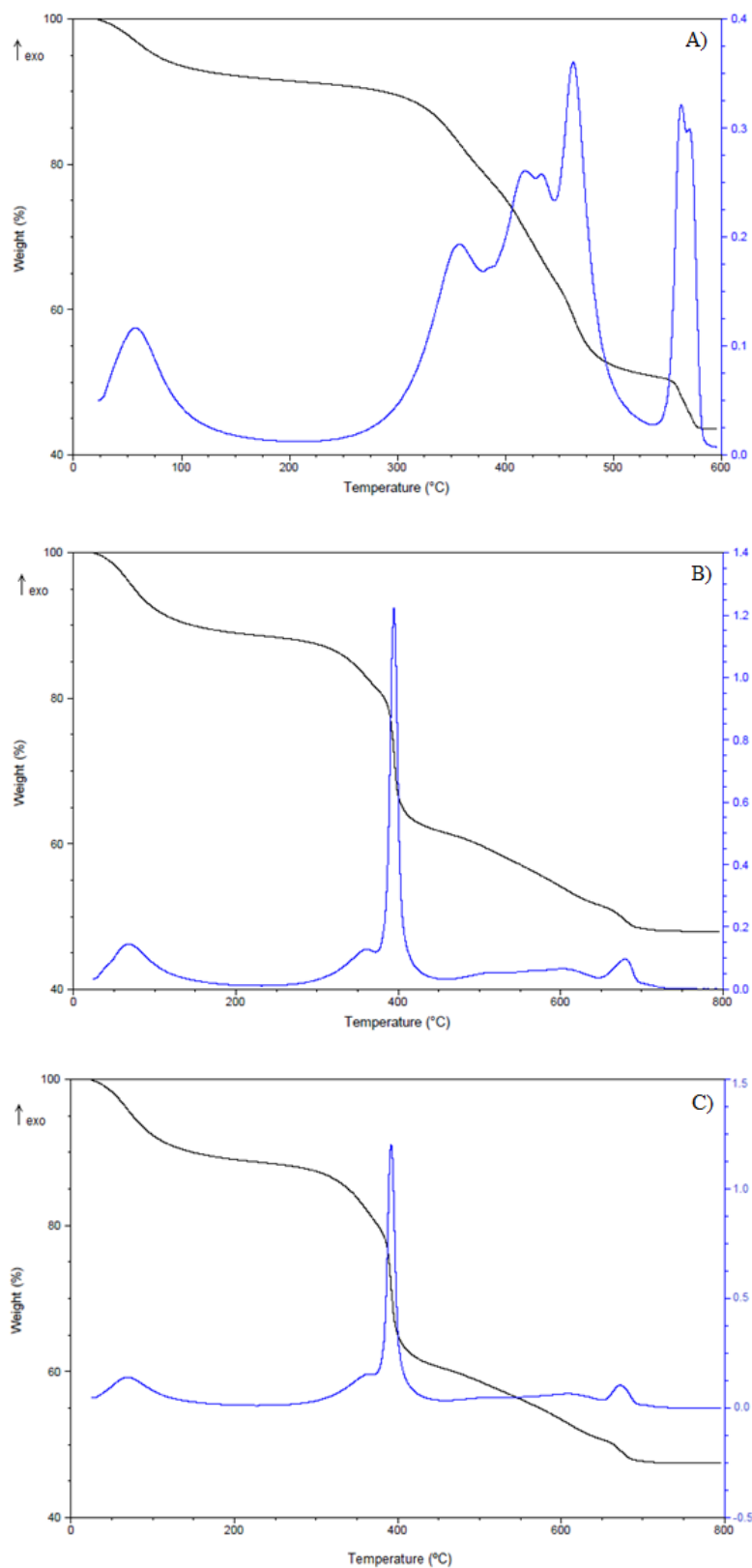


FIGURA 4.1 – Curva de TG-DTA para o BZYO com diferentes concentrações do dopante (8, 15, 20 %) calcinado a 300 °C/2 horas. a) BZYO/ 8% Y; b) BZYO/ 15% Y; c) BZYO/ 20% Y.

A perda de massa visualizada na curva de TG está relacionada aos eventos térmicos observados na curva de DTA. Nas três composições de BZYO (Figura 4.1.a,b,c) visualiza-se um pico exotérmico próximo a 100 °C referente a eliminação de água presente no material.

Os picos observados na faixa de temperatura de 350 a 450 °C podem ser relacionados à eliminação de matéria orgânica proveniente da síntese pelo método do precursor polimérico e início da formação de BaCO₃, ZrO₂ e Y₂O₃. A presença do pico exotérmico em aproximadamente 700 °C é referente a decomposição de grande parcela de BaCO₃ em BaO através da eliminação de CO₂ (Muccillo, 2002a), (Peng, 2003). A formação da fase desejada (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}/ BZYO) ocorreu através da reação no estado sólido entre o óxido de bário formado, óxido de zircônio e óxido de ítrio em temperatura superior a 800 °C, constatado pela caracterização por Difração de Raios X.

4.1.1.2 - Difração de Raios X

Os materiais obtidos pela síntese do precursor polimérico foram caracterizados por difração de raios X para a obtenção das características estruturais do material bem como informações das fases cristalinas e compostos presentes, sendo possível identificar o composto sintetizado.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas para o BZYO com diferentes concentrações do dopante ítria (8, 15 e 20%). Através da análise dos difratogramas constatou-se que em todas as composições foram obtidas a fase do zirconato de bário dopado com ítria (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}) na forma cúbica do tipo perovskita, de acordo com a ficha cristalográfica 01-074-1299. Os índices de Miller estão representados para todos os picos no difratograma.

Para BZYO com 8 e 15% de dopante a temperatura de calcinação para a obtenção da fase cristalina foi de 900 °C por 2 horas, entretanto com a maior concentração de dopante ítria (20%) a temperatura de obtenção da fase de interesse diminuiu em 100 °C, sendo esta de 800 °C por 2 horas. Esse fato pode estar relacionado a adição de uma maior quantidade de dopante na rede cristalina do material, pois ocorre um aumento na substituição do Zr⁴⁺ pelo Y³⁺, que resulta em um aumento dos defeitos protônicos, o qual facilita o fenômeno de difusão e uma diminuição na energia de ativação do sistema. Desta forma, estas condições irão melhorar o transporte de massa, o que favorece tanto a síntese quanto a sinterização do material (PARK, 2012).

O fenômeno citado está relacionado a concentração de defeitos gerados com temperatura de formação da fase, dado pela equação 10:

$$C_D = \frac{N_D}{N} = \exp\left(\frac{-Q_D}{kT}\right) \quad (10)$$

onde, C_D é a concentração de defeitos, Q_D é a energia de ativação para o defeito, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin.

Somados a geração de defeitos do tipo vacância como citado anteriormente. Em outras palavras, a adição de dopante e o aumento de temperatura colaboram para a difusão das espécies (transporte de massa) diminuindo assim a energia de ativação do sistema e privilegiando a formação de fase em uma temperatura inferior.

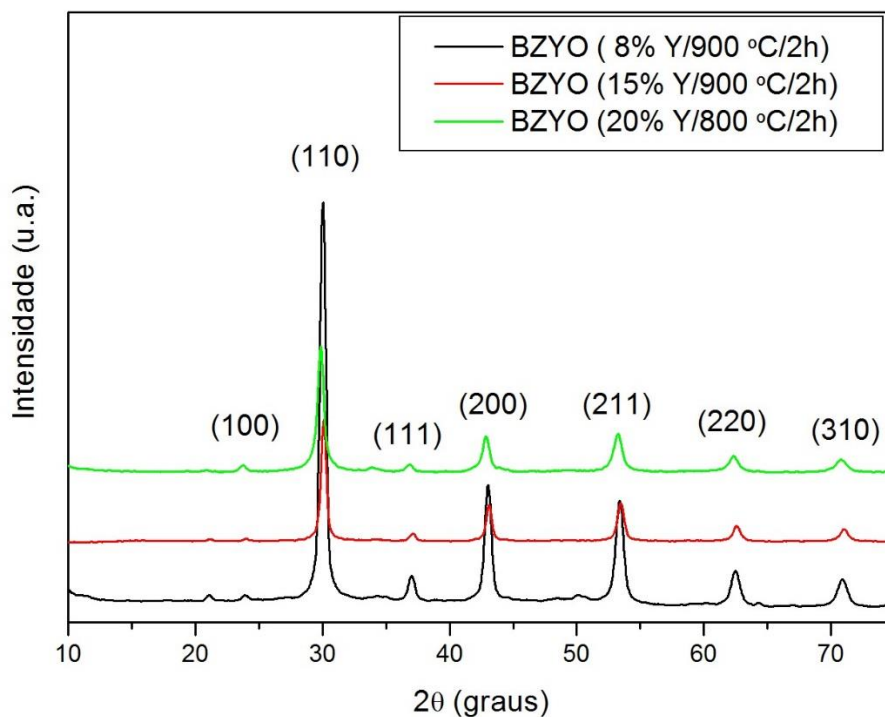


FIGURA 4.2 - Difratoogramas do zirconato de bário dopado com diferentes concentrações de ítria (8, 15 e 20%), sintetizados pelo método do precursor polimérico.

A fase de BZYO com 8 e 15% de dopante não foram obtidas com calcinações inferiores a 900 °C, pois apareceram picos adicionais referentes ao BaCO_3 , sendo necessário uma maior temperatura de síntese para a ocorrência da reação no estado sólido entre os óxidos formados (óxido de bário, óxido de zircônia e óxido de

ítria) (IGUCHI, 2007). A Figura 4.3 ilustra o difratograma de BZYO (8% Y) com temperaturas menores que 900 °C.

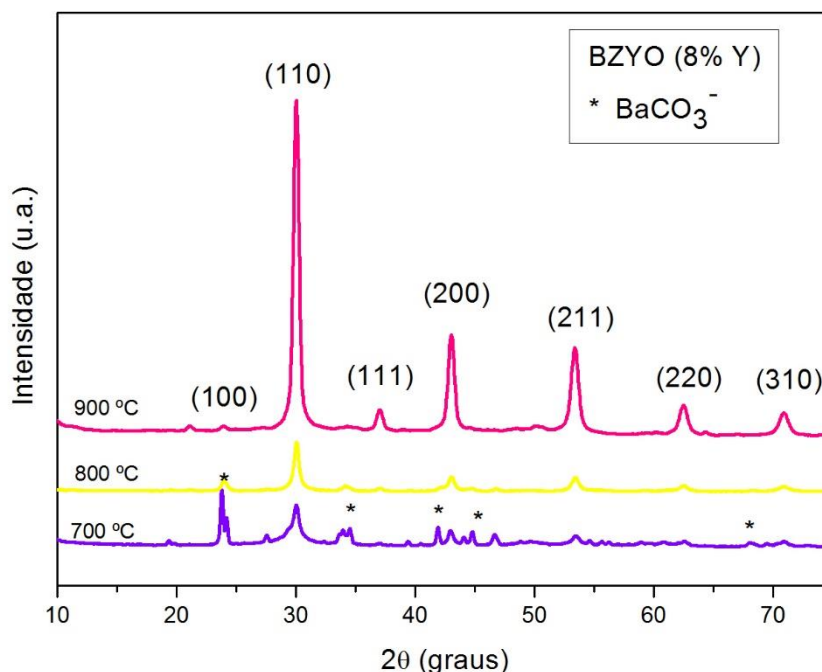


FIGURA 4.3 – Difratogramas de BZYO (8% Y) com diferentes temperaturas de calcinação.

O tamanho médio de cristalito foi calculado com base na equação de Scherrer (Equação 6). Para os cálculos de tamanho médio de cristalito, foram utilizados como base a largura a meia altura dos picos de difração de maior intensidade (picos de 100%) das amostras, identificados na Figura 4.2, com os índices de Miller (110). A amostra de padrão de sílica (SiO_2) foi utilizada na equação como padrão interno.

O tamanho médio dos cristalitos (TMC) obtidos em nanômetros, calculados pela equação de Scherrer, são mostrados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Tamanho médio dos cristalitos (nm) para o BZYO (8, 15, 20% Y).

Material	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
BZYO- 8% Y	20,89
BZYO- 15% Y	18,30
BZYO- 20% Y	15,17

De acordo com a Tabela 4.1, verifica-se que a adição do dopante altera o tamanho médio de cristalito. O zirconato de bário dopado com a maior concentração de ítria (20%) apresentou o menor tamanho médio de cristalito (15,17 nm), ocorrendo uma diminuição significativa de tamanho (aproximadamente 25%) à medida em que se aumentou a quantidade do dopante.

Provavelmente, a diminuição de tamanho ocorre através de tensões geradas entre os átomos pela substituição do zircônio pelo ítrio, gerando distorções na rede cristalina, o que pode dificultar o crescimento de partícula diminuindo assim o tamanho médio de cristalito, tornando o material menor. Quanto menor as partículas maior será área superficial, que é a força motriz para a ocorrência da sinterização, importante para a produção de cerâmicas densas, como no caso do eletrólito sólido condutor protônico.

4.1.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV/FEG)

As amostras de BZYO foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) com a finalidade de visualizar a morfologia e a natureza nanométrica do material. Os resultados dessa análise estão dispostos na Figura 4.4.

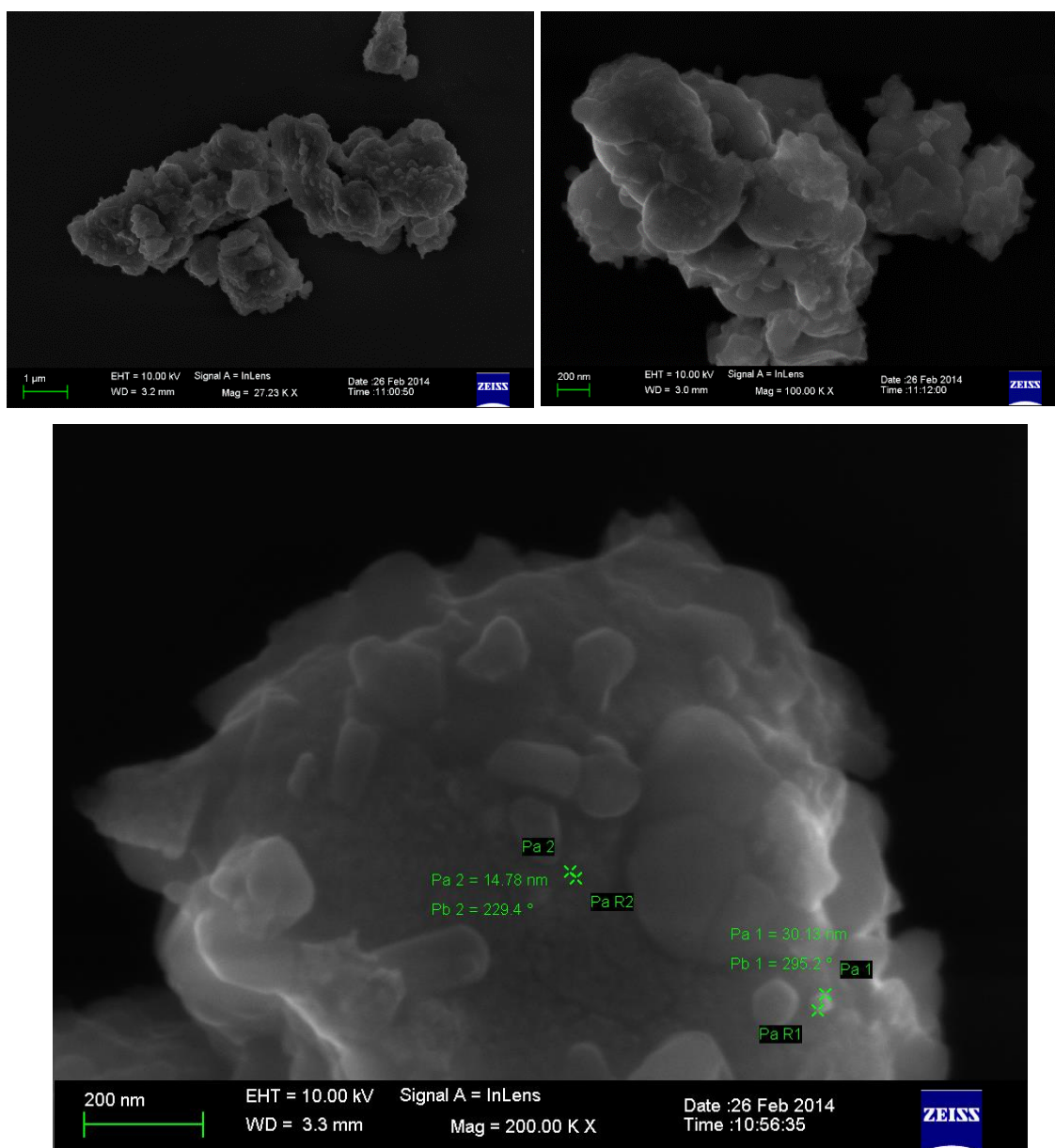


FIGURA 4.4 – Imagens de MEV/FEG das amostras de BZYO- 15% Y, calcinadas a 900 °C por 2 horas.

Pela análise das micrografias obtidas para o BZYO – 15% Y com calcinação de 900 °C por 2 horas (Figura 4.4), observa-se que o material apresenta morfologia do tipo esférica e em escala nanométrica, com tamanho médio de aproximadamente 20 nm, como foi visualizado pelos cálculos com base na equação de Scherrer (Tabela 4.1).

Há a presença de alguns aglomerados formados por partículas nanométricas, característicos do tipo de síntese do material (síntese por precursor polimérico). A presença dos aglomerados podem ser característicos também da

temperatura de síntese do pó (900 °C), ocorrendo a pré-sinterização do BZYO, com o início da densificação das nanopartículas. A presença deste fenômeno é satisfatória, pois para a aplicação do BZYO como eletrólito sólido é necessário primeiramente densificá-lo. Essas mesmas características foram obtidas também para o BZYO com 8 e 20% de dopante.

4.1.1.4 - Potencial Zeta

A análise por potencial zeta é importante, pois informa a carga superficial das partículas, bem como as interações entre elas. É necessário a ocorrência das repulsões eletrostáticas entre as partículas, impedindo à agregação e precipitação do material, favorecendo a formação das dispersões coloidais. Esse comportamento será responsável por altos valores de potencial zeta. O gráfico de potencial zeta para a dispersão coloidal de BZYO com 15% de dopante em pH 7 é apresentado na Figura 4.5.

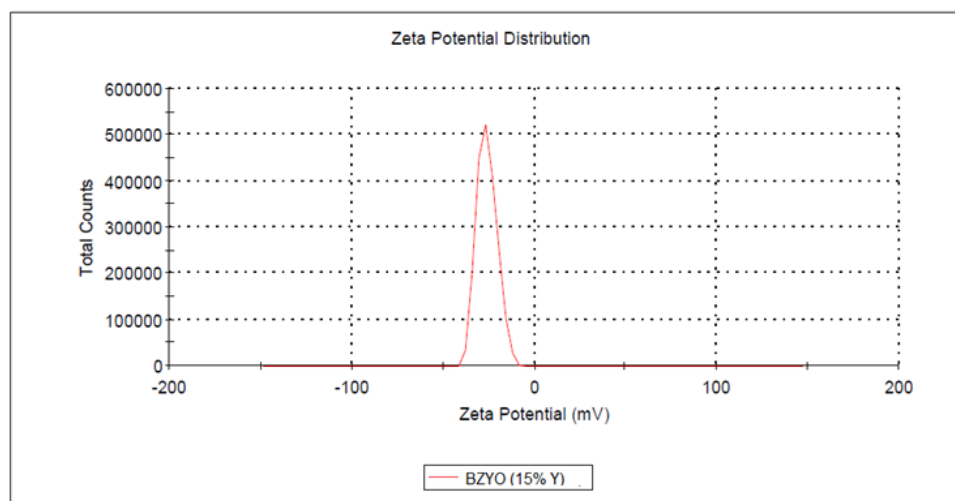


FIGURA 4.5 – Gráfico de Potencial Zeta para BZYO- 15% Y em pH 7.

Nessa etapa, foi obtido um potencial zeta com uma carga elétrica negativa de $-26,1$ mV para a dispersão coloidal do BZYO (15% Y) em pH neutro, este valor mostra uma boa estabilidade para a formação de dispersões coloidais, não sendo necessário ocorrer a alteração de pH e nem a adição de surfactantes para aumentar o potencial zeta, pois este já se encontra com um valor relativamente alto.

A formação de dispersões coloidais estáveis são de interesse para a aplicação em filmes finos que podem ser utilizados nas células a combustíveis,

diminuindo a quantidade de reagentes utilizados, consequentemente reduzindo os custos e aumentando a eficiência da célula.

4.1.2 – Caracterização do pó de Cerato de bário dopado com gadolínio (BCGO)

4.1.2.1 - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O “puff” obtido através da síntese do precursor polimérico do BCGO (10, 20% Gd) com pré-calcinação em 300 °C por 2 horas foi submetido inicialmente à análise de TG-DTA, para a análise das transformações físicas ou químicas do material, com o objetivo de estudar seu comportamento, como mostrado na Figura 4.6.

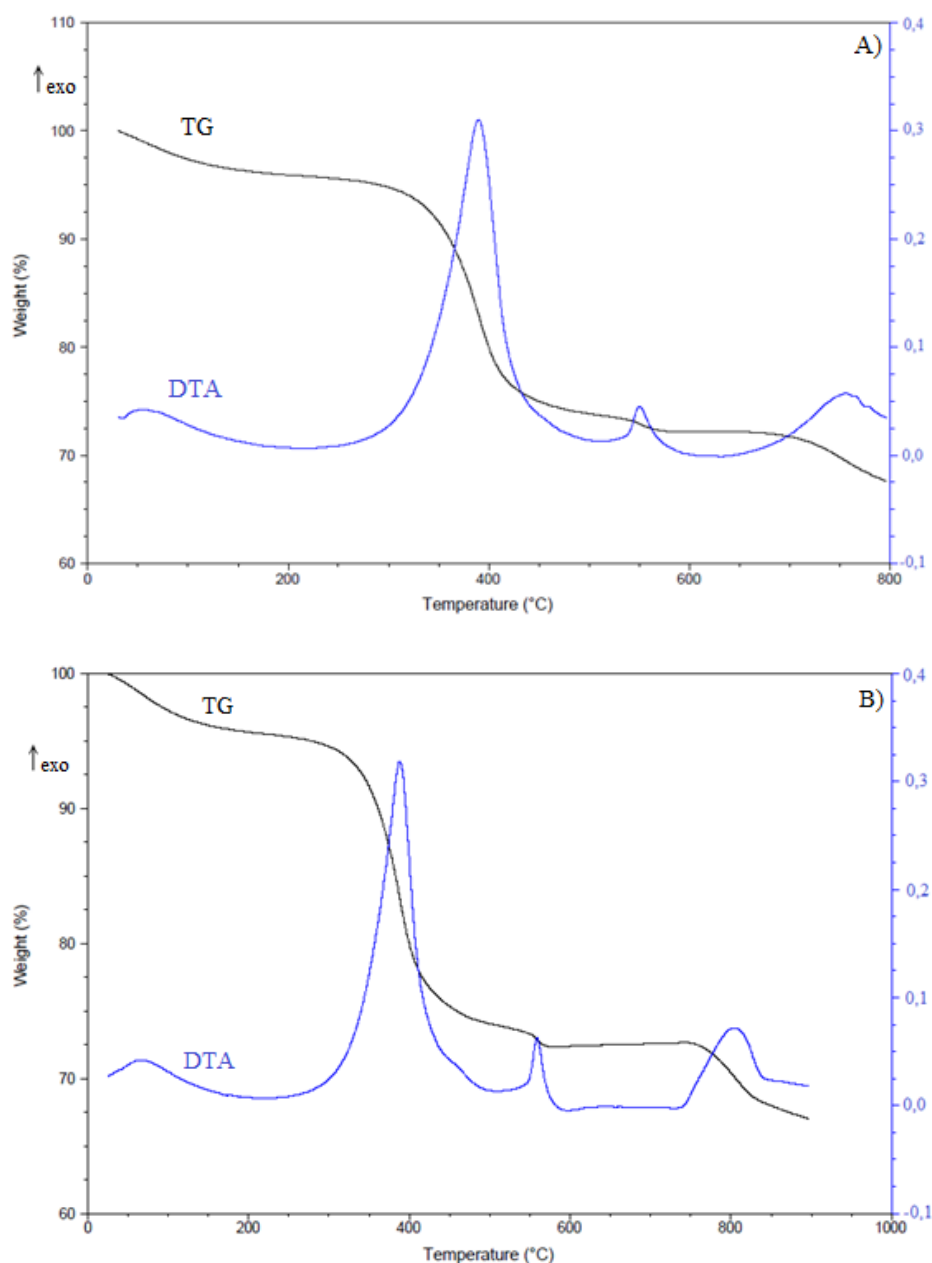


FIGURA 4.6 – Curva de TG-DTA para o BCGO com diferentes concentrações do dopante (10, 20 %) calcinado a 300 °C/2 horas. a) BCGO - 10% Gd; b) BCGO - 20% Gd.

Para ambas as composições observa-se um pico exotérmico próximo a 100 °C indicativo da eliminação de água presente no material. A faixa de temperatura de 350 a 450 °C representa à eliminação de matéria orgânica presente no “puff” originado pela síntese por precursor polimérico e formação de BaCO_3 e Gd_2O_3 e posterior formação do CeO_2 em 500 °C. O início da decomposição de BaCO_3 em BaO ocorre em aproximadamente 800 °C, com a presença de um pico exotérmico na curva de

TG-DTA (Muccillo, 2002a), (Peng, 2003). A formação da fase de interesse ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BCGO) ocorreu através da reação no estado sólido entre o óxido de bário, óxido de cério e óxido de gadolínio em temperatura próxima a $950\text{ }^\circ\text{C}$, como evidenciado na Figura 4.6b, esta temperatura de formação da fase do material é comprovada pela análise por Difração de Raios – X.

4.1.2.2- Difração de Raios – X

A identificação da fase cristalina do BCGO foi realizada através da caracterização por Difração de Raios – X. A Figura 4.7 mostra os difratogramas para o BCGO com diferentes concentrações do dopante gadolínio (10 e 20%) em temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, visualizando a formação da fase do BCGO na forma romboédrica do tipo perovskita, de acordo com a ficha cristalográfica 00-001-0803. Os índices de Miller estão representados para todos os picos no difratograma.

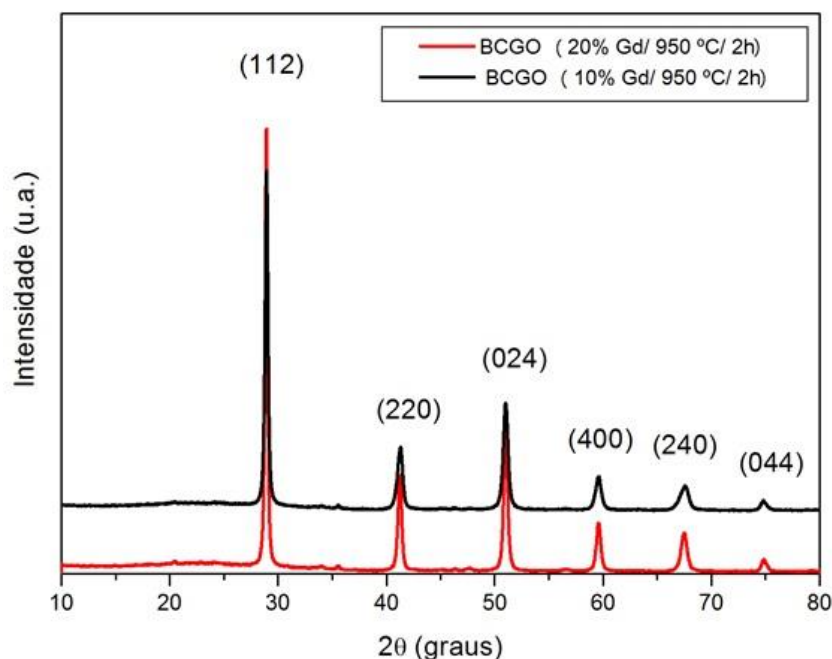


FIGURA 4.7 - Difratogramas do cerato de bário dopado com diferentes concentrações de gadolínio (10 e 20%), sintetizados pelo método do precursor polimérico.

Para o BCGO não foi observado a diminuição da temperatura de calcinação com o aumento da concentração de dopante para a formação da fase de interesse como evidenciado para o BZYO. Sendo assim, para a adição de 10 e 20% de

dopante gadolínio obteve-se a fase em temperatura de 950 °C por 2 horas, pois com temperaturas inferiores apareceram picos adicionais referentes ao BaCO₃. A Figura 4.8 apresenta o difratograma de amostras de BCGO (10% Gd) em diferentes temperaturas.

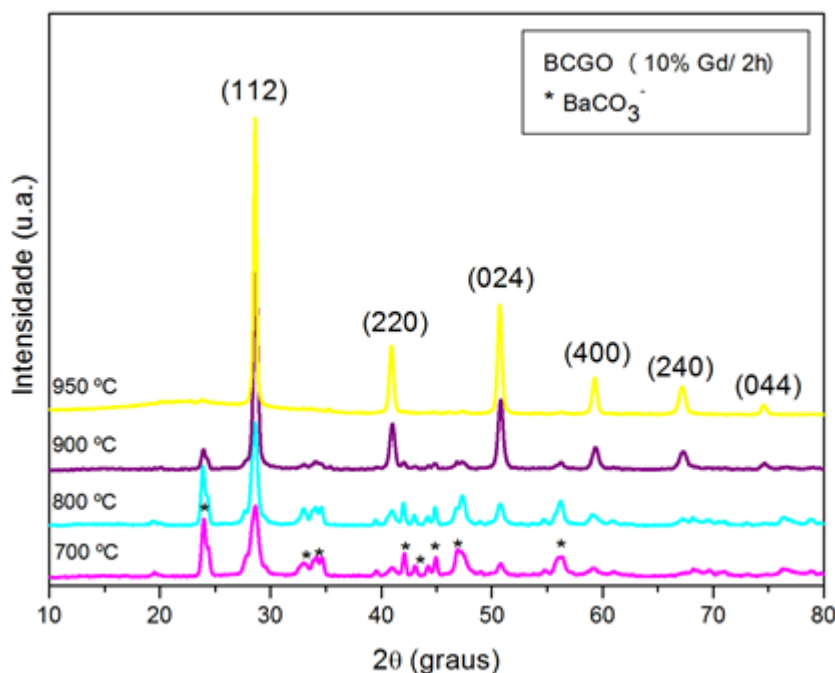


FIGURA 4.8 – Difratogramas de amostras de BCGO (10% Gd) com diferentes temperaturas de calcinação.

O tamanho médio dos cristалitos para o BCGO, obtidos em nanômetros, calculados pela equação de Scherrer, são mostrados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Tamanho médio dos cristалitos (nm) para o BCGO (10, 20% Gd).

Material	Tamanho Médio do Cristalito (nm)
BCGO - 10% Gd	38,18
BCGO - 20% Gd	30,48

Pela análise da Tabela 4.2, constatou-se que a adição do dopante altera o tamanho médio de cristalito, pois o cerato de bário dopado com a maior concentração de gadolínio (20%) apresentou o menor tamanho médio de cristalito (30,48 nm). Essa diminuição no tamanho dos cristалitos ocorre devido as tensões geradas entre os átomos pela substituição do cério pelo gadolínio, que possui maior tamanho, e sua entrada acarreta um acúmulo de tensões provocando distorções na rede cristalina, diminuindo o

tamanho médio de cristalito. Quanto mais nanométrico for o pó, mais facilmente ocorrerá a sinterização, facilitando a densificação.

4.1.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de Campo (MEV/FEG)

A caracterização das amostras de BCGO para a visualização da morfologia e comprovação da natureza nanométrica foi realizada por MEV/FEG. As micrografias são apresentadas na Figura 4.9.

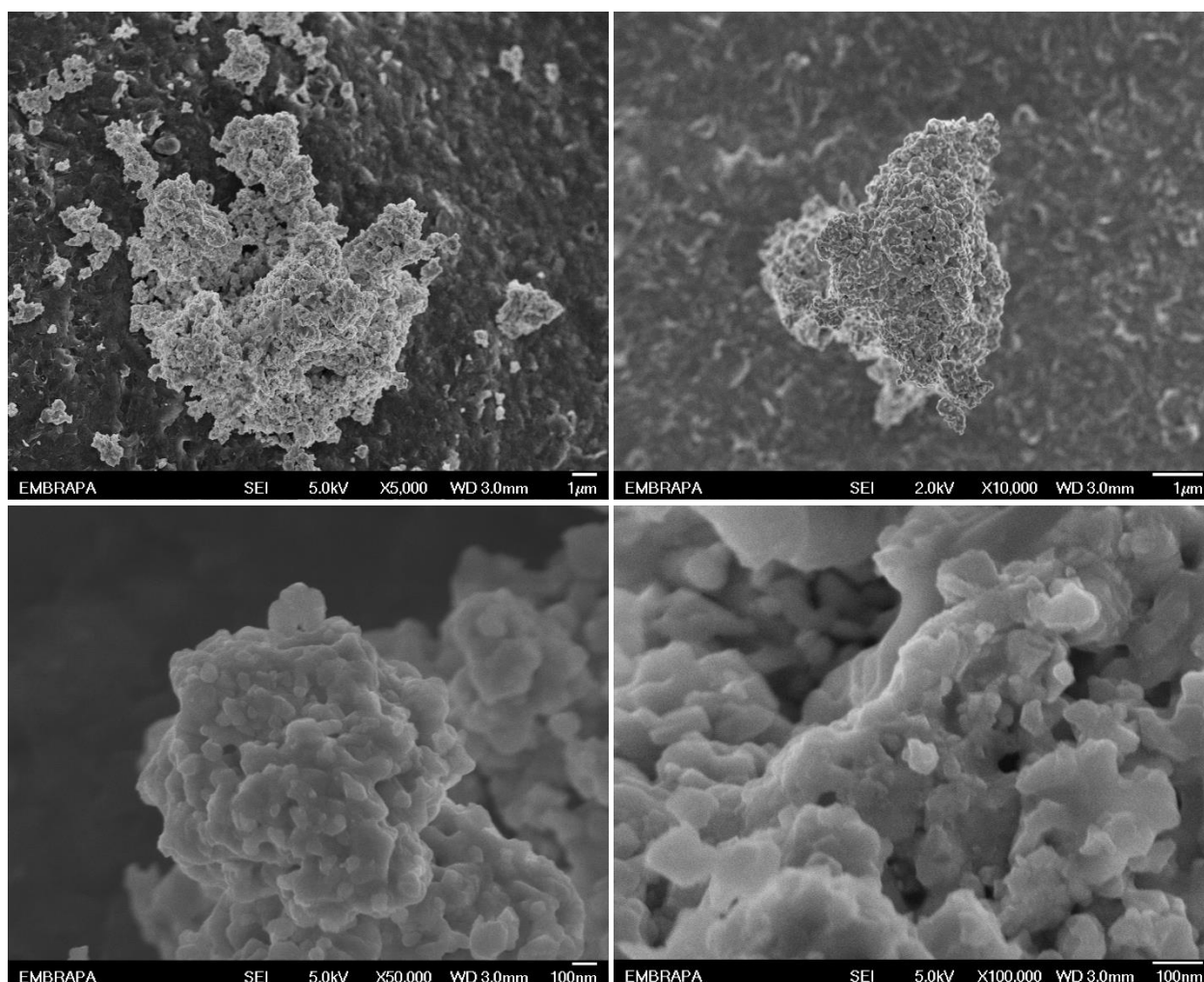


FIGURA 4.9 – Imagens de MEV/FEG das amostras de BCGO- 20% Gd, calcinadas a 950 °C por 2 horas.

Observa-se das micrografias obtidas para o BCGO – 20% Gd, com calcinação de 950 °C por 2 horas, que o material apresenta morfologia do tipo esférica e em escala nanométrica, com tamanho de aproximadamente 30 nm, como demonstrado

pelos cálculos com base na equação de Scherrer (Tabela 4.2). Nota-se a presença de aglomerados, característicos do tipo de síntese do material e também pela alta temperatura de síntese do pó (950 °C), próxima da temperatura de pré-sinterização do BCGO (comprovado posteriormente pela Análise Dilatométrica), acarretando no início da densificação das nanopartículas. Este fenômeno será satisfatório, pois para a aplicação do BCGO como eletrólito sólido é necessário primeiramente sinterizá-lo (KASICA, 2012).

4.1.2.4 - Potencial Zeta

A dispersão coloidal de BCGO foi analisada por potencial zeta, informando a carga superficial das partículas que influenciará na estabilidade das dispersões coloidais. A curva de potencial zeta é mostrada Figura 4.10.

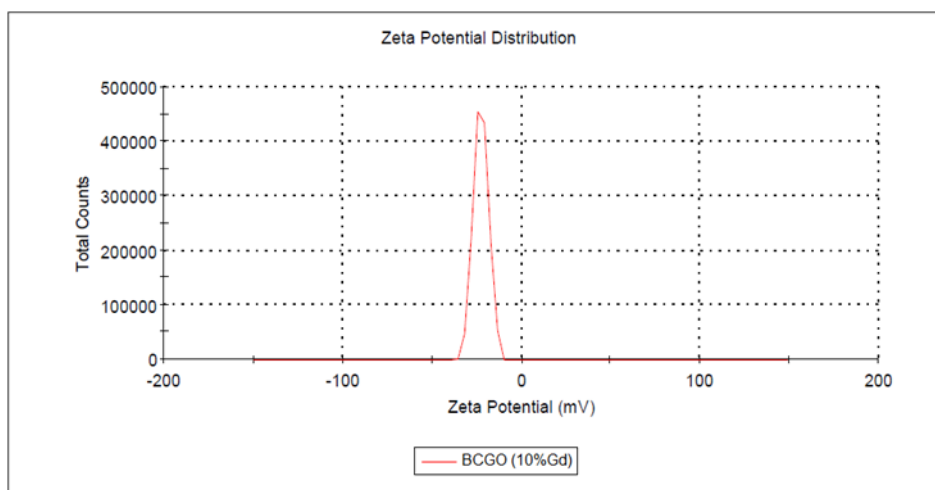


FIGURA 4.10 – Gráfico de Potencial Zeta para BCGO- 10% Gd em pH 7.

Nesta etapa, foi obtido um potencial zeta com uma carga elétrica negativa de $-22,8$ mV para a dispersão coloidal do BCGO (10% Gd) em pH 7, mostrando uma boa estabilidade para a formação das dispersões coloidais, sem a necessidade da alteração do pH e a adição de surfactantes, pois este já se encontra com um valor relativamente alto. A formação de dispersões coloidais é de interesse para a aplicação em filmes finos que podem ser utilizados nas células a combustíveis, levando a miniaturização da célula (JI, 2013).

4.2 – Sinterização do eletrólito sólido

Os pós obtidos pela síntese por precursor polimérico de BZYO e BCGO foram conformados através de um processo de prensagem obtendo as amostras à verde, na forma de pastilhas cilíndricas. Essas pastilhas foram sinterizadas com o propósito de se obter um compacto densificado, com a formação mínima de poros abertos, permitindo somente a passagem de prótons (íons), e impedindo a passagem do combustível pelo eletrólito sólido.

4.2.1 – Sinterização do zirconato de bário dopado com ítrio

4.2.1.1 - Análise Dilatométrica

Na dilatometria mede-se as variações dimensionais de uma amostra em função do tempo ou da temperatura a partir de uma dada programação. Com a elevação da temperatura irá ocorrer a retração linear do material à verde (conformado na forma de pastilha), acarretando em diminuições das dimensões da pastilha e na sinterização desta.

A Figura 4.11a apresenta a retração linear de uma pastilha de BZYO com 15% de dopante. Foram visualizadas na curva de dilatometria dois estágios de sinterização, sendo o primeiro na temperatura de sinterização (pré-sinterização) em aproximadamente 1050 °C, e o segundo acima de 1550 °C, observando nesta última temperatura maior retração do material.

As temperaturas de sinterização são melhor visualizadas no gráfico da 1ª derivada da curva de retração linear mostrada na Figura 4.11b. O ponto de inflexão não foi observado para o 2º estágio, pelo limite de temperatura do equipamento que é de 1600 °C. Na pré-sinterização irá ocorrer a densificação dos aglomerados presentes no material e no segundo estágio com temperatura maior, a sinterização das partículas não aglomeradas (GODINHO 2013), (TAO, 2007), (WANG, 2013).

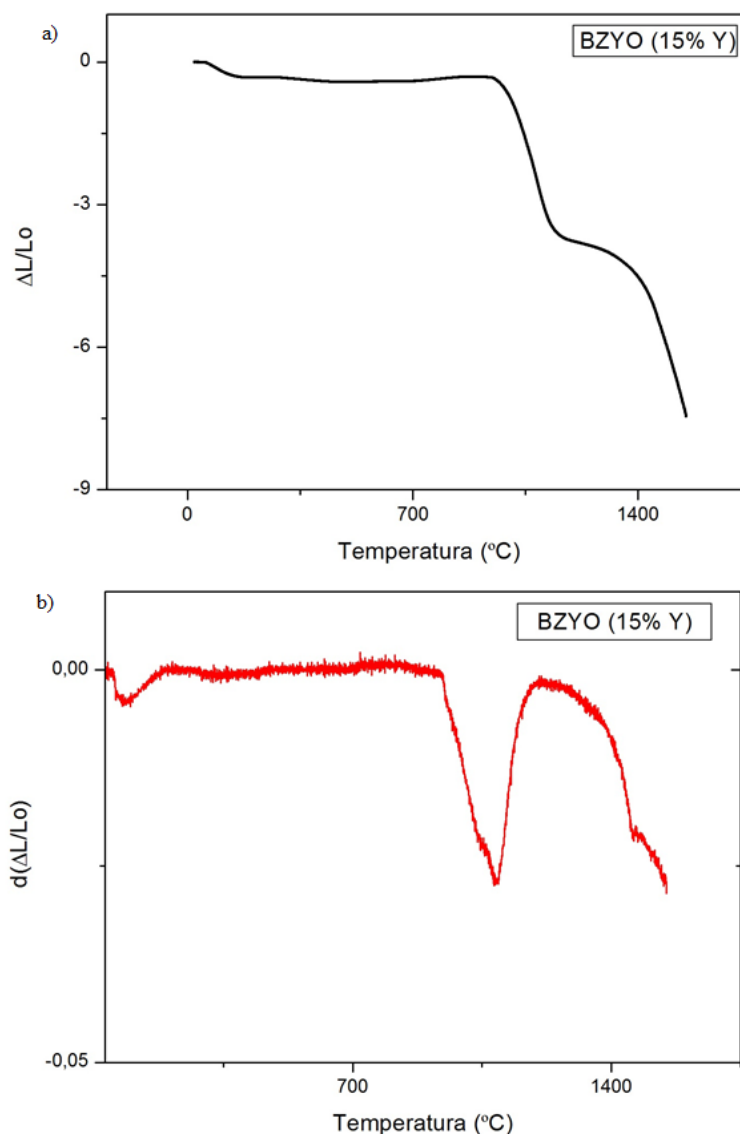


FIGURA 4.11 – Curva de dilatometria. a) retração ($\Delta L/L_0$) x Temperatura (°C) para BZYO – 15% Y; b) Primeira derivada da curva de sinterização ($d(\Delta L/L_0)$) x Temperatura (°C).

A temperatura de sinterização utilizada foi de 1600 °C (limite do equipamento) por um tempo de 4 horas, com taxa de 5 °C/min para a ocorrência da densificação e eliminação de poros residuais.

4.2.1.2 – Difração de Raios X

Na Figura 4.12a é visualizada a pastilha à verde do BZYO com uma coloração branca e na Figura 4.12b a pastilha sinterizada, em temperatura de 1600 °C

por 4 horas, apresentando característica uniforme em toda sua extensão com uma coloração bege.

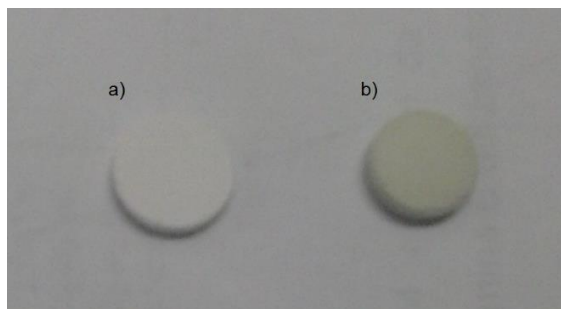


FIGURA 4.12 – Pastilhas de BZYO. a) Pastilha à verde; b) Pastilha sinterizada à 1600 °C por 4 horas.

A pastilha após a sinterização foi caracterizada por difração de raios X para a comprovação de que a fase cristalina se manteve a mesma após a densificação do material. O difratograma de ambos os lados da pastilha de BZYO com 20% de dopante é mostrada na Figura 4.13.

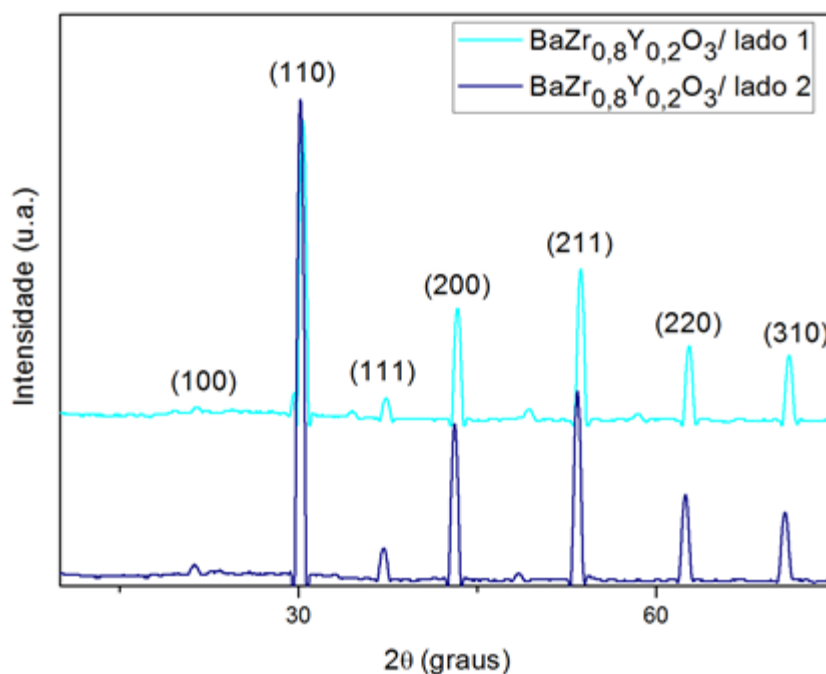


FIGURA 4.13 – Difratograma dos lados da pastilha sinterizada de BZYO com 20% de dopante ítrio.

Pela análise da Figura 4.13 percebe-se que a fase cristalina referente ao BZYO ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$) se manteve a mesma após a sinterização, com a fase cúbica do tipo perovskita, de acordo com a ficha cristalográfica 01-074-1299.

4.2.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de Campo (MEV/FEG)

O grau de densificação e a presença dos poros nas pastilhas de BZYO sinterizadas podem ser observados através da técnica MEV/FEG. Como discutido anteriormente, a natureza nanométrica do material está relacionada com a quantidade de defeitos (vacâncias) presentes na rede cristalina. A elevação do número de vacâncias facilita o transporte de massa, contribuindo para uma melhor densificação (JI, 2013), (HA, 2013).

Na Figura 4.14 visualiza-se a micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 8% de dopante ítria. Percebe-se a formação dos “pescoços”, porém é visualizada a presença de uma grande parcela de poros entre o material, sendo necessário uma maior quantidade de tempo durante o mecanismo de sinterização para a substituição da interface material/poro para interface material/material (LE, 2013).

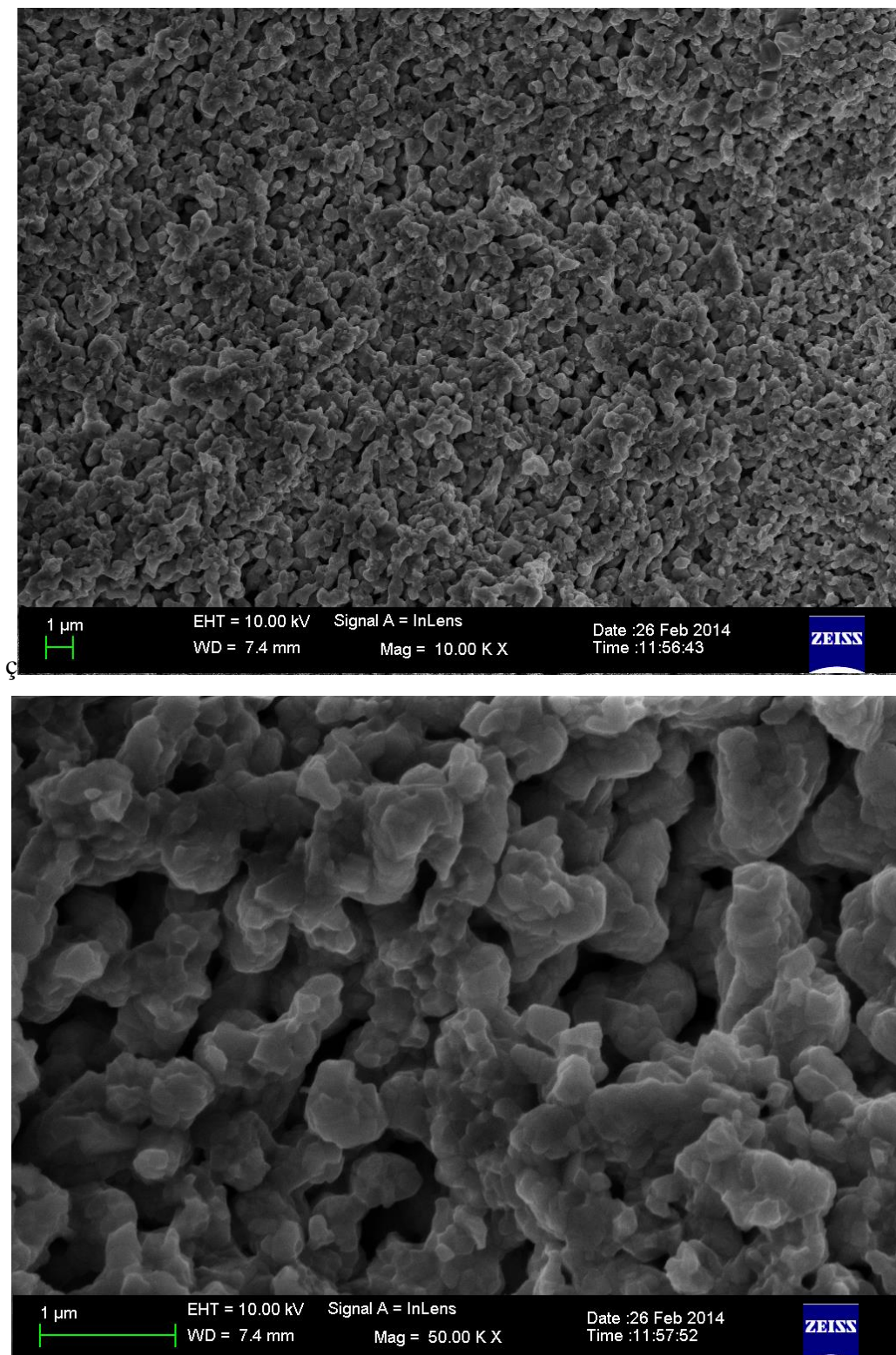


FIGURA 4.14 - Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 8% de dopante ítria.

O aumento na quantidade de dopante proporciona a criação de defeitos (vacâncias), o que irá melhorar o transporte de massa, acarretando em uma maior sinterização do material (JI, 2013).

A Figura 4.15 apresenta a micrografia para o BZYO com 15% de dopante, sendo visualizado uma diminuição na quantidade de poros, aumentando a densificação.

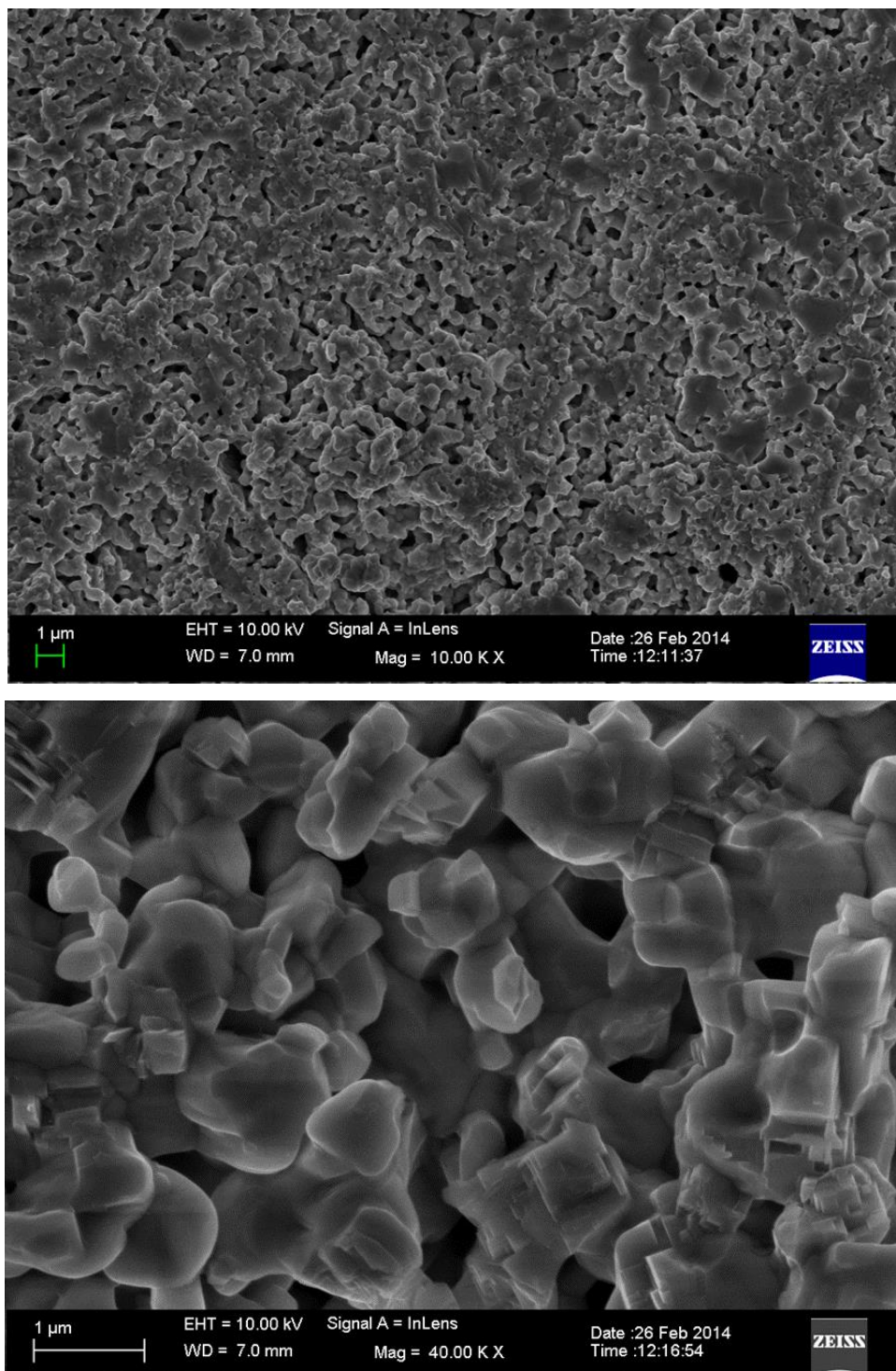


FIGURA 4.15 - Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 15% de dopante ítria.

Na Figura 4.16 referente à pastilha de BZYO com 20% de dopante é visualizado um significativo aumento na densificação da pastilha, com uma satisfatória diminuição na quantidade de poros presentes (IGUCHI, 2010b).

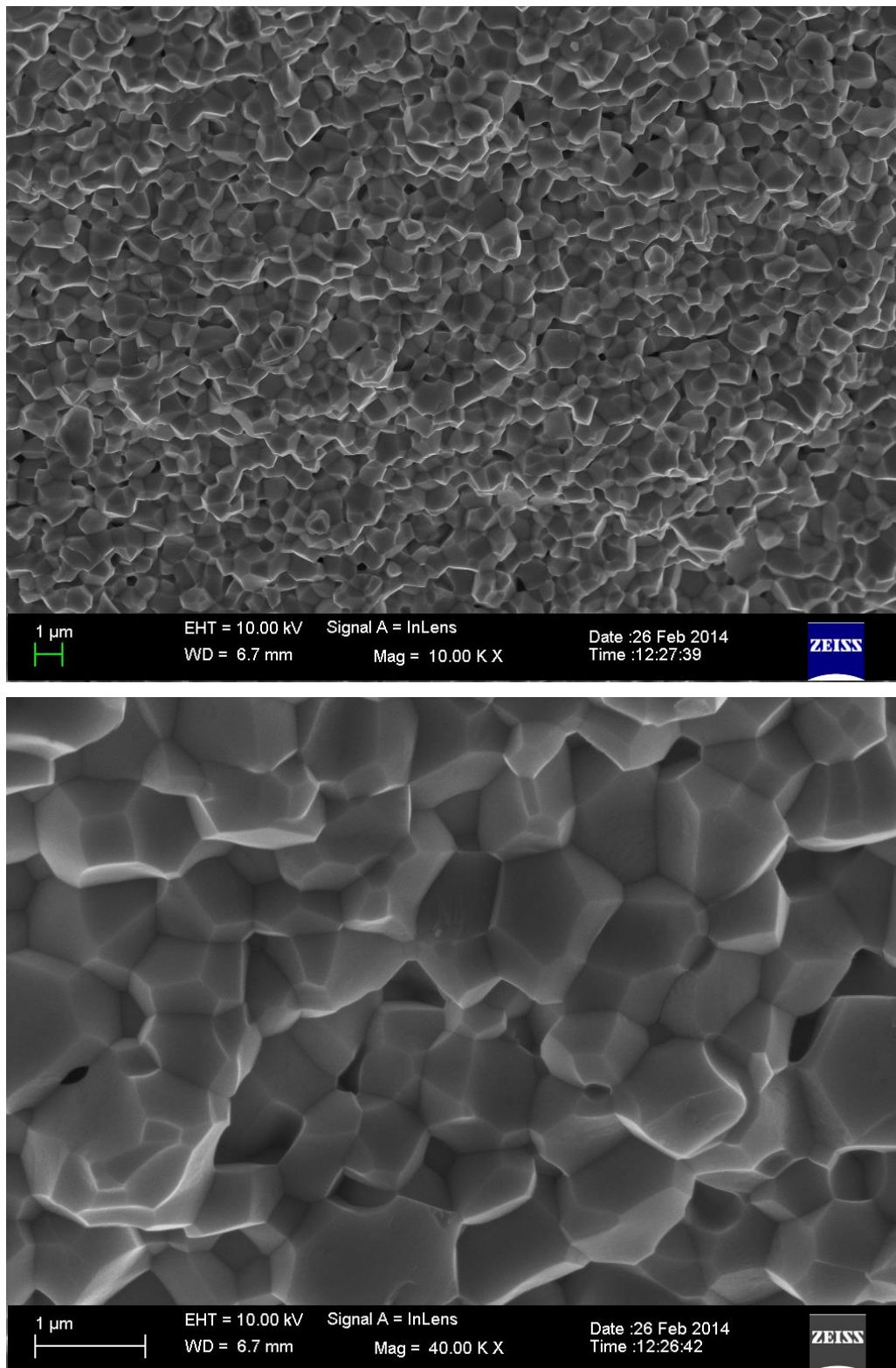


FIGURA 4.16 - Micrografia da pastilha sinterizada do BZYO com 20% de dopante ítria.

A adição da maior concentração de dopante, 20% de ítria, e elevação dos defeitos (vacâncias), com conseqüente diminuição do tamanho das partículas (15,17 nm – Tabela 4.1) acarreta a uma maior área superficial, que é a força motriz para a ocorrência da sinterização (HA, 2013), (IGUCHI, 2010b).

4.2.1.4 – Densidade das pastilhas

Uma das principais características de um eletrólito sólido presente em uma célula a combustível de óxido sólido é seu grau de densificação, ou seja, o eletrólito deve ser denso o suficiente para impedir a entrada de gases e permitir somente a entrada de prótons.

A medida da densidade para as pastilhas à verde foram realizadas através da densidade geométrica, como mostrado na Tabela 4.3, pois por Arquimedes seria necessário a imersão delas em água, podendo danificá-las.

Essas medidas foram realizadas com o auxílio de um paquímetro e somente foram possíveis por apresentar uma geometria bem definida (forma cilíndrica), sendo um sólido regular.

Quanto maior a densidade da pastilha à verde, maior será o número de contatos entre as nanopartículas, facilitando a sinterização por fase sólida.

Os dados da densidade geométrica foram comparados com dados de densidade teórica do zirconato de bário (6,21 g/cm³).

TABELA 4.3 – Medida da densidade geométrica para as pastilhas à verde do BZYO.

Composição	$\rho_{\text{geométrica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% ρ_{T}^*
BZYO – 8% Y	3,52	56,7
BZYO – 15% Y	3,76	60,5
BZYO – 20% Y	4,24	68,3

*Densidade Teórica: 6,21 g/cm³.

A Tabela 4.4 mostra os valores de densidade geométrica e densidade determinada pelo método de Arquimedes para as pastilhas de BZYO sinterizadas em temperatura de 1600 °C por 4 horas.

TABELA 4.4 – Densidade das pastilhas de BZYO sinterizadas a 1600 °C por quatro horas.

Composição	$\rho_{\text{geométrica}}$ (g/cm³)	% ρ_{T}^*	$\rho_{\text{Arquimedes}}$ (g/cm³)	% ρ_{T}^*
BZYO – 8% Y	4,22	68,0	3,53	56,8
BZYO – 15% Y	4,49	72,3	3,66	58,9
BZYO – 20% Y	5,37	86,5	4,58	73,8

O aumento na concentração do dopante (BZYO – 20%) diminui o tamanho das partículas, aumentando a área superficial e a sinterização do compacto. Dessa forma, as pastilhas de BZYO com 20% de ítria apresentaram um maior grau de densificação (73,8%), entretanto esse valor não foi superior à 95%, densidade necessária para impedir a passagem de gás. Um valor satisfatório de densidade não foi alcançado devido ao limite de temperatura do forno (1600 °C). Uma maior sinterização poderia ser obtida com tempos maiores em relação ao realizado, porém tecnicamente não seria satisfatório.

O cálculo da densidade geométrica não desconta os poros no interior do compacto, com isso seu valor é maior em relação a densidade de Arquimedes. No entanto, por Arquimedes esses poros são considerados, sendo esta técnica mais confiável.

4.2.2 – Sinterização do cerato de bário dopado com gadolínio

4.2.2.1 - Análise Dilatométrica

A temperatura de pré-sinterização e sinterização para as pastilhas de BCGO são obtidas através da medida de dilatometria, apresentada na Figura 4.17a. A elevação da temperatura acarretará na retração linear da pastilha à verde, ocorrendo a densificação do material, que é de interesse para a aplicação deste como eletrólito sólido, permitindo a passagem somente de íons (MUCCILLO, 2012).

O primeiro estágio de sinterização (pré-sinterização) ocorre em aproximadamente 1190 °C, com a sinterização dos aglomerados presentes, sendo estes comuns por conta do tipo de síntese utilizada (precursor polimérico). O segundo estágio de sinterização foi observado em aproximadamente 1390 °C, referente à temperatura de

maior retração, porém a sinterização foi realizada em 1550 °C por 4 horas. As temperaturas de sinterização dos dois estágios são melhores visualizadas no gráfico da 1ª derivada da curva de retração linear apresentada na Figura 4.17b.

Foram aplicadas nas amostras à verde dois tipos de rotinas diferentes: uma à 1600 °C por um tempo de 4 horas, com taxa de 5 °C/min, e uma outra com o primeiro patamar de temperatura em 1150 °C por 2 horas e em seguida 1550 °C por 4 horas com taxa de 5 °C/min, com a finalidade de ocorrência da densificação e eliminação de poros residuais.

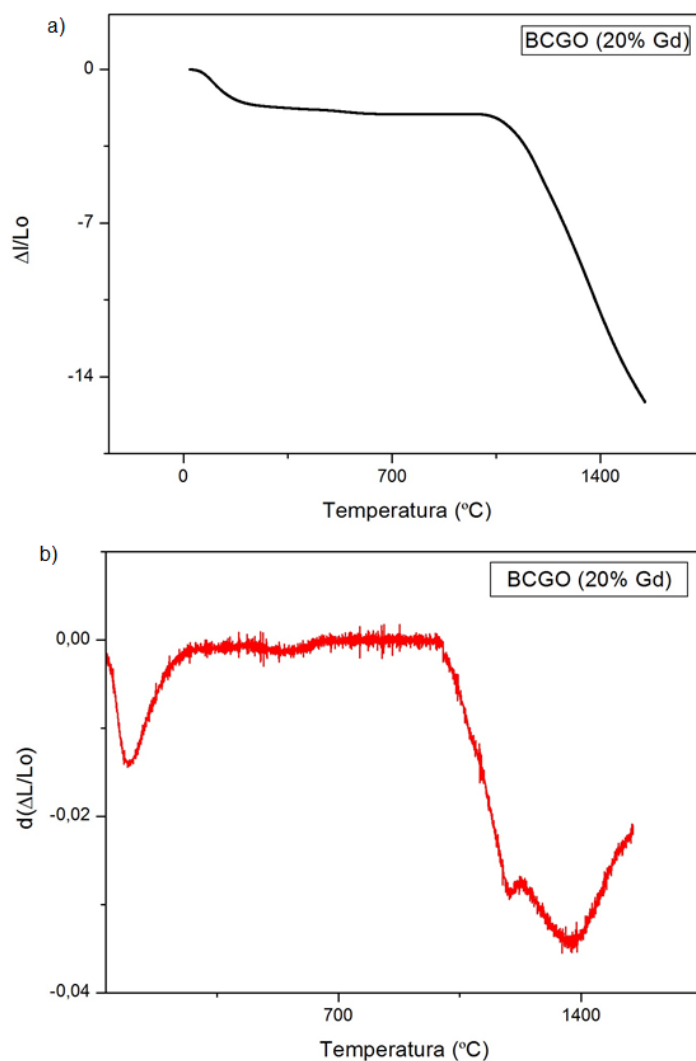


FIGURA 4.17 - Curva de dilatometria. a) retração ($\Delta L/L_0$) x Temperatura (°C) para BCGO – 20% Gd; b) Primeira derivada da curva de sinterização ($d(\Delta L/L_0)$) x Temperatura (°C).

Para o BCGO, Figura 4.17b, foi possível verificar a temperatura de sinterização com clareza pois esse sistema possui uma temperatura de sinterização inferior ao do BZYO, estando dentro do limite do dilatômetro e próxima as da literatura (MUCCILLO, 2012b), (WANG, 2013).

4.2.2.2 – Difração de Raios X

Verificou-se após a sinterização do BCGO, com temperatura de 1600 °C por 4 horas, duas fases distintas na pastilha sinterizada, a maior parcela com coloração mais escura e somente a parte inferior, a que entrou em contato com o cadinho, com coloração mais clara.

Pela análise por difração de raios X, apresentada na Figura 4.18, foi obtida a fase do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ no lado superior da pastilha e no inferior obteve-se a fase do óxido de cério (ficha cristalográfica JCPDS 34-0394), CeO_2 , sendo esta a parte mais clara, constatando-se que durante a sinterização ocorreu uma reação de difusão do bário presente na parte inferior da pastilha para o cadinho de alumina devido ao contato (IGUCHI, 2007).

Com este fenômeno parte da pastilha deixa de ser um eletrólito sólido condutor de prótons, característico do material a base de cerato de bário, e passa a ser constituída por um eletrólito sólido condutor de íons óxidos O^{2-} , proveniente do óxido de cério (LIU, 2011), essa junção acarreta à perda da eficiência do eletrólito.

A presença de um “ombro” na região de 25 graus do difratograma ocorreu em função da incidência do feixe de raios X no porta amostra da pastilha, de vidro à base de sílica (material amorfo), em razão do porta amostra não ter um tamanho adequado para a pastilha, alterando o resultado do difratograma nessa região.

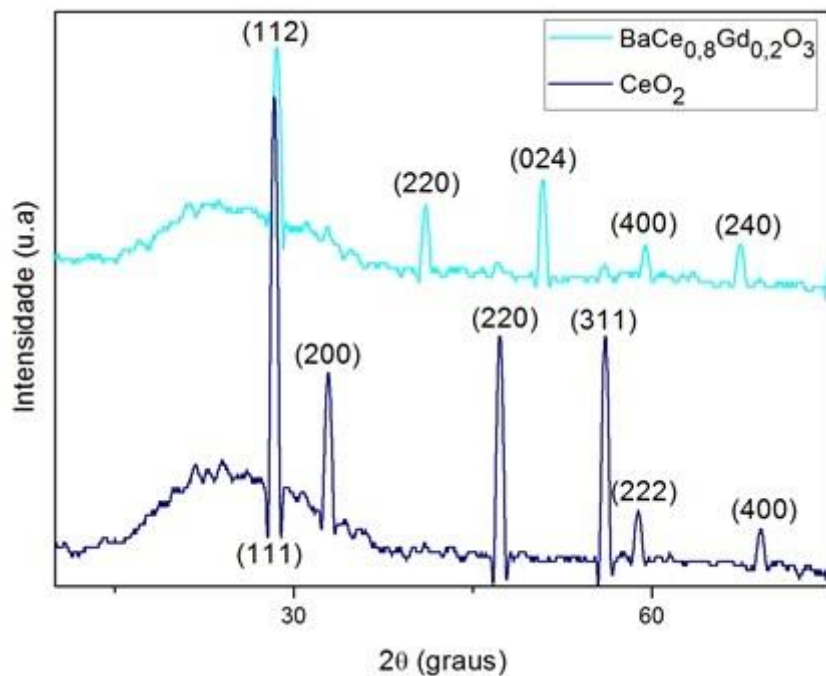


FIGURA 4.18 - Difratoograma dos dois lados da pastilha sinterizada de BCGO com 20% de dopante gadolínio, com um lado característico do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ e o outro do CeO_2 .

Uma alternativa encontrada para evitar a formação do óxido de cério no eletrólito de BCGO foi colocar abaixo da pastilha o mesmo material desta (cama com pó), separando esta do cadinho. Desta maneira foi o bário presente no pó que reagiu com o cadinho e não mais a pastilha, obtendo-a com a fase desejada, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, formando o eletrólito sólido condutor protônico após a sinterização em temperatura de 1150 °C por 2 horas e em seguida 1550 °C por 4 horas, respeitando a temperatura de sinterização e pré-sinterização, como ilustrado na Figura 4.19.



FIGURA 4.19 – Pastilhas de BCGO sinterizadas com a cama de pó e com somente a fase $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ presente.

4.2.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura de efeito de Campo (MEV/FEG)

As pastilhas de BCGO sinterizadas foram analisadas por MEV/FEG, com a finalidade de visualizar a densificação destas com a presença de duas fases diferentes (cerato de bário e óxido de cério) e com concentrações diferentes do dopante gadolínio (10, 20%).

A Figura 4.20 apresenta a micrografia do compacto BCGO com 10% de dopante com duas fases distintas, visualizando duas morfologias diferentes. A região com maior densificação corresponde ao $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$, sendo esta região condutora de prótons, visualizada com maior aproximação na Figura 4.21. Entretanto, a região com menor densificação corresponde ao CeO_2 , referente a parte condutora de íons óxidos.

Essa menor densificação na parte inferior é devido a perda de bário para o cadinho. Com a formação do óxido de cério, este material tem temperatura diferente de sinterização em comparação com o do BCGO e assim é explicado a diferença de densidade entre os materiais.

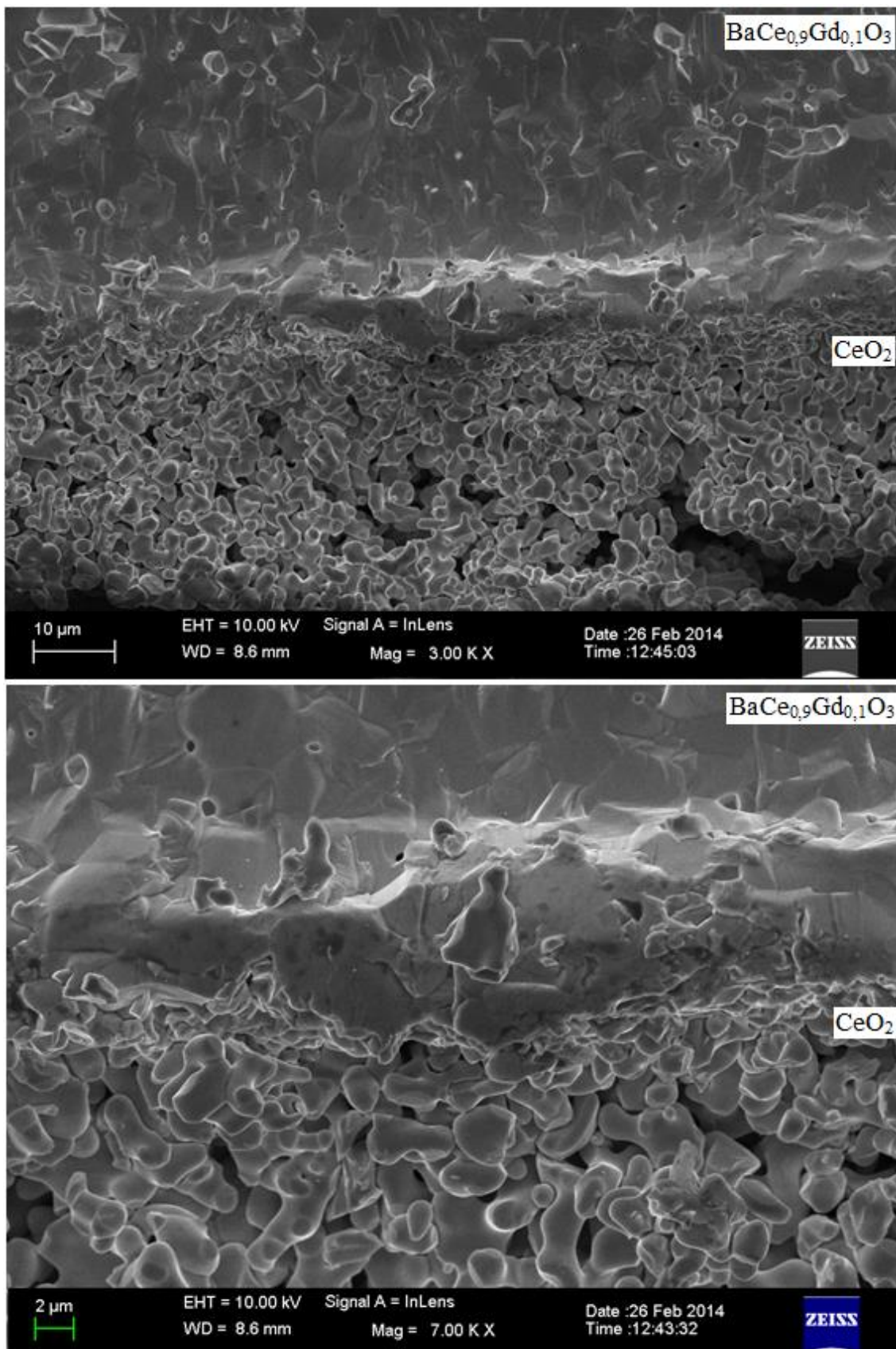


FIGURA 4.20 - Micrografia do compacto BCGO com 10% de dopante com duas fases distintas ($\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ e CeO_2).

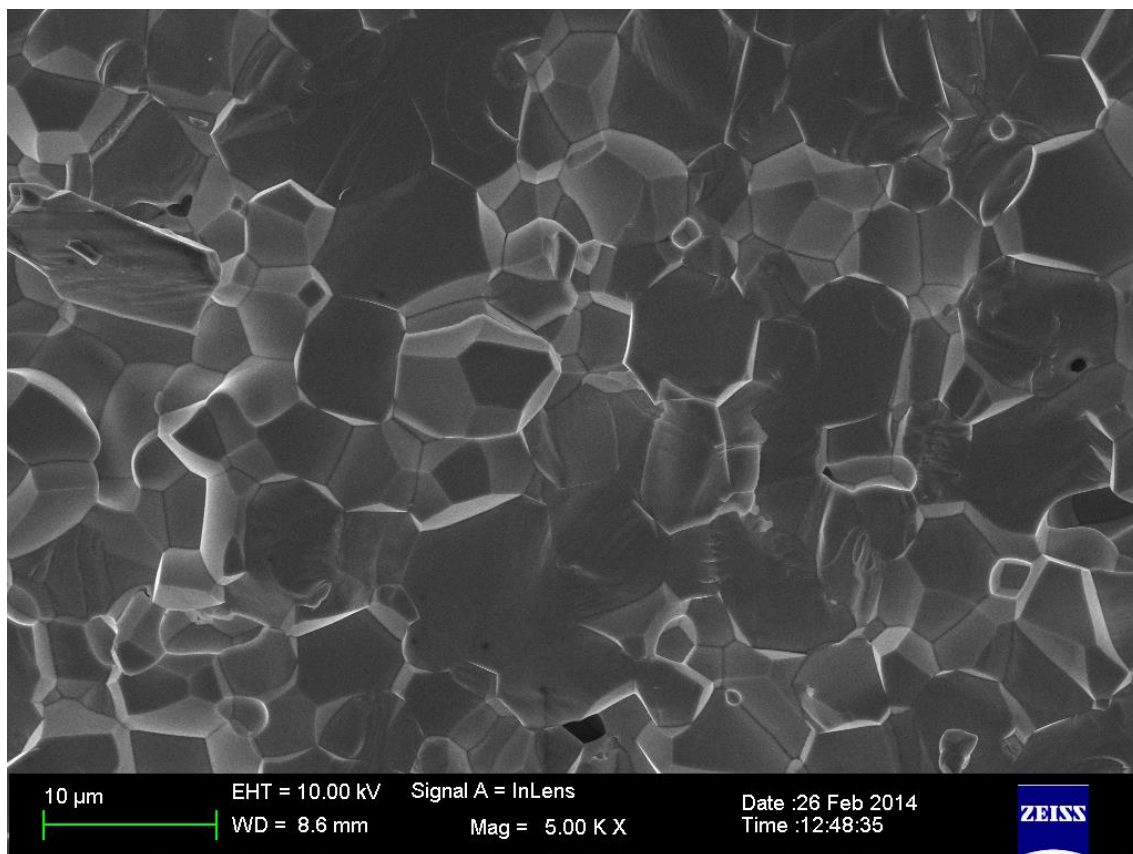


FIGURA 4.21 – Micrografia da região de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$ presente na pastilha com duas fases.

Nota-se na Figura 4.22 que da mesma forma são observadas duas morfologias diferentes para a pastilha de BCGO com 20% de dopante gadolínio com duas fases diferentes presentes ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ e CeO_2), porém nesta a fase do BCGO encontra-se com uma densificação superior quando comparado à pastilha com BCGO-10% Gd, como mostrado na FIGURA 4.23.

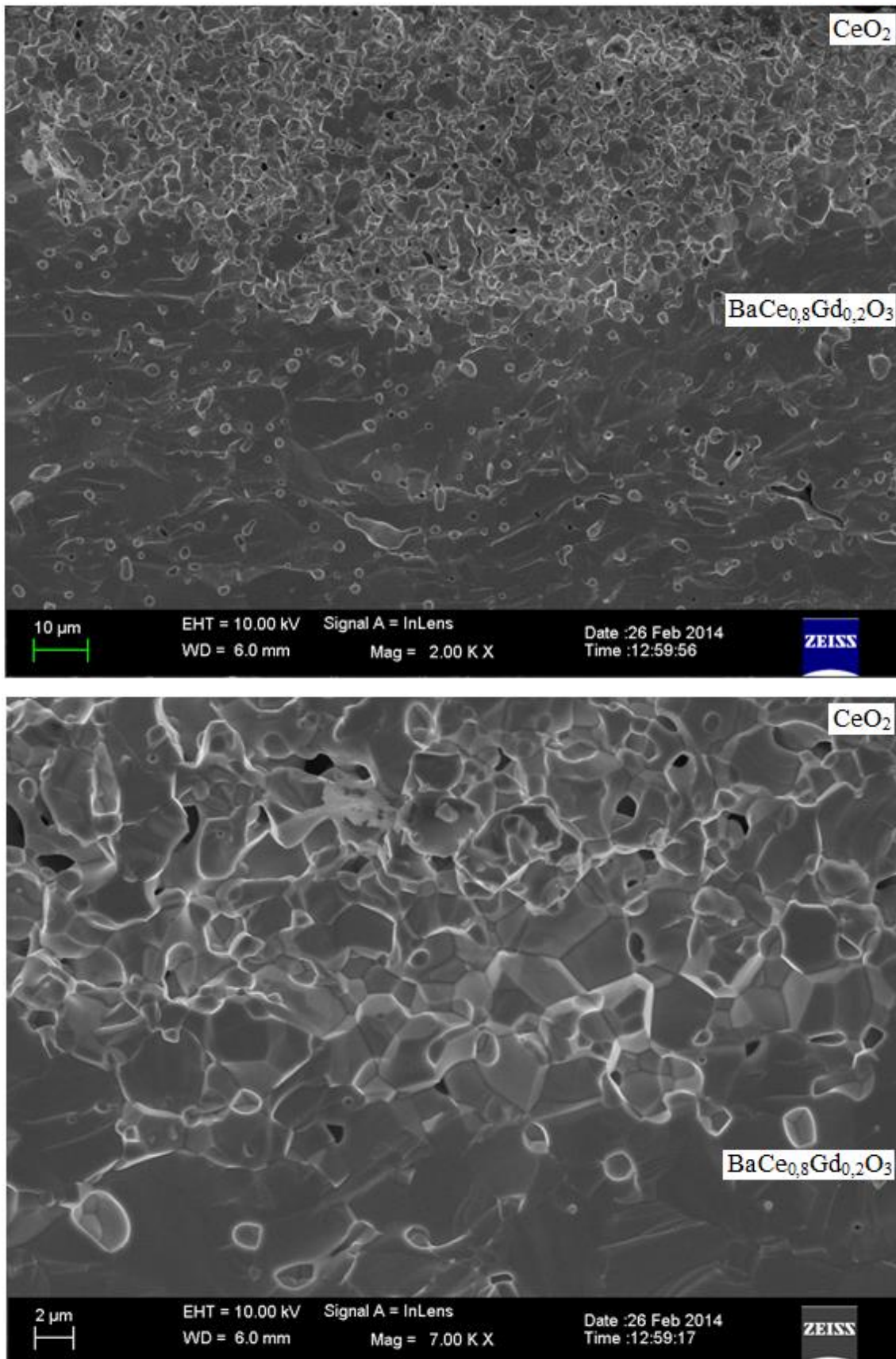


FIGURA 4.22 - Micrografia do compacto BCGO com 20% de dopante com duas fases distintas ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$ e CeO_2).

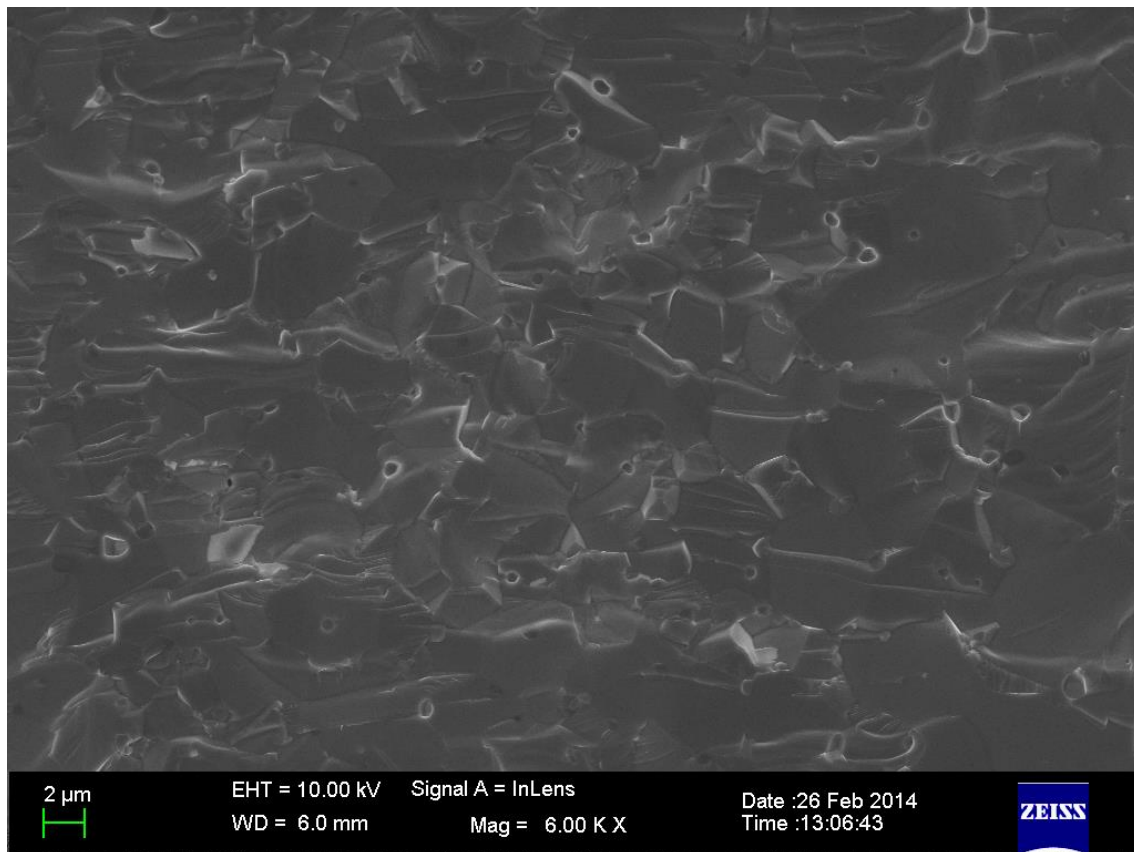


FIGURA 4.23 - Micrografia da região de BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O₃ presente na pastilha de duas fases.

A Figura 4.24 apresenta a micrografia da pastilha de BCGO com 10% de dopante com somente uma fase presente (BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O₃), obtida após a sinterização desta com o material na forma de pó abaixo da pastilha, a qual apresenta uma densificação satisfatória, com a presença apenas de poros superficiais. Com o aumento da concentração do dopante gadolínio (BCGO - 20%) diminui a presença desses poros, pois melhora o transporte de massa com a criação de defeitos (vacâncias) mais presentes em partículas mais nanométricas (30,48 nm - Tabela 4.2) (HA, 2013), (IGUCHI, 2010b). A comparação entre o BCGO com 10 e 20% de dopante é apresentada na Figura 4.25.

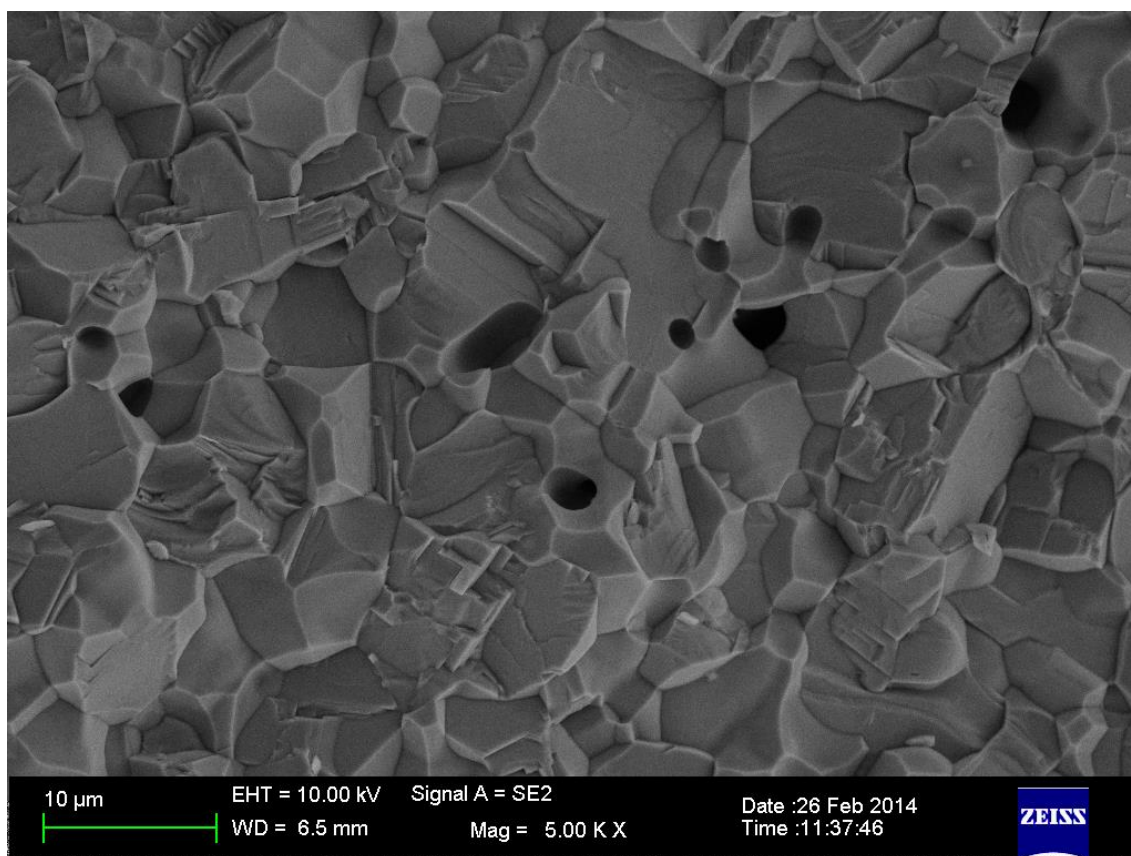
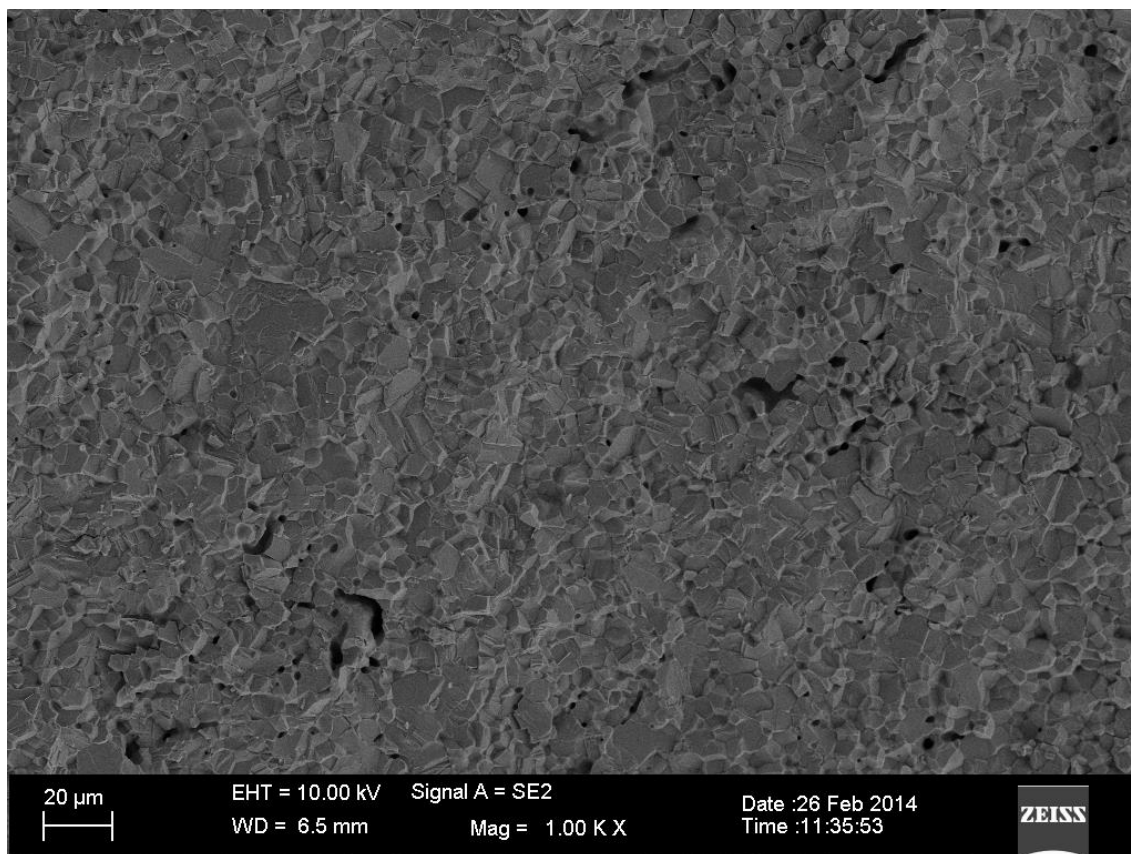


FIGURA 4.24 - Micrografias da pastilha de BCGO com 10% de dopante com somente uma fase presente ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$).

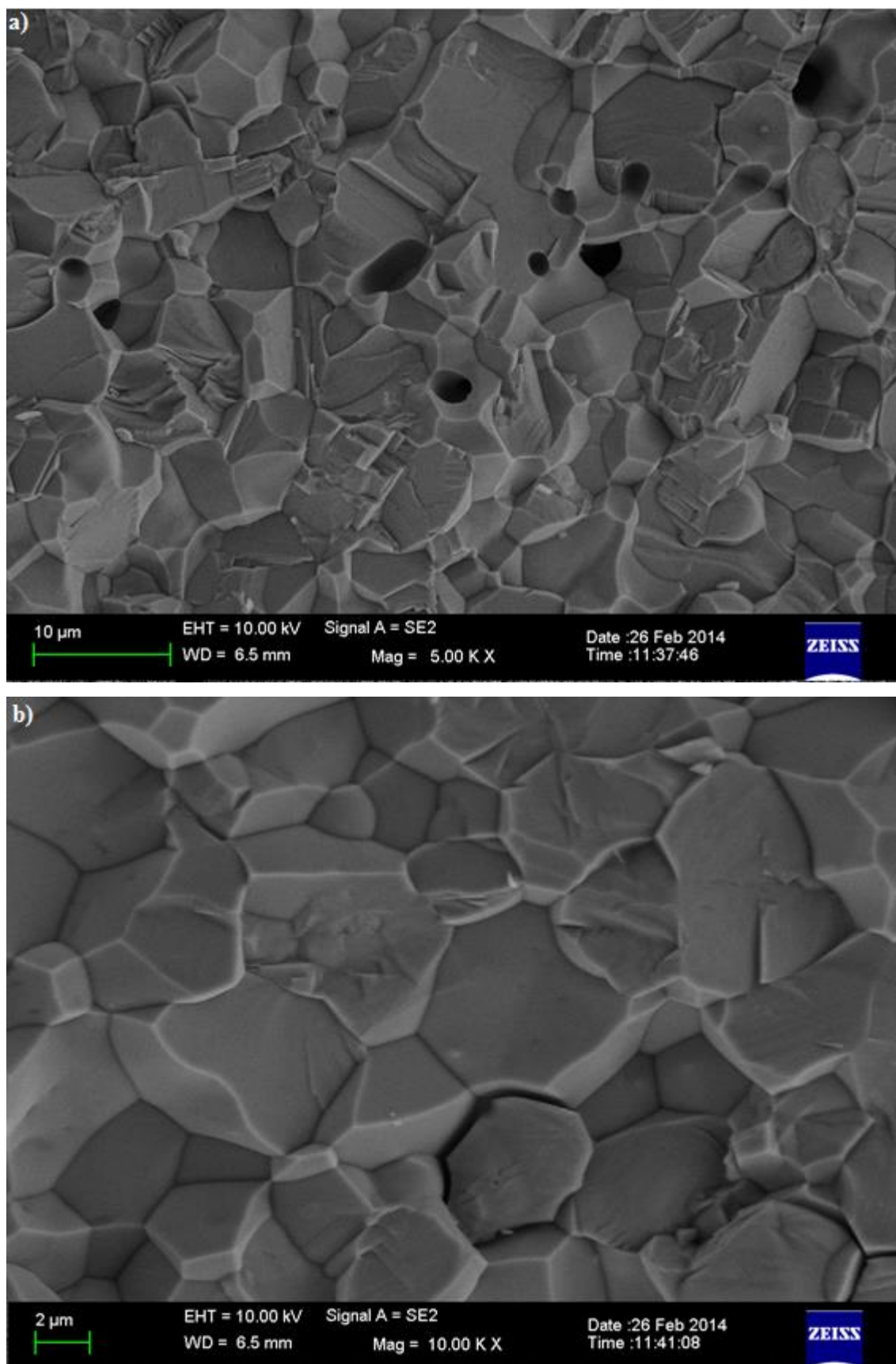


FIGURA 4.25 - Micrografias do BCGO. a) BCGO com 10% de dopante ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$); b) BCGO com 20% de dopante ($\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_3$).

4.2.2.4 – Densidade das Pastilhas de BCGO

A densidade geométrica das pastilhas à verde de BCGO são apresentadas na Tabela 4.5. Os dados da densidade geométrica foram comparadas com dados de densidade teórica do cerato de bário ($6,386 \text{ g/cm}^3$).

TABELA 4.5– Medida da densidade geométrica para as pastilhas à verde do BCGO.

Composição	$\rho_{\text{geométrica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% ρT^*
BCGO – 10% Gd	3,47	54,3
BCGO – 20% Gd	4,25	66,6

*Densidade Teórica: $6,386 \text{ g/cm}^3$.

Os valores de densidade geométrica e densidade de Arquimedes (densidade aparente) para as pastilhas de BCGO com apenas uma fase presente, sinterizadas em temperatura de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas são apresentadas na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Densidade das pastilhas de BCGO sinterizadas a 1150 e $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 e 4 horas, respectivamente.

Composição	$\rho_{\text{geométrica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% ρT^*	$\rho_{\text{Arquimedes}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% ρT^*
BCGO – 10% Gd	5,56	87,1	5,84	91,5
BCGO – 20% Gd	5,81	91,0	6,07	95,1

Com a maior concentração do dopante (BCGO – 20%) foram obtidas partículas com tamanho menor ($30,48 \text{ nm}$ – Tabela 4.2), levando a uma maior sinterização das pastilhas com 20% de gadolínio.

Os compactos à base de BCGO densificaram cerca de 21,3% a mais que as pastilhas de BZYO, com uma sinterização de 95,1% para o BCGO com 20% de dopante, confirmando os resultados visualizados na micrografia por MEV/FEG (Figura 4.24). De acordo com Kasica (2012), eletrólitos com valores acima de 95% de densificação não apresentam poros que permitem a passagem de gás. Sendo assim o BCGO com 20% de gadolínio atende a um dos requisitos para ser utilizado como

eletrólito nas células a combustível de óxido sólido. Outro requisito importante é a condutividade do eletrólito sólido que é caracterizada por medidas elétricas.

5- CONCLUSÃO

5 – CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos nesta pesquisa pode-se concluir que: o método do precursor polimérico foi importante para a obtenção da fase cristalina do zirconato de bário com 8, 10 e 20% de dopante ítria e do cerato de bário com 10 e 20% de gadolínio. Houve a formação da fase de interesse destes materiais com temperatura e tempo de síntese inferior que os artigos relatados na literatura, que apresentam calcinação acima de 1000 °C (WANG, 2013), (MUCCILO, 2012), (KASICA, 2012), (PARK, 2012), (IMASHUKU, 2010). Para o BZYO a temperatura de calcinação foi de 900 °C por 2 horas, entretanto com a maior concentração de dopante (20%) ocorreu a formação da fase com temperatura inferior (800 °C/2h). Para o BCGO a temperatura de síntese se manteve a mesma para ambas as composições, 950 °C por 2 horas.

A adição de uma maior concentração de dopante (20%) em ambos os materiais promoveu a diminuição no tamanho das partículas, 15,17 nm e 30,48 nm para o BZYO e BCGO, respectivamente, o que facilita o processo de sinterização das pastilhas. O BCGO apresentou satisfatória densificação (95,1%) em relação a densidade teórica com temperatura de 1550 °C por 4 horas, podendo ser utilizado como eletrólito sólido. Para as pastilhas do BZYO a densificação não foi satisfatória, pois não foram alcançadas densidades acima de 95%.

A natureza nanométrica do BZYO e BCGO contribuiu para uma satisfatória estabilidade das dispersões coloidais, o que viabiliza sua posterior aplicação em filmes finos, que são importantes para a miniaturização das células a combustíveis.

6- TRABALHOS FUTUROS

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização da condutividade protônica do zirconato de bário dopado com ítria ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BZYO) e do cerato de bário dopado com gadolínio ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ / BCGO).
- Testes dos colóides obtidos no trabalho na aplicação de filmes finos que são de interesse para as células a combustíveis.
- Síntese e sinterização dos compostos a base de zirconato de bário e cerato de bário, utilizando outros dopantes.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. “Química e tecnologia das terras raras.” Rio de Janeiro: CETEM/ CNPq (Série Tecnologia Mineral, 66), 1994. 212p.

ANDRADE, T.F. “Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades de zirconato de bário dopado com ítrio.” São Paulo. Programa de Pós-graduação em Ciências - USP, 2011. Dissertação de Mestrado, 52p.

CALLISTER, W.D. “Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução.” 7ª ed. São Paulo: LTC Editora, 2008. 750p.

COSTA, A. C. F. M. et al. “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini.” Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3,14-19, 2007.

FIGUEIREDO, A.T. “Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃:Sm.” São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciências – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 110p.

FLÓRIO, D.Z. et al. “Materiais cerâmicos para células a combustível.” Cerâmica. 50, 275-290, 2004.

FRANCO, E.G; LINARDI, M. “Catalysts for fuel cell: Production and characterization.” Rev. ciênc. exatas, Taubaté, v. 11, n. 1, p. 89-95, 2005.

GODINHO M.J. et al. “High-density nanoparticle ceramic bodies: A study of heating rate sinterization of Gadolinium-doped Ceria.” J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2013.

GONÇALVES, R.F.”Obtenção de nanocompósitos de zirconia (ZrO₂) encapsulada com alumina (Al₂O₃).” São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 143p.

GUSSO, C.”Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}”. Curitiba. Programa de Pós- Graduação em Engenharia - Universidade Federal do Paraná, 2008. Tese de Mestrado, 105p.

HA, S. et al. “Low temperature solid oxide fuel cells with proton-conducting Y:BaZrO₃ electrolyte on porous anodic aluminum oxide substrate.” Thin Solid Films. 544, 125–128, 2013.

IGUCHI, F. et al. “Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO₃

($x=0.05, 0.10, 0.15$) ceramics”. *Solid State Ionics*. 178, 691–695, 2007a.

IGUCHI, F.; SATA, N.; YUGAMI, H. “Proton transport properties at the grain boundary of barium zirconate based proton conductors for intermediate temperature operating SOFC.” *Journal of Materials Chemistry*. J. 20, 6265–6270, 2010b.

IMASHUKU, S. et al. “Effect of isovalent cation substitution on conductivity and microstructure of sintered yttrium-doped barium zirconate” *Journal of Alloys and Compounds*. 490, 672–676, 2010.

JAFELICCI, M.J.; VARANDA, L.C. “O mundo dos Coloides”. *Química Nova na escola*. 9, 1999.

JI, S. et al. “Performance enhancement of thin-film ceramic electrolyte fuel cell using bi-layered yttrium-doped barium zirconate.” *Thin Solid Films*. 539, 117–121, 2013.

JURAITIS, K.R. et al. “Método de análise térmica diferencial através da técnica de fluxo de calor conhecido.” *Semina*, 10(4), 266-271, 1989.

KASICA, K.G. et al. “Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate”. *Solid State Ionics*. 225, 245–249, 2012.

KREUER, K.D. et al “Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications.” *Solid State Ionics*. 145: 295–306, 2001.

LEAL, S.H.B.S. “Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico.” São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciências – UFSCar, 2006. Tese de Doutorado, 176p.

LE, S. et al. “Sintering and electrochemical performance of Y_2O_3 -doped barium zirconate with Bi_2O_3 as sintering aids.” *Journal of Power Sources*. 232, 219-223, 2013.

LEE, J. D.; “Química Inorgânica não tão Concisa”; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.

LI, J. et al. “Chemical stability of Y-doped $Ba(Ce,Zr)O_3$ perovskites in H_2S -containing H_2 ” *Electrochimica Acta*. 53, 3701–3707, 2008.

LIU, M. et al. “Rational SOFC material design: new advances and tools.” *Materials today*. 14, 11, 2011.

MARTINS, T.S., ISOLANI, P.C. “Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas”. *Quim. Nova*, 28, 1, 111-117, 2005.

- MUCCILLO, E.N.S.; SOUZA, E.C.C.; MUCCILLO, R. "Synthesis of reactive neodymia-doped zirconia powders by the sol-gel technique". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 175-178, 2002a.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; KLEITZ, M. "Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding." *Journal of the European Ceramic Society*. 32, 2311–2316, 2012b.
- OLIVEIRA, O.R. "Desenvolvimento de condutores protônicos cerâmicos para operação de células a combustível de óxido sólido com combustíveis de metano e hidrogênio". São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Ciências – USP, 2009a. Dissertação de Mestrado, 69p.
- OLIVEIRA, V.M. "Estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos-fornos através de adsorção física". Minas Gerais. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010b. Tese de Mestrado.
- PARK, J.S. et al. "Effects of ZnO addition methods on proton conductivities of barium zirconate modified by ytterbium." *Solid State Ionics*. 224, 1–5, 2012.
- PENG, C.; LIU, Y.N.; ZHENG, Y.X. "Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ solid solutions". *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 509-514, 2003.
- SILVA, A. G. P.; ALVES JUNIOR, C. "Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação." *Cerâmica*. vol. 44, 289, 1998a.
- SILVA, A. G. P.; ALVES JUNIOR, C. "A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização". *Cerâmica*. Vol.44, 290, 1998b.
- SILVA, P.R.N. "Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO." *Química Nova*. vol.27, 1, 2004.
- SOUZA, E.C.C; Muccillo, R. "Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors." *Materials Research*. 13(3): 385-394, 2010.
- TAO, S; IRVINE, J.T.S. "Conductivity studies of dense yttrium-doped $BaZrO_3$ sintered at 1325 °C." *Journal of Solid State Chemistry*. 180,3493–3503, 2007.
- WACHSMAN, E.D; LEE, K.T. "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells." *Science* 334,p. 935-939, 2011.

WANG, S; et al. "Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics." *Electrochimica Acta*. 87, 194– 200, 2013.