UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LUCAS HENRIQUE FRANCISCO

Condução protônica e efeito de bloqueio elétrico em cerâmicas de
estrutura tipo perovskita dupla ordenada

São Carlos

2017

LUCAS HENRIQUE FRANCISCO

Condução protônica e efeito de bloqueio elétrico em cerâmicas de
estrutura tipo perovskita dupla ordenada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física de
São Carlos da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Hernandes

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Francisco, Lucas Henrique

Condução protônica e efeito de bloqueio elétrico em cerâmicas de estrutura tipo perovskita dupla ordenada / Lucas Henrique Francisco; orientador Antonio Carlos Hernandez - versão corrigida -- São Carlos, 2017.

85 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Condução protônica. 2. Perovskita complexa. 3. Ordenamento estrutural. 4. Espectroscopia de impedância. 5. SOFC. I. Hernandez, Antonio Carlos, orient. II. Título.

À minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, José Carlos e Maria Luzia pelo suporte incondicional em todas as fases de minha vida, pelo amor e companheirismo sem os quais minha jornada até aqui não teria sido possível.

Ao professor Hernandez, meu orientador de longa data, por todas as oportunidades de pesquisa proporcionadas, pelo apoio e compreensão e pela orientação científica, acadêmica e pessoal desde o início de minha carreira na universidade.

Aos funcionários do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Cassio, Wagner, Luís, Erica, Ines e Geraldo pela convivência e assistência ao desenvolvimento de meus projetos durante o período no grupo.

Agradeço de maneira especial ao João Elias, pelos ensinamentos e suporte na realização deste trabalho, pela paciência, pela preocupação sincera com minha formação científica e incentivo constante ao desenvolvimento de uma pesquisa de qualidade.

Agradeço a todos os professores e pesquisadores que, pela minha trajetória acadêmica, contribuíram em diversos níveis para o meu aprendizado e para que eu mantivesse acesa minha paixão pela ciência e pela pesquisa.

Aos meus colegas de graduação e mestrado pela convivência durante os anos no IFSC, pelos cafés, dias e noites de estudo em grupo, pelas conversas e sentimentos compartilhados, pela amizade sem a qual a vida acadêmica seria bem mais difícil e desgastante.

Ao Instituto de Física de São Carlos pelo ambiente acolhedor que encontrei desde o início de minha graduação e pela qualidade da infraestrutura e serviços oferecidos aos estudantes e pesquisadores.

Às agências CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro à pesquisa e à CAPES pelo suporte e pela concessão de bolsa de estudos.

RESUMO

FRANCISCO, L. H. **Condução protônica e efeito de bloqueio elétrico em cerâmicas de estrutura tipo perovskita dupla ordenada.** 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos condutores de prótons é tecnologicamente importante devido às suas aplicações como eletrólitos em células a combustível de óxido sólido (SOFCs), dispositivos eletroquímicos fontes de energia limpa e renovável. Entre os desafios encontrados na aplicação nessas células de novos óxidos cerâmicos próton-condutores está a alta resistividade de seus contornos de grão, que bloqueiam eletricamente a corrente de defeitos protônicos. Esse fato torna relevantes as pesquisas sobre a natureza desse fenômeno de bloqueio e sua relação com as características próton-condutivas do material. Nesta dissertação, investigamos as propriedades do sistema não estequiométrico $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$, juntamente com os compostos $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{R}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$). Pós cristalinos dessas composições foram sintetizados via reação em estado sólido e utilizados na fabricação de cerâmicas. Os materiais foram caracterizados do ponto de vista estrutural, microestrutural, vibracional e elétrico, utilizando diversas técnicas físicas e correlacionado as características de cada composição às suas propriedades condutivas. Experimentos de difração de raios X e cálculos de fator de estrutura revelaram o aparecimento de ordenamento estrutural na estrutura perovskita de todos os sistemas sintetizados, sendo a intensidade de reflexões características utilizada como parâmetro de ordenamento. A microestrutura das cerâmicas foi otimizada em função do tempo de sinterização e as amostras finais obtidas apresentaram baixa porosidade. A caracterização vibracional das cerâmicas via espectroscopia Raman corrobora o resultado do ordenamento obtido via difração, além de indicar a presença ou preenchimento de vacâncias de oxigênio na rede cristalina dos materiais. Análises vibracionais também permitiram o estudo da acumulação de defeitos na borda das amostras cerâmicas e de sua estabilidade química, sendo tais diretamente correlacionadas à dopagem feita no material. O estudo de propriedades elétricas por espectroscopia de impedância aliado a modelagens por circuitos equivalentes permitiu separar propriedades elétricas de grão e contorno de grão. O efeito de bloqueio elétrico dos contornos pôde ser observado nas cerâmicas estudadas e está correlacionado à condutividade do interior dos grãos, sendo tais resultados interpretados à luz do modelo de cargas espaciais.

Palavras-chave: Condução protônica. Perovskita complexa. Ordenamento estrutural. Espectroscopia de impedância. SOFC.

ABSTRACT

FRANCISCO, L. H. **Proton conduction and electrical blocking effect on ceramic materials with ordered perovskite structure.** 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The development of novel proton conducting ceramic materials is technologically important due to their application as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC), electrochemical devices that constitute clean and renewable energy sources. Among the challenges faced when applying new oxide materials to fuel cells is the high resistivity of grain boundaries, which causes an electrical blocking effect of proton transport. This issue stimulates research on the nature of the blocking phenomenon and its relation to proton-conducting properties of the materials. In the present study, we investigate physical properties of the non-stoichiometric system $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$ together with the compounds $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{R}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Crystalline powders of all the chemical compositions were synthesized by a solid-state reaction and used to prepare ceramic samples. The materials were characterized in terms of their structural, microstructural, vibrational and electrical properties by the usage of various physical techniques, correlating characteristics of each composition to its proton-conduction properties. X-ray diffraction experiments combined with structure factor calculations revealed the presence of perovskite structural ordering in all the compounds, and the intensity of characteristic reflections was used as ordering parameter. Ceramic microstructure was optimized with respect to sintering time and the final samples achieved low porosity. Vibrational characterization by Raman spectroscopy supported the ordering result obtained by diffraction and indicated the presence or filling of oxygen vacancies in the materials crystal structures. Vibrational analysis also allowed the study of defect accumulation near the ceramic samples edges and their chemical stability, which are directly related to material doping. Electrical studies by impedance spectroscopy together with equivalent circuit modeling allowed the separation of grain and grain boundary electrical properties. Blocking effect by the boundaries was observed on the considered samples and is correlated to conductivity on grain bulk. Blocking results are interpreted in the framework of a space charge model.

Keywords: Proton conduction. Complex perovskite. Structural ordering. Impedance Spectroscopy. SOFC.

SUMÁRIO

1	Introdução e Objetivos	13
2	Revisão Bibliográfica.....	15
2.1	PC-SOFCs e condução de prótons	15
2.2	Estrutura perovskita	19
3	Fundamentos teóricos.....	23
3.1	Difração de raios X	23
3.2	Espectroscopia de impedância	26
3.3	Modelo de cargas espaciais.....	32
3.4	Espectroscopia Raman	34
4	Procedimento experimental.....	39
4.1	Obtenção e caracterização dos pós.....	39
4.2	Confecção de corpos cerâmicos densos	41
4.3	Caracterização (micro)estrutural	43
4.4	Caracterização vibracional por espectroscopia Raman.....	44
4.5	Caracterização elétrica	45
5	Resultados e discussão	49
5.1	Formação de fase e caracterização estrutural dos pós.....	49
5.2	Caracterização estrutural das cerâmicas próton-condutoras	53
5.3	Caracterização microestrutural e composicional	55
5.4	Caracterização vibracional via espectroscopia Raman	59
5.5	Caracterização elétrica via espectroscopia de impedância.....	64
6	Conclusão e perspectivas	77
	Referências.....	79
	Anexo A	85

1 Introdução e Objetivos

A condução iônica no estado sólido é um fenômeno físico observado em diversos tipos de materiais cristalinos e não cristalinos que contêm em sua estrutura íons móveis capazes de constituir uma corrente elétrica, sendo aplicados em diversos dispositivos eletroquímicos. (1) Em especial, as células a combustível constituem uma importante aplicação de condutores iônicos por representarem uma tecnologia promissora como fonte de energia limpa e renovável, contribuindo para a diminuição das emissões globais de gases de efeito estufa. (2)

As células a combustível de óxido sólido ou SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*) são uma variedade de célula que utiliza óxidos cerâmicos como eletrólito sólido. Elas apresentam boa eficiência e flexibilidade no combustível utilizado, (3) porém seu uso é limitado devido às suas altas temperaturas de operação (que são ditadas pelas características do eletrólito), tipicamente acima de 600 °C para as tecnologias mais bem estabelecidas. (3-4) As células baseadas em condutores de oxigênio são uma variedade comum de SOFCs, no entanto eletrólitos condutores de prótons (cátions H^+) representam uma melhor oportunidade para diminuição da temperatura de operação desses dispositivos, visto que a condução protônica possui energias de ativação tipicamente menores do que aquelas relacionadas à condução de oxigênio (0,4-0,7 eV para prótons e 0,7-1,2 eV para oxigênio). (5) O desenvolvimento de novos óxidos cerâmicos próton-condutores é importante para a diminuição da temperatura de operação e, conseqüentemente, o custo de SOFCs, assim como de outros dispositivos baseados em próton-condutividade como células de eletrólise, sensores, reatores para síntese de amônia, e membranas permeáveis para separação de hidrogênio. (6–9)

Diferentes materiais de estrutura tipo perovskita, ABO_3 , vêm sido recentemente investigados tendo em vista aplicações como eletrólitos próton-condutores. As pesquisas visam aperfeiçoar as composições por meio de substituições atômicas e não estequiometria, sendo os materiais mais comuns aqueles derivadas de $(Ba,Sr)CeO_3$ e $(Ba,Sr)ZrO_3$. (6) Dois dos desafios na obtenção de um material viável para aplicação como condutor protônico são a estabilidade química dos compostos em atmosfera rica em CO_2 e H_2O a temperaturas elevadas (condições típicas de operação das células tipo SOFC) (10) e a alta resistividade de contornos de grão nesses materiais, o que é denominado efeito de bloqueio elétrico. Esse efeito limita, ou mesmo impede, a aplicação de novos materiais pois torna as amostras cerâmicas mais resistivas em relação aos cátions H^+ . (11–13)

Entre os materiais recentemente estudados como condutores de prótons, a composição não estequiométrica $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$ (BCN-18), uma perovskita cúbica, demonstrou bons resultados tanto em relação à estabilidade química quanto à condutividade protônica ($1,25 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 550°C em atmosfera úmida). (14) De acordo com o reportado por WANG, et al (15), a substituição de 30% de nióbio por ítrio no BCN-18 promove aumento de sua condutividade elétrica, atingindo o valor de $5,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 600°C , mantendo-se a estabilidade química do composto ($> 24 \text{ h}$ em água em ebulição e $> 4 \text{ h}$ a 700°C em atmosfera de CO_2), fazendo do $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82-x}\text{Y}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0,30$), denominado BCN-Y, um material promissor para futuras aplicações como eletrólito para SOFCs.

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades físicas de materiais cerâmicos das composições $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$ (BCN-18) e $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{R}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ (BCN-R, $\text{R} = \text{Y, Gd, Sm, Nd}$). Os íons Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} possuem raio iônico compatível com o Y^{3+} utilizado na composição BCN-Y investigada por WANG et al. (15) sendo que seu uso objetiva avaliar o efeito de diferentes raios e polarizabilidades atômicas (16-17) nas propriedades dos cristais. Estudamos as propriedades estruturais, microestruturais, vibracionais e elétricas desses compostos com foco em sua natureza protônica, buscando compreender a formação de defeitos, sua distribuição e condução pelos materiais em função da presença, ou não, de diferentes dopantes em sua estrutura.

2 Revisão bibliográfica

2.1 PC-SOFCs e condução de prótons

As células a combustível são dispositivos que produzem energia elétrica e calor a partir da combinação eletroquímica de um combustível (H_2 , metanol, etanol, entre outros) e um agente oxidante (geralmente oxigênio). A energia química é transformada diretamente em energia elétrica e a eficiência do processo é maior do que aquela derivada em processos baseados em combustão. (2) A configuração geral de uma célula a combustível contém um cátodo, um ânodo e um eletrólito, sendo que esse último classifica a célula em termos de suas condições de operação e tipo de combustível a ser utilizado. (2,5)

A Figura 2.1 representa uma célula do tipo PC-SOFC (*Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cell*), que utiliza como eletrólito um óxido próton-condutivo. Nessas células, os átomos de hidrogênio se dissociam e ionizam no ânodo, gerando cátions H^+ (prótons) e elétrons. O eletrólito tem a função de separar o cátodo do ânodo, permitindo a difusão de prótons e impedindo o transporte eletrônico, o que força os elétrons a passarem por um circuito externo à célula, constituindo uma corrente elétrica. No cátodo, os prótons e elétrons se combinam com gás oxigênio, sendo a água o resíduo do processo. (2,5)

Figura 2.1 - Operação de uma célula a combustível de óxido sólido próton-condutivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A condutividade prótonica pode ser obtida em materiais óxidos a partir da formação e subsequente hidratação de defeitos tipo vacância de oxigênio. O defeito cristalino resultado desse processo é uma hidroxila (de carga efetiva $+e$) ocupando um sítio de oxigênio, o que efetivamente representa a adição de um cátion de hidrogênio intersticial na região próxima ao

ânion O^{2-} . (10) A reação de formação da hidroxila a partir de uma vacância de oxigênio é representada, na notação de Kröger-Vink, por:

A condução dos defeitos tipo hidroxila pela rede cristalina se dá pelo salto dos cátions H^+ entre oxigênios vizinhos. (18) Por ser um processo termicamente ativado, a frequência de saltos ν_s é proporcional a um fator de Boltzmann. (19) Denotando por E_a a energia de ativação associada ao salto, escrevemos:

$$\nu_s = \bar{\mathcal{A}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.2)$$

O movimento de um defeito portador de carga pela rede dos oxigênios do cristal é uma caminhada aleatória tridimensional, para a qual podemos definir uma difusividade D em função da frequência de saltos e da distância Λ entre posições de equilíbrio: (5)

$$D = \frac{\nu_s \Lambda^2}{6}. \quad (2.3)$$

Sendo n a concentração de defeitos móveis de carga q , a mobilidade u é definida em relação à condutividade elétrica σ pela expressão:

$$\sigma = nqu. \quad (2.4)$$

A conexão entre a difusividade e a mobilidade de um portador de carga é descrita pela relação de Einstein, (20,21) dada por:

$$u = \frac{qD}{k_B T}. \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.2), (2.3) e (2.5) na equação (2.4) obtemos:

$$\sigma = \frac{nq^2 \Lambda^2 \bar{\mathcal{A}}}{6k_B T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Denotando o novo fator pré-exponencial por $\mathcal{A}$, temos finalmente a relação entre temperatura, condutividade e energia de ativação:

$$\sigma T = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

A formação de vacâncias de oxigênio é portanto, como descrito pela equação (2.1), um passo essencial para a elevação da condutividade protônica de materiais cerâmicos óxidos. Essas vacâncias podem ser obtidas em um composto tornando-o não estequiométrico, como é o caso do óxido de zircônio estabilizado com ítrio, $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$, material que, apesar de bem estabelecido como eletrólito em SOFCs, apresenta altas temperaturas de operação, tipicamente entre 800 e 1000 °C. (22)

As pesquisas nas últimas décadas estabeleceram os óxidos de estrutura perovskita ABO_3 , e.g. ceratos e zirconatos de bário e estrôncio (22-23), como uma boa plataforma para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos próton-condutores com temperaturas de operação intermediária. (6) Esses estudos tiram vantagem da versatilidade das perovskitas em acomodar diferentes cátions (24) para buscar composições que aperfeiçoem as propriedades condutivas. A Tabela 2.1 mostra dados obtidos da literatura para a condutividade protônica de diversas perovskitas não estequiométricas em diferentes condições de medida, incluindo os compostos BCN-18 e BCN-Y investigados neste trabalho.

Tabela 2.1 - Condutividade protônica de óxidos cerâmicos de estrutura perovskita.

Composto	Condições	Cond. ($S.cm^{-1}$)	Ref.
$BaZr_{0,1}Ce_{0,8}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	600°C – H_2 Úmido	$1,0 \times 10^{-2}$	(25)
$Sr_3CaZr_{0,5}Ta_{1,5}O_{9-\delta}$	300°C – H_2 Úmido	$7,04 \times 10^{-5}$	(26)
$Sr_2Ga_{1,1}Nb_{0,9}O_{6-\delta}$	555°C – Ar úmido	$1,8 \times 10^{-6}$	(27)
$Ba_{1,75}K_{1,25}CaNb_2O_{9-\delta}$	700°C – Ar ambiente	$2,4 \times 10^{-4}$	(28)
$BaZr_{0,3}Ce_{0,5}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	600°C – Ar sintético	$4,5 \times 10^{-3}$	(29)
$BaZr_{0,45}Ce_{0,45}Sc_{0,1}O_{3-\delta}$	600°C – Ar ambiente	$4,9 \times 10^{-4}$	(30)
$BaIn_{0,2}Ce_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	600°C – Ar úmido	$5,0 \times 10^{-3}$	(31)
$Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,77}Ni_{0,05}O_{9-\delta}$	700°C - Ar úmido	$4,6 \times 10^{-3}$	(32)
$Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,52}Y_{0,3}O_{9-\delta}$	600°C – Ar Úmido	$5,3 \times 10^{-3}$	(15)
$Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-\delta}$	550°C – Ar úmido	$1,25 \times 10^{-3}$	(14)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos sistemas apresentados na Tabela 2.1, a geração de vacâncias de oxigênio (e consequente aumento da condução protônica) é realizada, além da não estequiometria dos compostos, via substituições de elementos por outros de valência diferente (substituições aliovalentes). Essas substituições geram vacâncias de oxigênio por meio de um mecanismo de compensação de carga. Podemos ilustrar esse processo tomando como exemplo o BCN-18 ($Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,82}O_{9-\delta}$), no qual a substituição parcial de Nb^{5+} pelo cátion Ca^{2+} gera defeitos pela seguinte reação: (33)

Um mecanismo de defeitos análogo pode ser redigido para as composições BCN-R ($Ba_3Ca_{1,18}Nb_{1,52}R_{0,3}O_{9-\delta}$), nas quais o nióbio é substituído também por um cátion de valência 3+ (15). Para o BCN-Y temos:

Dessa forma, espera-se um aumento na condutividade do BCN-Y em relação ao BCN-18, o que é confirmado pelos dados apresentados na Tabela 2.1. A maior condutividade elétrica pelo aumento no número de defeitos pode ser interpretada pela equação (2.6), na qual a concentração aparece no fator pré-exponencial da condutividade. Essa equação também indica que uma maior quantidade de defeitos não determina por si a condutividade resultante, que depende de fatores como a distância dos saltos e, principalmente, a energia de ativação associada ao salto dos defeitos entre sítios. O sistema $Ba_3Ca_{1+x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$ ilustra o fato de que a condução protônica não é necessariamente maior para maiores concentrações de dopantes, visto que a maior condutividade é atingida para $x = 0,18$, sendo as composições com $x < 0,18$ ou $x > 0,18$ menos condutivas. (34)

No desenvolvimento de eletrólitos sólidos para aplicação em tecnologias como as PC-SOFCs, deve ser levado em conta o efeito dos contornos de grão para a condutividade final das cerâmicas, visto que altos valores de resistividade nos contornos são comuns em condutores iônicos. (35) A exemplo tomamos o caso da zircônia dopada com ítrio $Zr_{1-x}Y_xO_2$, um condutor de oxigênios. O efeito de bloqueio elétrico observado nesse material pode ser devido à existência de fases secundárias em seus contornos, porém estudos envolvendo amostras de alta pureza ainda revelaram a presença de contornos de grão com resistividade duas ordens de grandeza maior do que a dos grãos, o que indica a existência de uma contribuição do bloqueio intrínseca à estrutura pura do material. (36)

O bloqueio elétrico é usualmente descrito pelo modelo de cargas espaciais, no qual uma barreira de potencial se forma entre os grãos devido ao enriquecimento de defeitos carregado nos contornos e à consequente depleção das cargas de condução na região próxima a eles. (37) Evidências experimentais para tais barreiras incluem estudos de espectroscopia de impedância sob aplicação de estresse mecânico (38), e a observação de resposta não linear dos contornos sob aplicação de um sinal alternado com componente DC. (37) No caso de condutores protônicos o mesmo efeito de bloqueio pode ser observado e estudado pelo modelo de cargas espaciais, como é o caso do $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{9-\delta}$, frequentemente utilizado como modelo de estudo para esse fenômeno. (35,39-40)

2.2 Estrutura perovskita

A estrutura perovskita, que ocorre na maioria dos compostos de fórmula geral ABO_3 , é representada em sua forma ideal (aristotípica) pelo $SrTiO_3$. Essa forma apresenta uma cela unitária primitiva cúbica ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 1$) de grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A Figura 2.2 ilustra uma cela unitária dessa estrutura, onde os átomos de oxigênio formam um octaedro regular que acomoda o sítio B em seu centro, enquanto os átomos do sítio A ocupam os vértices da cela cúbica. A Tabela 2.2 resume os sítios contidos nessa cela, juntamente com sua coordenação, simetria pontual e posição na cela unitária. (24) A estrutura mostrada na Figura 2.2, assim como as demais apresentadas neste trabalho em figuras autorais, foi elaborada utilizando-se o software VESTA. (41)

Figura 2.2 – Estrutura perovskita ABO_3 ideal ($SrTiO_3$), onde A = Sr e B = Ti.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O desvio de uma estrutura perovskita de sua forma ideal é medido pelo fator de tolerância, t , definido por V. Goldschmidt. (42) A expressão para esse fator é obtida de um empacotamento ideal de átomos dos sítios A, B e O, com raios R_A , R_B e R_O , em uma perovskita ideal e é dado por

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O}. \quad (2.10)$$

Se $0,9 < t < 1,0$ a estrutura é uma perovskita cúbica ideal. Já valores na faixa $0,7 < t < 0,9$ representam que o íon A é pequeno para acomodar B nos interstícios da rede, o que gera distorções estruturais do tipo inclinação octaedral. É o caso do $CaTiO_3$ (43), de rede ortorrômbica. Se $t < 0,7$ como ocorre no $FeTiO_3$ (44) ou $t > 1$ como no $BaNiO_3$ (45), o material não terá estrutura perovskita.

As perovskitas complexas são estruturas cristalinas nas quais mais de um elemento químico é abrigado por um único sítio A ou B da perovskita simples. Nesse caso, os átomos que ocupam um mesmo sítio podem estar distribuídos aleatoriamente pelo cristal, ou podem distribuir-se em um padrão repetitivo ordenado a longo ou curto alcance. Nesses casos, diz-se que a perovskita apresenta um ordenamento estrutural. Um exemplo de ordenamento relevante para este trabalho é o apresentado por certas composições tipo perovskita complexa da forma $A_2B'B''O_6$, possuindo um ordenamento estrutural no sítio B no qual há a formação de camadas de átomos de B' e B'' orientadas na direção $[111]$. Essas camadas podem então intercalar-se em um padrão $(B', B'', B', B'', \dots)$, o que é denominado ordenamento 1:1 do sítio B ou ainda em um padrão $(B', B'', B'', \dots)$, denominado ordenamento 1:2. (46) A Figura 2.3 ilustra uma estrutura com ordenamento 1:1 e a Tabela 2.3 resume as informações dos sítios contidos em uma cela unitária.

Figura 2.3 – Ordenamento 1:1 em estrutura perovskita do $AB'B''O_3$. (a) Identificação dos sítios e direção de empilhamento; (b) observação do empilhamento em corte na direção $[100]$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A maior complexidade estrutural dos óxidos de estrutura perovskita ordenada $A_2B'B''O_6$ representa um aumento nas possibilidades de combinações de elementos químicos nos sítios B' e B'' , que podem acomodar átomos de diversos grupos da tabela periódica, como metais $3d$, $4d$ e $5d$, lantanídeos, actinídeos e elementos representativos. Por diversas propriedades das perovskitas, como condutividade elétrica e ordenamento magnético, serem governadas pelo sítio B, a versatilidade desse sítio nas estruturas ordenadas faz delas um vasto campo para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de interesse. (47)

O ordenamento do sítio B também influencia diretamente na condução protônica em perovskitas. Como reportado por DU; NOWICK (34), a introdução de íons de cálcio de forma

não estequiométrica nos sistemas $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ e $\text{Sr}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ induz uma transição estrutural na qual há a formação e expansão de domínios ordenados 1:1 na estrutura, que previamente possuía o ordenamento tipo 1:2. A formação de domínios 1:1 está relacionada à geração de vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente ao aumento da condução protônica, sendo que a mobilidade de prótons apresenta um comportamento percolativo em relação à fração volumétrica de domínios 1:1.

Tabela 2.2 – Coordenação, simetria e posição dos sítios na estrutura perovskita (SrTiO_3) – $Pm\bar{3}m$

Sítio	Coordenação	Simetria	Coordenadas
A	12	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
B	6	$m\bar{3}m$	0, 0, 0
O	2	4/mmm	$\frac{1}{2}, 0, 0$

Fonte: Adaptada de WOODWARD. (48)

Tabela 2.3 – Coordenação, simetria e posição dos sítios na estrutura perovskita $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ – $Fm\bar{3}m$

Sítio	Coordenação	Simetria	Coordenadas
A	12	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
B'	6	$m\bar{3}m$	0, 0, 0
B''	6	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
O	2	4mm	$\sim\frac{1}{4}, 0, 0$

Fonte: Adaptada de WOODWARD. (48)

3 Fundamentos teóricos

3.1 Difração de raios X

Quando uma onda eletromagnética na região de raios X interage com um átomo, parte da radiação incidente é espalhada elasticamente em todas as direções do espaço. Se a onda incide sobre um material, a intensidade espalhada em uma dada direção resulta da interferência entre os raios X espalhados por cada átomo, e o padrão de difração (intensidade)×(direção) carrega informações sobre as posições atômicas no material. A difração de raios X é largamente utilizada como técnica para caracterização estrutural de materiais. A teoria fundamental da difração em cristais pode ser encontrada em diversas referências (49–51) e será brevemente revisada a seguir.

Consideramos um cristal com estrutura formada pela rede de Bravais $\{\vec{r}_1^B, \vec{r}_2^B, \dots\}$ dotada de uma base de átomos com posições dadas por $\vec{r}_1^b, \vec{r}_2^b, \dots, \vec{r}_N^b$. A cada ponto $\vec{r}_j^B$ da rede está associada uma cela primitiva que contem os N átomos da base. A posição $\vec{r}_{jn}$ do n -ésimo átomo na j -ésima cela é:

$$\vec{r}_{jn} = \vec{r}_j^B + \vec{r}_n^b \quad (3.1)$$

A rede de Bravais é definida em relação a uma base de vetores $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ com coeficientes inteiros (n_1, n_2, n_3) , enquanto as posições $\vec{r}_n^b$ dos átomos em uma cela são escrita em termos de coordenadas fracionárias (x_n, y_n, z_n) , cujos valores variam entre 0 e 1:

$$\vec{r}_j^B = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (3.2)$$

$$\vec{r}_n^b = x_n \vec{a}_1 + y_n \vec{a}_2 + z_n \vec{a}_3 \quad (3.3)$$

Sobre o cristal incide um feixe de raios X com comprimento de onda λ , direção de propagação $\hat{n}$ e vetor de onda $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\hat{n}$. A onda espalhada elasticamente pelo cristal na direção $\hat{n}'$, que forma um ângulo 2θ com $\hat{n}$, terá vetor de onda $\vec{k}' = (2\pi/\lambda)\hat{n}'$. Definimos o vetor de espalhamento como a diferença entre os vetores incidente e espalhado:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (3.4)$$

$$q = |\vec{q}| = 2k \sin(\theta) = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (3.5)$$

A diferença de fase entre as ondas provenientes de dois átomos em posições diferentes da rede é dada pelo produto escalar $\vec{q} \cdot (\vec{r}_{jn} - \vec{r}_{j'n'})$. (49) Se definirmos como nula a fase de uma onda difratada por um ponto no início do sistema de coordenadas, podemos somar as

amplitudes associadas a cada átomo e obter a amplitude difratada pelo cristal na direção definida pelo vetor de espalhamento. Essa amplitude é definida pelo fator $\sigma(\vec{q})$:

$$\sigma(\vec{q}) = \sum_{jn} f_{jn}(\mathbf{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jn}) \quad (3.6)$$

Onde o termo $f_{jn}(\mathbf{q})$ é denominado fator de espalhamento atômico, que é função da direção de espalhamento e mede a amplitude espalhada por um átomo individual. Como em cada ponto da rede de Bravais é fixada a mesma base de átomos, temos $f_{jn} = f_{j'n}$ e podemos abandonar o índice j . Substituindo a equação (3.1) na equação (3.6) obtemos:

$$\sigma(\vec{q}) = \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j^B) \sum_n f_n(\mathbf{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_n^b) \quad (3.7)$$

No limite em que o número de átomos no cristal é infinito, o primeiro somatório é nulo a menos que $\vec{q}$ satisfaça a seguinte condição de difração:

$$\vec{q} \cdot \vec{r}_j^B = 2\pi n, n \in \mathbb{N}, \forall j \quad (3.8)$$

A condição acima é satisfeita quando $\vec{q}$ é igual a um vetor $\vec{Q}$ da rede recíproca do cristal. Os vetores dessa rede são escritos como combinação linear com coeficientes inteiros (h, k, l) de uma base de vetores $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$. Essa base satisfaz uma relação de ortogonalidade em relação à base da rede de Bravais que justifica o fato de os vetores $\vec{Q}$ satisfazerem a condição de difração:

$$\vec{a}_j \cdot \vec{b}_{j'} = 2\pi \delta_{jj'} \quad (3.9)$$

$$\vec{Q} = \vec{Q}(hkl) = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (3.10)$$

Geometricamente, os coeficientes de $\vec{Q}$ são os índices de Miller associados a um plano cristalino (hkl) , sendo que a norma $|\vec{Q}|$ pode ser escrita em relação à distância interplanar d_{hkl} :

$$|\vec{Q}(hkl)| = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad (3.11)$$

Utilizando as equações (3.5) e (3.11) a condição de difração, que dita a igualdade do vetor de espalhamento a um vetor de rede recíproca, é escrita como:

$$|\vec{Q}| = \frac{2\pi n}{d} = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (3.12)$$

O que fornece a lei de Bragg, equivalente à condição de espalhamento já obtida:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.13)$$

O resultado da lei de Bragg permite reinterpretar o fenômeno de difração em cristais considerando que, para que haja interferência construtiva, a diferença de caminho óptico entre

feixes de raios X difratados por planos cristalinos paralelos deve ser igual a um múltiplo do comprimento de onda da radiação utilizada. Essa consideração é ilustrada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Representação da lei de Bragg como difração por planos cristalinos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No limite de cristal infinito, a difração é observada apenas para ângulos de difração θ_B que satisfazem a lei de Bragg. Para cristais reais, com um número finito de átomos, há uma intensidade não nula para valores próximos de θ_B fazendo com que os picos de difração possuam uma largura característica, relacionada às dimensões do cristal.

O segundo somatório da equação (3.7) é denominado fator de estrutura:

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n(q) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_n^b) \quad (3.14)$$

Satisfeita a condição de Bragg e substituindo as equações (3.3), (3.9) e (3.10) temos:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n(q) \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (3.15)$$

Ao passo que a lei de Bragg fornece uma condição de difração baseada apenas na rede de Bravais do cristal, o valor do fator de estrutura fornece uma condição adicional relacionada às posições atômicas na cela unitária. A intensidade de um pico de difração em uma posição dada por um ângulo de Bragg é proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura:

$$I_{\theta_B} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.16)$$

A análise de materiais policristalinos pode ser feita por difração de raios X utilizando-se o método do pó (Figura 3.2). Esse método consiste em obter os padrões de difração em amostras nas quais as dimensões dos cristalitos são menores do que a largura do feixe de radiação utilizado, de forma que diferentes cristais com orientações cristalográficas aleatórias (Figura 3.2 (a)) são observados simultaneamente a cada momento. Assim, em uma configuração $\theta/2\theta$ de fonte/detector de raios X (Figura 3.2 (b)), picos de difração são observados pelo detector para qualquer ângulo θ igual a um ângulo de Bragg.

Figura 3.2 – Método do pó para obtenção de padrões de difração de materiais policristalinos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para a caracterização elétrica de materiais a partir do comportamento de sua impedância no espaço de frequências. Como os processos condutivos possuem em geral tempos de relaxação diferentes, a análise dos dados experimentais (com auxílio de modelos físicos para o material analisado) permite separar as propriedades de diferentes fases em uma material heterogêneo e diferentes fenômenos dentro de uma mesma fase. Nos próximos parágrafos desenvolvemos o conceito básico de impedância e da sua aplicação para modelagem da resposta elétrica de materiais.

Ao aplicarmos uma tensão harmônica $V(t)$ de amplitude V_0 e frequência f a um sistema físico, teremos como resposta uma corrente $I(t)$ com uma amplitude I_0 e mesma frequência. Em geral, haverá uma diferença de fase ϕ entre os sinais de tensão e corrente. Na forma complexa, escrevemos:

$$\tilde{V}(t) = V_0 \exp(i\omega t) \quad (3.17)$$

$$\tilde{I}(t) = I_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (3.18)$$

Definimos a impedância elétrica $Z(\omega)$ como a razão:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(t)}{\tilde{I}(t)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t - \phi)]} = \left(\frac{V_0}{I_0}\right) \exp(i\phi) = Z' + iZ'' \quad (3.19)$$

A impedância é uma quantidade complexa cuja dependência com a frequência do sinal aplicado é característica de cada sistema físico. No caso dos elementos básicos de circuito (resistor, capacitor e indutor) podemos obter uma expressão analítica para a impedância substituindo as equações (3.17) e (1.18) na equação característica de cada elemento e

utilizando a definição dada na equação (3.19). A Tabela 3.1 resume os resultados para cada elemento.

Elemento	Equação	Impedância
Resistor	$V(t) = RI(t)$	R
Capacitor	$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^t I(t') dt'$	$\frac{1}{i\omega C}$
Indutor	$V(t) = L \frac{dI}{dt}$	$i\omega L$

Fonte: Elaborada pelo autor

A expressão que relaciona corrente e tensão complexas em um elemento de circuito geral, $\tilde{V} = Z\tilde{I}$, é algebricamente idêntica à expressão que relaciona corrente e tensão em um resistor ideal: $V = RI$. Por esse motivo, diz-se que a impedância generaliza o conceito de resistência para sistemas onde há atraso de fase na resposta ao estímulo elétrico. Também em analogia ao comportamento de resistores, podemos estender as expressões de resistência para associações em série e em paralelo de resistores para a impedância de associações de elementos gerais.

Uma abordagem para a análise da impedância de materiais reais é a de circuitos equivalentes. Essa metodologia consiste em modelar a resposta elétrica de um material por meio de uma unidade de circuito que apresenta, no intervalo de frequências de interesse, resposta elétrica similar à da amostra em análise. O ajuste de um espectro de impedância permite obter os parâmetros dos elementos de circuitos utilizados no modelo, que por sua vez determinam propriedades físicas do material.

Figura 3.3 – Modelagem de material homogêneo como circuito RC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O ponto de partida para o estudo de um material cerâmico por circuitos equivalentes é a representação de um material homogêneo como uma unidade formada por um resistor e um capacitor ligados em paralelo (unidade RC) como na Figura 3.3. Essa modelagem se justifica pelo fato de que existem dois tipos distintos de corrente em uma amostra desse material: uma corrente de condução, causada pelo transporte de portadores de carga e representada pelo resistor, e uma corrente de deslocamento, causada pela variação temporal do vetor dipolo elétrico dentro do material e representada pelo capacitor. A corrente total será a soma dessas duas contribuições, o que justifica a montagem em paralelo da unidade. A impedância do elemento RC, obtida a partir das impedâncias dos elementos separados e da regra de associação em paralelo, é:

$$Z_{RC}(\omega) = (R^{-1} + i\omega C)^{-1} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.20)$$

A Figura 3.4 mostra a impedância calculada para um circuito RC ($R = 10^7 \Omega$ e $C = 10^{-9} F$) em duas representações diferentes. A parte (a) mostra separadamente as partes real e imaginária da impedância em função da frequência f em Hertz, e é denominada gráfico de Bode. Essa representação evidencia o comportamento tipo relaxação do circuito, onde a impedância real tende ao valor da resistência R para valores baixos de frequência (limite DC) e se anula para frequências muito altas, com uma transição entre os dois regimes ocorrendo ao redor de uma frequência de relaxação característica f_0 .

Em termos de frequência angular, a relaxação ocorre em $\omega_0 = 2\pi f_0$. A parte imaginária da impedância, apresenta um pico na mesma região, com máximo em f_0 , o que permite determinar o valor da frequência de relaxação como aquele onde a derivada da parte imaginária Z'' da impedância se anula:

$$\left. \frac{dZ''(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} = 0 \quad (3.21)$$

Substituindo o valor de $Z''(\omega)$ da equação (3.20) na expressão acima, obtemos a frequência de relaxação ω_{RC} da unidade RC e seu inverso, o tempo de relaxação τ_{RC} :

$$\omega_{RC} = \omega_{RC}(R, C) = \frac{1}{\tau_{RC}} = \frac{1}{RC} \quad (3.22)$$

A representação na parte (b) mostra a parte imaginária da impedância em função de sua parte real, formando uma curva no plano complexo parametrizada pela frequência $\omega = 2\pi f$. Essa representação é denominada gráfico de Nyquist ou gráfico de Cole-Cole. A curva formada pelo espectro de impedância nessa representação é um arco de circunferência com diâmetro igual à resistência do circuito e centro em $(\frac{R}{2}, 0)$. Nesse gráfico, a frequência de

relaxação ocorre no ponto máximo da circunferência $(\frac{R}{2}, \frac{R}{2})$ e nele também é possível observar o comportamento da impedância nos limites de alta e baixa frequência.

Figura 3.4 – Espectros de impedância calculados para circuito RC (a) Representação de Bode, com partes real e imaginária em função da frequência; (b) representação de Cole-Cole, com parte imaginária em função da parte real.

Fonte: Elaborada pelo autor

Em um material homogêneo real, existe uma distribuição de tempos de relaxação distintos que contribuem para a resposta elétrica do material, o que faz com que o comportamento observado experimentalmente para sua impedância não possa ser em geral ajustada por uma unidade RC. (52)

Figura 3.5 – Unidades de circuito utilizadas para modelagem de materiais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O efeito de uma dispersão nos tempos de relaxação pode ser modelado por uma unidade formada por um resistor em paralelo com um elemento de circuito fictício denominado CPE (*Constant Phase Element*), representado como na Figura 3.5 (a). (52) A impedância de um CPE depende de dois parâmetros, denotados por Q e α , sendo dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^\alpha Q} \quad (3.23)$$

Para $\alpha = 1$ a impedância do CPE se reduz a um capacitor e o parâmetro Q tem dimensão de capacitância, ao passo que para $\alpha = 0$ sua impedância é uma constante, o que define o comportamento de um resistor, com o parâmetro Q possuindo unidade de inverso de resistência. Denominamos por RQ a associação de resistor e CPE em paralelo (Figura 3.5 (b)), para a qual a admitância Y (definida como o inverso da impedância) é:

$$Y_{RQ} = \frac{1}{R} + i^\alpha \omega^\alpha Q = \frac{1}{R} + \left[\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right] \omega^\alpha Q \quad (3.24)$$

Definimos:

$$A := Q \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (3.25)$$

$$B := Q \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (3.26)$$

E temos:

$$Y_{RQ} = \frac{1}{R} + A\omega^\alpha + iB\omega^\alpha \quad (3.27)$$

E a impedância do circuito RQ será:

$$Z_{RQ} = \frac{1}{Y_{RQ}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + A\omega^\alpha + iB\omega^\alpha} = \frac{\left(\frac{1}{R} + A\omega^\alpha\right) - iB\omega^\alpha}{\left(\frac{1}{R} + A\omega^\alpha\right)^2 + (iB\omega^\alpha)^2} \quad (3.28)$$

O comportamento da impedância para um circuito RQ é qualitativamente semelhante àquele de um circuito RC, como demonstrado na Figura 3.6, que contém espectros de impedância calculados para diversos valores de α .

Figura 3.6 – Espectros de impedância calculados para circuitos RQ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em todos os casos é observado o mesmo tipo de relaxação visto na unidade RC, com o mesmo comportamento da impedância nos limites de alta e baixa frequência com um ponto

máximo absoluto da impedância imaginária, que corresponde à frequência de relaxação. Como é evidenciado pela figura, no entanto, o arco característico do espectro se torna mais deprimido com valores menores do parâmetro α . Pelo mesmo procedimento utilizado no circuito RC determinamos a frequência de relaxação do circuito RQ:

$$\omega_{RQ} = \omega_{RQ}(R, Q, \alpha) = \frac{1}{\tau_{RQ}} = \frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}} \quad (3.29)$$

Ao contrário do circuito RC, quando modelamos um sistema utilizando uma unidade RQ não podemos associar diretamente o CPE à capacitância da amostra analisada, visto que o parâmetro Q não tem, em geral, dimensão de capacitância. Para obter a capacitância de um circuito RQ utilizamos uma pseudocapacitância efetiva C^{ef} , definida como sendo a capacitância de um circuito RC que possui o mesmo valor de resistência e apresenta a mesma frequência de relaxação, ou seja:

$$\omega_{RC}(R, C^{ef}) = \omega_{RQ}(R, Q, \alpha) \quad (3.30)$$

Utilizando as expressões para as frequências de relaxação nos dois casos obtemos:

$$C_{RQ}^{ef} = R^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} Q^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3.31)$$

Apesar de definirmos uma capacitância para o circuito RQ, as equações para sua impedância complexa mostram que suas curvas características de capacitância não tendem a um valor limite não nulo para frequências altas. A capacitância real para um circuito RQ é dada por:

$$C'_{RQ} = B\omega^{\alpha-1} \quad (3.32)$$

Que é nula para $\omega \gg 1$. Para representar um valor limite de capacitância, adicionamos um capacitor em paralelo à unidade RQ (53), resultando em uma unidade formada por um resistor, um capacitor e um CPE em paralelo, que denominaremos RCQ (Figura 3.5 (c)), cuja admitância é:

$$Y_{RCQ} = \frac{1}{R} + i^\alpha \omega^\alpha Q + i\omega C = A\omega^\alpha + iB\omega^\alpha + iC\omega \quad (3.33)$$

O que resulta em uma capacitância real que possui um valor limite não nulo (igual a C) no limite de altas frequências:

$$C'_{RCQ} = B\omega^{\alpha-1} + C \quad (3.34)$$

O espectro de uma unidade RCQ é similar ao de uma unidade RQ, e ambos os modelos ajustam corretamente gráficos de Cole-Cole de uma material homogêneo real. No entanto em casos onde uma capacitância limite é observada na faixa de frequências

considerada, o RCQ abrange melhor as propriedades físicas observadas e é a escolha correta para a modelagem. (53) A impedância do circuito RCQ é dada por:

$$Z_{RCQ} = \frac{1}{Y_{RCQ}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + A\omega^\alpha\right) + i(B\omega^\alpha + C\omega)} = \frac{\left(\frac{1}{R} + A\omega^\alpha\right) - i(B\omega^\alpha + C\omega)}{\left(\frac{1}{R} + A\omega^\alpha\right)^2 + i(B\omega^\alpha + C\omega)^2} \quad (3.35)$$

Aplicando a Equação (3.35) à (3.21) determinamos que a frequência de relaxação ω_{RCQ} de uma unidade RCQ é dada implicitamente pela equação:

$$f(R, C, Q, \alpha, \omega_{RCQ}) = 0 \quad (3.36)$$

Com:

$$\begin{aligned} f(R, C, Q, \alpha, \omega) &= \alpha Q^3 \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \omega^{3\alpha-1} + Q^2 C \left[2\alpha + 1 - 2 \cos^2\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right] \omega^{2\alpha} \\ &\quad + Q C^2 \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) (\alpha + 2) \omega^{\alpha+1} + \frac{2}{R} C Q (\alpha - 1) \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \omega^\alpha \\ &\quad - \frac{1}{R^2} \alpha Q \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \omega^{\alpha-1} + C^3 \omega^2 - \frac{C}{R^2} \end{aligned} \quad (3.37)$$

A Equação (3.37) se reduz à equação (3.29) para $Q = 0$ e à equação (3.22) quando $C = 0$. A partir do valor numérico da frequência de relaxação, podemos obter a pseudocapacitância do circuito RCQ como a capacitância de um circuito RC^{ef} com a mesma frequência de relaxação, assim como feito para o caso de RQ.

3.3 Modelo de cargas espaciais

Nesta seção desenvolvemos a teoria do modelo de cargas espaciais. Seguimos a dedução realizada por KJØLSETH et al. (35) para uma cerâmica de $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{9-\delta}$, adaptando-a, quando necessário, para o estudo das composições estudadas neste projeto.

Figura 3.7 – Ilustração do modelo de cargas espaciais para contorno de grão.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

No modelo de cargas espaciais, o contorno de grão é composto por um núcleo (que corresponde ao contorno de grão cristalográfico) cercado por duas regiões simétricas de carga espacial, como mostrado na Figura 3.7. O núcleo é positivo e as regiões de carga espacial são negativas. Sendo r a coordenada espacial com origem no núcleo do contorno de grão (com $r \rightarrow \infty$ estando no interior do grão) podemos escrever o potencial eletroquímico $\eta_{OH^\bullet}(r)$ ideal para um defeito protônico móvel:

$$\eta_{OH^\bullet}(r) = \mu_{OH^\bullet}^0 + k_B T \ln c_{OH^\bullet}(r) + e\varphi(r) \quad (3.38)$$

Onde $\mu_{OH^\bullet}^0$ é o potencial químico padrão, $c_{OH^\bullet}(r)$ a concentração de defeitos protônicos (função da posição) e $\varphi(r)$ é o potencial elétrico. Na condição de equilíbrio, o potencial eletroquímico é constante espacialmente. Em especial, para qualquer posição x temos que $\eta_{OH^\bullet}(x) = \eta_{OH^\bullet}(\infty)$. Utilizando a equação (3.38):

$$\mu_{OH^\bullet}^0 + k_B T \ln c_{OH^\bullet}(r) + e\varphi(r) = \mu_{OH^\bullet}^0 + k_B T \ln c_{OH^\bullet}(\infty) + e\varphi(\infty) \quad (3.39)$$

Definindo $\Delta\varphi(r)$:

$$\varphi(\infty) - \varphi(r) \equiv \Delta\varphi(r) = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\frac{c_{OH^\bullet}(\infty)}{c_{OH^\bullet}(r)} \right] \quad (3.40)$$

E temos:

$$\frac{c_{OH^\bullet}(r)}{c_{OH^\bullet}(\infty)} = \exp \left[-\frac{e\Delta\varphi(r)}{k_B T} \right] \quad (3.41)$$

Podemos obter uma relação entre as concentrações e o potencial elétrico resolvendo a equação de Poisson. Nesse caso consideramos o problema unidimensional. Sendo $\rho_{total}(r)$ a densidade de carga e ϵ a permissividade elétrica do material. Temos:

$$\frac{d^2 \Delta\varphi(r)}{dr^2} = -\frac{\rho_{total}(r)}{\epsilon} \quad (3.42)$$

Assumimos que na região de carga espacial os defeitos protônicos são fortemente depletidos, e a concentração de carga é dada somente pela concentração de defeitos aceptores. Consideramos também que, nas condições analisadas, esses defeitos são imóveis. Nesse caso sua concentração em qualquer ponto é igual à sua concentração no interior do grão. Denotaremos o módulo da densidade de carga associada aos defeitos aceptores por ρ_q . Dessa forma, escrevemos a densidade de carga:

$$\rho_{total}(r) = e c_{OH^\bullet}(r) - \rho_q \cong -\rho_q \quad (3.43)$$

Definimos o comprimento de Debye, L_D , e o comprimento efetivo da barreira λ^* :

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e\rho_q} \right)^{1/2} \quad (3.44)$$

$$\lambda^* = \left(\frac{2\epsilon\Delta\varphi(0)}{\rho_q} \right)^{1/2} = 2L_D \left(\frac{e\Delta\varphi(0)}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

A barreira Schottky associada à região de carga espacial é dada pelo potencial $\Delta\varphi(0)$ do núcleo do contorno em relação ao seu interior. Resolvendo a equação de Poisson (3.42) e substituindo a solução na equação (3.41) obtemos uma expressão para o perfil de concentração de defeitos, válida para $r < \lambda^*$ (para $r > \lambda^*$ a expressão se iguala à unidade):

$$\frac{c_{OH^\bullet}(r)}{c_{OH^\bullet}(\infty)} = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{r - \lambda^*}{L_D} \right)^2 \right] \quad (3.46)$$

Experimentalmente acessamos as condutividades de grão σ_g e de contorno σ_{gb} . No entanto, como a concentração de prótons varia na região do contorno, a condutividade também varia, sendo a condutividade medida pela impedância um valor médio. Se assumirmos mobilidade $u_{OH^\bullet}$ constante para os defeitos, podemos escrever $\sigma_{OH^\bullet}(r) = e c_{OH^\bullet}(r) u_{OH^\bullet}$, ou seja, a condutividade é proporcional à concentração de defeitos. Podemos utilizar esse fato para obter a resistividade em função da posição:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma(x)} = \sigma_{gr} \rho(r) = \frac{c_{OH^\bullet}(\infty)}{c_{OH^\bullet}(r)} = \exp \left[\frac{e\Delta\varphi(r)}{k_B T} \right] \quad (3.47)$$

A média nas posições da resistividade na região da barreira será a resistividade medida via espectroscopia de impedância:

$$\sigma_g \rho_{gb} = \frac{\sigma_g}{\sigma_{gb}} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp \left[\frac{e\Delta\varphi(r)}{k_B T} \right] dr \quad (3.48)$$

Resolvendo a integral obtemos uma expressão implícita que permite calcular a barreira de potencial em função da razão entre condutividades de grão e contorno.

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_{gb}} = \frac{k_B T}{2e\Delta\varphi(0)} \exp \left[\frac{e\Delta\varphi(0)}{k_B T} \right] \quad (3.49)$$

3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica para caracterização vibracional de materiais baseada no espalhamento inelástico de luz. Ela fornece informações sobre as propriedades vibracionais de um material, que estão diretamente relacionadas à simetria de sua estrutura

molecular/cristalina. O espalhamento Raman foi previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 e observado experimentalmente por C. V. Raman em 1928 (55).

Classicamente, o espalhamento Raman pode ser descrito pela interação do dipolo elétrico $\vec{P}(t)$ de um grupo molecular com um campo elétrico harmônico $\vec{E}(t) = \vec{E}^{(0)}\cos(\omega_\nu t)$. Experimentalmente será o campo de um feixe de luz visível monocromática. O efeito do campo sobre o vetor de dipolo é descrito pelo tensor de polarizabilidade $\vec{\alpha} = (\alpha_{ij})$:

$$\vec{P}(t) = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \vec{\alpha} \vec{E}(t) \quad (3.50)$$

A ação sobre $\vec{P}(t)$ de uma componente α_{ij} , expandida até primeira ordem em relação a uma coordenada normal q associada a um modo normal de vibração, tem a forma:

$$P_i(t) = \left[\alpha_{ij}^{(0)} + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q \right] E_j(t) + \mathcal{O}(q^2) \quad (3.51)$$

Substituindo a expressão para a vibração fundamental da coordenada normal, $q(t) = q^{(0)}\cos(\omega_0 t)$ e inserindo a forma harmônica para o campo elétrico temos:

$$P_i(t) = \alpha_{ij}^{(0)} E_j^{(0)} \cos(\omega_0 t) + q_0 E_j^{(0)} \cos(\omega_\nu t) \cos(\omega_0 t) \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_{q=0} \quad (3.52)$$

O que dá:

$$P_i(t) = \alpha_{ij}^{(0)} E_j^{(0)} \cos(\omega_0 t) + q_0 E_j^{(0)} \{ \cos[(\omega_0 - \omega_\nu)t] + \cos[(\omega_0 + \omega_\nu)t] \} \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_{q=0} \quad (3.53)$$

Concluimos que a oscilação possui três componentes. A primeira é uma vibração com a mesma frequência da radiação incidente e está associada ao espalhamento Rayleigh. As componentes seguintes representam o espalhamento Raman e oscilam com frequências iguais à da radiação incidente deslocadas da frequência natural da coordenada q . Os espalhamentos de frequência $\omega_0 - \omega_\nu$ e $\omega_0 + \omega_\nu$ são denominados, respectivamente, Stokes e anti-Stokes. Observamos que esses termos são multiplicados pela derivada da polarizabilidade em relação à coordenada normal, o que dá a seguinte condição (regra de seleção) para a atividade Raman de um modo de vibração:

$$\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_{q=0} \neq 0 \quad (3.54)$$

A Figura 3.8 mostra a visão quântica dos mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes). Tipicamente, os níveis vibracionais de um material possuem

energias tais que podem ser excitados por absorção de infravermelho (I.V.). Se a excitação ocorrer por um fóton de luz visível, o sistema poderá passar para um nível virtual intermediário e então retornar a um de seus níveis vibracionais emitindo um fóton, novamente na faixa do visível. Quando o estado vibracional final é igual ao inicial, a luz emitida tem a mesma frequência da luz incidente (espalhamento Rayleigh). Se a transição do nível virtual ocorre para um nível vibracional superior ao original, a frequência da luz emitida será menor do que a da luz incidente (Stokes). Por fim, se o nível vibracional final está abaixo do original, teremos emissão de luz com frequência maior do que a de incidência (anti-Stokes).

Figura 3.8 – Visão quântica para a absorção de infravermelho e espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.
Fonte: Elaborada pelo autor.

As regras de seleção para o espalhamento Raman podem ser obtidas quanticamente considerando que a transição entre dois níveis vibracionais $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ (auto estados) ocorre por uma perturbação causada pela interação do vetor dipolo induzido com o campo elétrico. A energia de interação é $\delta H = -\vec{P} \cdot \vec{E}$ e, pela Regra de Ouro de Fermi (56), a probabilidade $\mathcal{P}(\psi_1 \rightarrow \psi_2)$ de transição entre os estados é diretamente proporcional a:

$$\mathcal{P}(\psi_1 \rightarrow \psi_2) \propto |\langle \psi_1 | \vec{P} \cdot \vec{E} | \psi_2 \rangle|^2 \quad (3.55)$$

Substituindo a expressão para o campo elétrico induzido:

$$\mathcal{P}(\psi_1 \rightarrow \psi_2) \propto \left| \left\langle \psi_1 \left| \sum_i P_i E_i \right| \psi_2 \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \psi_1 \left| \sum_{ij} E_i E_j \alpha_{ij} \right| \psi_2 \right\rangle \right|^2 \quad (3.56)$$

Sendo o campo elétrico um parâmetro externo ao sistema, podemos tratá-lo não como um operador mas como um escalar.

$$\mathcal{P}(\psi_1 \rightarrow \psi_2) \propto \sum_{ij} E_i E_j |\langle \psi_1 | \alpha_{ij} | \psi_2 \rangle|^2 \quad (3.57)$$

Logo, temos como condição para que haja transição entre os dois estados que pelo menos um dos elementos de matriz no somatório (denominados momentos de transição, μ_{ij}) seja não nulo:

$$\mu_{ij} = \langle \psi_1 | \alpha_{ij} | \psi_2 \rangle \neq 0 \quad (3.58)$$

Podemos novamente expandir a polarizabilidade até primeira ordem:

$$\mu_{ij} = \langle \psi_1 | \left(\alpha_{ij}^{(0)} + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q \right) | \psi_2 \rangle + \mathcal{O}(q^2) \quad (3.59)$$

$$\mu_{ij} \approx \alpha_{ij}^{(0)} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \langle \psi_1 | q | \psi_2 \rangle \neq 0 \quad (3.60)$$

Os estados $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, por terem energias diferentes, são ortogonais, anulando o primeiro termo da equação (3.60). Analisando o segundo termo, obtemos duas condições para a atividade Raman. A primeira é a variação não nula da polarizabilidade com a coordenada normal, resultado já obtido anteriormente (equação (3.54)). A segunda condição é $\langle \psi_1 | q | \psi_2 \rangle \neq 0$. Como q é um operador ímpar, essa condição só será satisfeita quando os estados inicial e final tiverem paridades distintas.

Os estados denotados por $|\psi_i\rangle$ são modos vibracionais da rede cristalina caracterizados por um vetor de onda $\vec{k}$ cujo módulo k é o número de onda. Devido à periodicidade da rede, todos os modos podem ser representados por vetores de onda contidos na região próxima à origem do espaço de momentos denominada primeira zona de Brillouin. Para uma cadeia unidimensional de átomos idênticos separados por um parâmetro de rede a , a primeira zona é o intervalo $[-\pi/a, +\pi/a]$ do espaço recíproco a ela associada. Para redes tridimensionais a primeira zona de Brillouin é definida por uma cela de Wigner-Seitz cujo formato depende da estrutura em questão, porém suas dimensões típicas continuam sendo da ordem do inverso do parâmetro de rede do cristal. (50)

Os modos observados por espectroscopia Raman e I.V podem ser excitadas diretamente por um fóton tipicamente na faixa de infravermelho próximo, com comprimento de onda da ordem de 1–10 μm e número de onda de 10^4 – 10^5 cm^{-1} . As vibrações excitadas por esses fótons são fônons que encontrando-se portanto no centro da primeira zona de Brillouin, que possui dimensões da ordem de 10^8 cm^{-1} para parâmetros de rede da ordem de Ångstron. Assim, na análise dos espectros Raman iremos considerar apenas modos no centro da primeira zona de Brillouin, que representam vibrações próximas às posições simétricas de

equilíbrio do cristal. Na análise de modos consideramos, dessa forma, que todas as vibrações observadas são consistentes com a simetria pontual dos sítios cristalográficos na cela unitária.

4 Procedimento experimental

4.1 Obtenção e caracterização dos pós

A primeira etapa experimental do trabalho foi a síntese de pós dos compostos BCN-18 e BCN-R (R = Y, Gd, Sm, Nd), realizada via reação em estado sólido. Essa reação ocorre pelo tratamento térmico (calcinação) de misturas estequiométricas de óxidos e carbonatos dos metais que constituem os compostos finais. Os precursores utilizados foram BaCO₃ (Alfa Aesar; 99,95%), CaCO₃ (Alfa Aesar; 99,95%), Nb₂O₅ (CBMM-Araxá; grau óptico), Y₂O₃ (Alfa Aesar; 99,9%), Sm₂O₃ (Alfa Aesar; 99,9%), Nd₂O₃ (Fluka; 99,9%) e Gd₂O₃ (Alfa Aesar; 99,99%). As reações (não balanceadas) de formação dos compostos têm a forma:

Antes da síntese, os precursores foram submetidos a um pré-tratamento térmico. Nessa etapa, os carbonatos e o óxido de nióbio foram aquecidos a 130 °C por 24 h, já os óxidos de terras raras, por possuírem considerável reatividade em relação ao CO₂ e à água atmosféricos, exigem tratamentos a temperaturas maiores do que 900 °C. (57) Dessa forma, esses óxidos foram submetidos a um tratamento térmico a 950 °C por 12 h, com taxa de aquecimento de aproximadamente 450 °C/h. Após esse tratamento, os precursores para as composições BCN-R foram pesados em suas proporções estequiométricas e misturados por 24 h em moinho de bolas. A mistura foi feita em um recipiente plástico com cilindros de moagem de zircônia (ZrO₂) (altura e diâmetro de 0,95 mm) em solução de álcool isopropílico. As misturas foram então secas por 24 h em estufa a 80 °C.

Previamente à obtenção dos pós finais a partir das misturas de precursores, foi realizada uma análise preliminar da formação das fases finais durante o processo de calcinação. Para o estudo, amostras das misturas dos precursores para síntese das composições BCN-R foram submetidas à análise térmica simultânea, ou STA (*Simultaneous Thermal Analysis*), em um equipamento Netzsch, modelo STA 409. Tal análise consistiu da submissão de cada amostra a uma programação controlada de temperatura com aquecimento da temperatura ambiente até 1200 °C com taxa de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético

(mistura de N_2 e O_2), sendo coletados simultaneamente durante o aquecimento dados de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (CED).

Na termogravimetria, a massa da amostra é monitorada como função de sua temperatura, permitindo o acompanhamento de perdas de massa durante o aquecimento, enquanto a calorimetria exploratória diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) consiste em submeter um material inerte de referência à mesma programação de temperatura utilizada no aquecimento da amostra analisada. A diferença na potência necessária para aquecer a amostra e a referência é medida continuamente e eventos térmicos endotérmicos ou exotérmicos ocorridos podem ser medidas por variações nessa diferença.

Após a análise térmica, novas amostras das misturas de precursores para BCN-R foram separadas para um estudo dos parâmetros de calcinação, no qual pós de cada material foram calcinados independentemente nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C por 2 horas, e de 1200 °C por 1, 2, 5 e 8 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. Todas as amostras calcinadas foram analisadas estruturalmente via difração de raios X, concluindo o estudo de formação de fase.

Todos os experimentos de difração de raios X realizados neste trabalho foram feitos utilizando-se um difratômetro Rigaku Ultima IV, com radiação tipo CuK_{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), monocromador de grafite e filtro de Ni para retirada de radiação K_{β} . Os difratogramas utilizados em todas as análises foram coletados em modo de varredura contínua na faixa $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$, com passo de $0,02^{\circ}$ e velocidade de $1^{\circ}/\text{min}$.

Figura 4.1 – Fluxograma do método de síntese em estado sólido dos compostos BCN-18 e BCN-R

Fonte: Elaborada pelo autor.

O estudo de síntese acima descrito determinou que um processo de dupla calcinação deve ser usado na síntese dos pós de BCN-R. Nesse estágio, a composição BCN-18 foi incluída ao conjunto estudado, para a qual foram preparadas misturas de precursores da

mesma forma como descrito para os pós de BCN-R e utilizados os mesmos parâmetros de calcinação. Assim, misturas para as composições BCN-18 e BCN-R foram calcinadas a 1200 °C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 3°C/min. Os pós calcinados foram moídos em solução de álcool isopropílico utilizando os mesmos cilindros de zircônia da mistura de precursores, com uma proporção de 4:5 de massa de álcool isopropílico em relação à massa de pó. As etapas de calcinação e moagem foram então repetidas para a obtenção das fases finais. O processo completo de síntese é resumido na Figura 4.1. Após a segunda calcinação foram coletados difratogramas dos pós resultantes das cinco composições sintetizadas para verificação da fase final obtida.

4.2 Confeção de corpos cerâmicos densos

Obtidos os pós de BCN-18 e BCN-R pela síntese em estado sólido, a próxima etapa para a fabricação das cerâmicas foi conformação dos pós em pastilhas. Para isso foram utilizados moldes como os diagramados na Figura 4.2 (e), que consistem em uma cavidade cilíndrica, onde o pó é adicionado, e um pistão móvel que exerce uma pressão uniaxial a frio controlada sobre o pó a ser conformado. Foram fabricadas cerâmicas em dois tamanhos distintos: 1) cerâmicas conformadas em um molde com cavidade 12 mm de diâmetro, utilizadas para experimentos de difração de raios X e 2) cerâmicas conformadas em um pastilhador com cavidade de 7 mm de diâmetro, utilizadas nas demais análises.

Para a conformação das amostras de menor diâmetro, foram adicionados ~ 0,35 g de pó da composição desejada à cavidade do molde, sobre a qual foi aplicada uma pressão uniaxial de 150 Kgf/cm² (15 MPa) por 2 min. Em seguida, as amostras, já em formato cilíndrico, foram submetidas à prensagem isostática a frio a 300 MPa por 10 min.

A resistência mecânica das pastilhas conformadas da forma acima descrita não é suficiente, porém, para a fabricação das amostras de maior diâmetro, que se quebram facilmente, dificultando ou impossibilitando seu manuseio pré-sinterização. Para aumentar a resistência das amostras conformadas pelo molde de 12 mm utilizou-se um agente ligante, no caso o polivinil butinal (PVB), composto polimérico (vide Figura 4.2 (a)) que pode ser misturado ao pó antes da conformação e se degrada quando aquecido. O procedimento de conformação está esquematizado na Figura 4.2. Nesse, 3% em massa de PVB em relação à massa utilizada de pó foi previamente dissolvido em acetona. Ao sistema PVB+acetona foi adicionado o pó a ser conformado (~ 1,5 g por amostra) e a mistura PVB+acetona+pó foi

misturada manualmente até a evaporação da acetona, deixando uma mistura do pó cristalino e do PVB. Essa mistura é então conformada de maneira análoga à feita para as amostras de menor dimensão, sendo utilizada uma pressão uniaxial de 300 Kgf/cm² (30 MPa) por 2 min e pressão isostática de 300 MPa por 10 min. Por fim, as pastilhas foram tratadas a 500 °C por 1h, com aquecimento e resfriamento a uma taxa de 1 °C/min, para eliminação do PVB, resultando em pastilhas conformadas dos pós cristalinos.

Figura 4.2 – Processo de conformação de pastilhas cerâmicas com uso de ligante PVB.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As pastilhas conformadas foram então sinterizadas. Os parâmetros para a fabricação de BCN-Y descritos por WANG et al. (15) definem uma sinterização a 1550 °C por 5 h com taxas de aquecimento e resfriamento de 2°C/min e 10°C/min, respectivamente. No entanto, testes com diferentes tempos de sinterização (5, 8 e 12 h) realizados com amostras de BCN-Y preparadas neste trabalho estabeleceram que um aumento no tempo de sinterização resulta em cerâmicas com microestrutura mais homogênea em relação àquelas sinterizadas a menor tempo. Dessa forma, amostras de todos os compostos BCN-R e BCN-18 foram sinterizadas 1550°C por 12 h, sobre suporte de platina, com as mesmas taxas acima descritas.

A Figura 4.3 (a) traz a aparência de um conjunto de amostras de BCN-R antes da sinterização. Todas as pastilhas não sinterizadas possuem coloração branca, exceto a composição BCN-Nd de coloração marrom. Após a sinterização todas as amostras adquiriram coloração preta, como mostrado na Figura 4.3 (b). O escurecimento das amostras após a sinterização ocorreu apenas em uma camada superficial (como ilustrado pelo corte transversal de uma amostra de BCN-Y, mostrado na Figura 4.4), exceto no caso do BCN-Nd, que

apresenta a mesma coloração escura por toda a extensão da amostra. As amostras de BCN-18 também apresentam escurecimento limitado à borda, com interior de coloração mais clara.

Figura 4.3 – Amostras cerâmicas (a) antes e (b) depois da sinterização, sobre placa de platina.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.4 – Corte transversal em amostra cerâmica de BCN-Y.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Caracterização (micro)estrutural

Após a sinterização, amostras cerâmicas de 12 mm foram polidas para a remoção da camada escura superficial e submetidas a uma análise por difração de raios X, feita com os mesmos parâmetros descritos para a análise dos pós. No caso das cerâmicas, porém, além da varredura contínua realizada no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, foram conduzidas coletas nas regiões $17,4^\circ \leq 2\theta \leq 18,9^\circ$ e $28,8^\circ \leq 2\theta \leq 31,2^\circ$ em modo de aquisição em passos (*step scan*), com intervalo de $0,015^\circ$ entre passos e tempo de aquisição de 20 s por passo. Essas regiões correspondem respectivamente às reflexões (111) e (220) nos difratogramas dos materiais aqui estudados.

A caracterização microestrutural dos materiais foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) em amostras de todas as composições sinterizadas a 1550°C por 12 h, bem como nas amostras de BCN-Y sinterizadas na mesma temperatura por 5 e 8 h (fabricadas para a otimização do tempo de sinterização). As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura FEI (Inspect F-50) com fonte de elétrons tipo canhão de emissão por campo, FEG (*Field Emission Gun*), equipado com espectrômetro de raios X para análise

composicional via espectroscopia de energia dispersiva, EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). As micrografias foram feitas em cerâmicas polidas e tratadas termicamente a 1500°C para revelação de grão.

4.4 Caracterização vibracional por espectroscopia Raman

A Figura 4.5 esquematiza o princípio experimental para realização de espectroscopia Raman confocal, utilizada nesse trabalho para a caracterização dos modos Raman ativos de amostras cerâmicas. A técnica consiste na utilização de um microscópio para a focalização de um feixe de radiação laser, o que permite a coleta de espectros sobre uma área da amostra de dimensões micrométricas. Para os experimentos apresentados neste trabalho foi utilizada uma fonte laser de estado sólido (Nd:YAG, $\lambda = 532$ nm). Como mostrado na Figura 4.2, a componente de luz retro espalhada pela amostra passa por um filtro para a atenuação da componente de espalhamento Rayleigh e segue para um espectrógrafo acoplado a um sensor tipo detector de carga acoplada (CCD) que faz a coleta dos espectros, sendo ligado a um microcomputador. Uma câmera é adicionada ao sistema para observar a região analisada. Utilizou-se um espectrômetro Horiba *Jobin-Yvon* HR 800 Evolution com uma grade holográfica de 1800 ranhuras por mm a fim de garantir uma resolução inferior ou igual a 1 cm^{-1} . Uma objetiva de 50× com abertura numérica $NA = 0,35$ foi suficiente para garantir uma resolução espacial da ordem de 1 μm . A detecção da luz Raman foi realizada via sensor CCD resfriado a -70 °C por efeito Peltier. Todos os experimentos foram realizados em condições ambientes.

Os espectros obtidos foram reduzidos pelo fator populacional de Bose-Einstein, (58) dado pela equação (4.3), onde ν é o número de onda de um ponto com intensidade I medida e I_0 reduzida. Em seguida, foram decompostos como uma soma de funções Lorentzianas de largura γ_j e centro ν_j , como mostrado na equação (4.4).

$$I_0(\nu) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] I(\nu). \quad (4.3)$$

$$I_0(\nu) = I_{bg} + \sum_j \frac{I_j \gamma_j^2}{\gamma_j^2 + (\nu - \nu_j)^2}. \quad (4.4)$$

Figura 4.5 – Princípio para a realização de espectroscopia Raman associada à microscopia confocal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Duas coletas de espectros Raman foram realizadas para amostras de BCN-18 e BCN-R. Para ambas, foram utilizadas cerâmicas com apenas uma das faces polidas, restando a superfície escurecida mostrada na Figura 4.4 apenas em suas laterais e face inferior, revelando a heterogeneidade entre superfície e interior na face polida. A primeira coleta foi realizada na região central (polida) das amostras de cada composição. Já a segunda medida consistiu em coletar espectros Raman de uma série de pontos próximos à borda da amostra espaçados de 10 μm . Com apenas a face analisada polida, espera-se observar quaisquer efeitos associados à superfície das cerâmicas quando os espectros são feitos na borda dessa face.

Além das medidas de espectros pontuais, a espectroscopia Raman também auxiliou na execução de um teste de estabilidade química, no qual amostras submetidas a vapor de água foram analisadas com o objetivo de investigar as características de sua degradação. Mais detalhes dessa análise são fornecidos na seção de resultados.

4.4 Caracterização elétrica

Para realização das medidas elétricas por espectroscopia de impedância, amostras cerâmicas foram polidas para a remoção da camada escura superficial e às suas faces planas foi depositada platina metálica, que serviu como eletrodo. A Figura 4.6 esquematiza a montagem do experimento para as medidas de impedância. Nessa representação, as amostras estão localizadas dentro de um forno cilíndrico com controle de aquecimento, o que permite a

obtenção de espectros de impedância em diferentes temperaturas. As faces da amostra recobertas de platina são ligadas a um impedancímetro Solartron modelo 1260 com interface dielétrica Solartron modelo 1296A. Um termopar adicionado ao sistema permite monitorar a temperatura nas proximidades da amostra durante os experimentos.

Figura 4.6 – Arranjo experimental para as medidas de impedância elétrica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No aparato experimental utilizado, as amostras são acondicionadas no interior do forno por um porta-amostras que permite o aquecimento de cerâmicas distintas de forma simultânea. O conjunto de forno e porta-amostras é mostrado na Figura 4.7. Nele, as amostras repousam sobre uma base cerâmica recoberta de platina, que fica no interior do forno. Fios de platina no interior de hastes verticais cilíndricas de alta alumina ligam as faces das amostras opostas à base de platina a contatos externos. Todos os espectros de impedância foram coletados em atmosfera ambiente.

Figura 4.7 – Conjunto experimental de forno e porta amostras utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para caracterização elétrica completa, foram realizados dois tipos distintos de medida. O primeiro tipo consiste em obter espectros de impedância contínuos em um intervalo de frequências de 100 mHz a 1 MHz, com 20 pontos por década, a temperaturas fixas. Os espectros assim obtidos são denominados de isothermas. Para sua obtenção, as amostras são primeiramente aquecidas até uma temperatura de 550 °C, que é mantida por 30 minutos. Em seguida, são arrefecidas até patamares fixos de temperaturas sucessivamente menores, nos quais os espectros são coletados.

A segunda forma de medida elétrica realizada é a de varredura em temperatura. Nessa medida, uma amostra cerâmica com eletrodos de platina é aquecida até 550 °C e mantida a essa temperatura por 30 minutos. Em seguida a cerâmica é arrefecida a uma taxa fixa constante (< 1 °C/min). Enquanto a temperatura da amostra analisada decai, sua impedância é medida ciclicamente para um conjunto limitado de frequências. Ao final do experimento, os dados coletados revelam, para cada frequência, a dependência contínua da impedância com a temperatura. Ao contrário das isothermas, que são curvas da impedância em função da frequência para temperaturas fixas, os dados das varreduras permitem obter curvas de impedância e reatância em função da temperatura para frequências fixas.

5 Resultados e discussão

5.1 Formação de fase e caracterização estrutural dos pós

Os resultados das análises térmicas de TG e CED para a mistura utilizada na síntese de BCN-Y são ilustrados na Figura 5.1. Os resultados dessas aquisições para as outras composições do sistemas BCN-R mostraram comportamento similar. As curvas obtidas atingem um patamar constante a partir de 1100 °C, indicando que a reação química da síntese está completa nessa temperatura. As linhas tracejadas verticais assinalam as temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200 °C, que foram utilizadas no estudo de síntese.

Figura 5.1 – Análise térmica por TG e CED para mistura utilizada na síntese de BCN-Y. Linhas tracejadas verticais indicam temperaturas utilizadas no estudo de síntese.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.2 (a) traz os difratogramas para amostras em pó de BCN-Y calcinadas por 5 h às diferentes temperaturas indicadas no gráfico de análise térmica. A indexação dos picos de difração foi feita com base na estrutura $\text{Ba}_2\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6$ com $y = 0,215$, uma perovskita cúbica com ordenamento 1:1 (ICSD-9340). (59) A amostra preparada a 900 °C traz diversas reflexões não compatíveis com a fase objetivo da síntese, enquanto aquela calcinada a 1000 °C já mostra os principais picos desejados juntamente com algumas reflexões associadas a fases secundárias. Os difratogramas das amostras das temperaturas 1100 e 1200 °C mostram apenas picos em regiões compatíveis com fase final de BCN-Y, porém há a presença de picos duplicados, cuja configuração se altera com a temperatura.

Ao passo que as análises térmicas não mostram fenômenos ocorrendo na faixa entre 1100 e 1200 °C, a difração de raios X tem um comportamento dinâmico nessa faixa de

temperatura. Isso indica que, completada a reação química de síntese, o sistema passa por uma transição estrutural. Isso pode ser observado na Figura 5.2 (b), onde os difratogramas das amostras calcinadas a 1200 °C por diferentes intervalos de tempo são mostrados. Nesse caso, todas as amostras apresentaram apenas as reflexões em regiões características da fase final desejada do BCN-Y, no entanto observamos picos duplicados para a maior parte das reflexões, sendo a configuração dos picos duplos alterada pela variação no tempo de calcinação. A alteração estrutural ocorrida na região entre 1100 e 1200 °C é indicada pelo aparecimento do pico (111) entre os difratogramas na Figura 5.2 (a) das amostras calcinadas nessas temperaturas, como pode ser demonstrado por cálculos de fator de estrutura. (60)

Figura 5.2 – Difratogramas de pós de BCN-R com diferentes condições de síntese. (a) Calcinação por 5 h a diferentes temperaturas. (b) Calcinação a 1200 °C com por diferentes intervalos de tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinarmos o fator de estrutura para a perovskita dupla ordenada 1:1 realizando a soma na equação (3.15) sobre todos os átomos de sua cela unitária. O resultado obtido para $h = k = l = 1$, ou seja, para a reflexão associada ao plano cristalino (111) dessa estrutura é dado por:

$$F_{111} = 4(f_{B'} - f_{B''}) - 24f_O \text{sen}(\pi\Delta a), \quad (5.1)$$

onde $f_{B'}$, $f_{B''}$ e f_O representam os fatores de espalhamento atômico na posição associada à reflexão (111) para os átomos nos sítios B' , B'' e O , respectivamente, e Δa representa a diferença entre os tamanhos dos octaedros distintos, como mostrado na Figura 5.3. Quando os dois octaedros são idênticos (caso de uma estrutura perovskita não ordenada), ambos os termos da equação (5.1) se anulam: o primeiro devido à igualdade entre os fatores de espalhamento para os dois octaedros e o segundo pela diferença nula entre seus tamanhos. Portanto, um pico de difração (111) deve ser observado para uma perovskita ordenada 1:1, mas não para uma estrutura desordenada, podendo então ser tomado como uma assinatura desse tipo de ordenamento estrutural.

Figura 5.3 – Diferença entre o tamanho dos octaedros distintos em uma estrutura perovskita com ordenamento 1:1 do sítio B na direção [111].

Fonte: Elaborada pelo autor

De posse dessa informação, afirmamos que o ordenamento estrutural 1:1 emerge na estrutura entre as temperaturas 1100 e 1200°C de calcinação e podemos interpretar os picos duplicados nos difratogramas como indício de coexistência da fase 1:1 e de uma fase desordenada. A Figura 5.4 representa a região associada à reflexão (220) de difratogramas das composições BCN-R calcinadas às temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C juntamente com amostras finais de pó que passaram por um processo de dupla calcinação a 1200 °C. Nos pós calcinados a 1000 °C, o pico de maior ângulo é o pico principal nessa região, com um pico secundário de menor ângulo associado à fase ordenada 1:1. Essa configuração se inverte

continuamente e para 1200 °C o pico de menor ângulo tornou-se o pico principal. Por fim, nas amostras com dupla calcinação não observamos a duplicação dos picos. A presença dos picos duplos de difração observados nos difratogramas dos pós poderia ter sua origem na presença de uma componente da linha Cu-K β junto à radiação tipo Cu-K α considerada nas análises. Porém, o cálculo das distâncias esperadas entre picos associados a K β e K α demonstrou que a duplicação observada nos padrões de difração medidos é incompatível com essa hipótese. Como indicado na Figura 5.4, cada par de picos representa, neste caso, fases ordenada e desordenada coexistindo na amostra observada. De acordo com o descrito na seção 2.2 desta dissertação, o aparecimento de ordenamento 1:1 está relacionado à formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do material e consequente aumento de condutividade protônica.

Figura 5.4 – Região do reflexão (220) nos padrões de difração das composições BCN-R com diferentes condições de calcinação. São incluídas diferentes temperaturas de calcinação única e a calcinação dupla.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os padrões de difração completos para os pós preparados com dupla calcinação são apresentados na Figura 5.5. O BCN-18, que foi incluído no lote de pós sintetizados após a realização do estudo de formação de fase é mostrado juntamente aos pós de BCN-R. As composições BCN-Nd, BCN-Sm e BCN-Gd mostram fases bem definidas, com os picos descritos na literatura, sem duplicação. Já no caso do BCN-18, a dupla calcinação não foi suficiente para induzir o processo de ordenamento completo, já que seu difratograma mostra a duplicação de picos apresentada pelos BCN-R com calcinação única e não possui a reflexão (111) associada ao ordenamento. O BCN-Y possui padrão próximo ao daqueles para as outras composições BCN-R com pequena duplicação nas reflexões de maior ângulo.

Figura 5.5 – Difratomogramas para amostras em pó de BCN-R e BCN-18 obtidos com calcinação dupla a 1200 °C por 5 h. Asteriscos indicam picos não relacionados à fase final objetivada no caso do BCN-18.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Caracterização estrutural das cerâmicas próton-condutoras

A Figura 5.6 (a) representa os difratogramas obtidos para cerâmicas de todas as composições sintetizadas. Observa-se que após o processo de sinterização todos os difratogramas atingiram a configuração associada ao ordenamento 1:1, apresentando as reflexões esperadas, sem duplicação, de acordo com a ficha cristalográfica utilizada, inclusive aquela associada ao pico (111), a assinatura do ordenamento estrutural a longo alcance no sítio B. As reflexões no BCN-18 têm as mesmas posições da ficha cristalográfica, enquanto que para as composições BCN-R existe um deslocamento do padrão de difração na direção de menores ângulos, relacionado ao aumento no volume de cela. As Figuras 5.6 (b) e 5.6 (c) ilustram as regiões das reflexões (111) e (220) coletadas em modo de passos, para as mesmas amostras cerâmicas, e ajustadas com perfis do tipo pseudo-Voigt. Com essas medidas, observamos distintamente a presença do pico associado ao plano (111) em todas as amostras, o que demonstra a presença do ordenamento estrutural descrito anteriormente e justifica o emprego de uma estrutura tipo perovskita ordenada cúbica para a indexação dos padrões.

A determinação dos parâmetros de rede a partir dos picos de difração pode ser feita pela relação geométrica entre as distâncias interplanares d associadas a uma família de planos (hkl) e o parâmetro de rede a . No caso da cela cúbica com a qual trabalhamos temos:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (5.2)$$

Figura 5.6 – Difração de raios X para amostras cerâmicas de BCN-R. (a) Difrátogramas indexados (b) Regiões das reflexões (111) e (220). (c) Parâmetros de rede e ordenamento das estruturas.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

Para determinação dos parâmetros de rede, os ângulos 2θ em cada difratogramas foram obtidos com o ajuste de perfis tipo pseudo-Voigt aos picos observados. As posições angulares podem ser convertidas em distâncias interplanares por meio da lei de Bragg, vide equação (3.13), que por sua vez determinam os parâmetros de rede pela equação (5.2). Os resultados são mostrados na Figura 5.6 (c), onde as composições estão ordenadas no eixo horizontal em ordem crescente de raio médio do sítio B e os resultados mostram que a cela unitária cresce monotonicamente com o tamanho dos átomos, como esperado. Juntamente aos parâmetros de rede, representa-se o valor do parâmetro Ψ , definido como a razão entre as intensidades dos picos (111) e (220):

$$\Psi(\%) := \frac{I(111)}{I(220)} \times 100\%. \quad (5.3)$$

Esse parâmetro fornece uma medida do ordenamento estrutural a longo alcance observado nas estruturas em estudo. Os resultados mostram que os materiais BCN-18 e BCN-Y apresentam um maior ordenamento, enquanto os BCN-R com R lantanídeo apresentaram menor fração de ordenamento, com picos (111) menos intensos quando normalizados em relação à reflexão (220).

A Tabela 5.1 resume numericamente os resultados para os parâmetros de rede, bem como as densidades teóricas dos sistemas obtidas como a razão entre a massa dos átomos contida em uma cela unitária e o volume da cela cúbica observada via difração de raios X. A terceira linha da tabela mostra as densidades geométricas medidas das amostras cerâmicas

como porcentagem da densidade teórica para sua composição. As densidades finais obtidas são iguais dentro do erro experimental, sendo todas maiores do que 95%, o suficiente para que o efeito da porosidade sobre as propriedades condutivas possa ser desconsiderado.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede e densidades obtidas para amostras cerâmicas

Composição	BCN-18	BCN-Y	BCN-Gd	BCN-Sm	BCN-Nd
a (Å)	8,4096(8)	8,463(1)	8,470(1)	8,479(1)	8,497(2)
d_{teo} (g/cm ³)	5,76	5,63	5,69	5,74	5,78
d_{rel} (%)	96 ± 1	96 ± 1	96 ± 1	96 ± 1	97 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Caracterização microestrutural e composicional

A Figura 5.7 mostra uma série de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura para amostras sinterizadas a 1550 °C por diferentes intervalos de tempo (5, 8 e 12 horas) como descrito na seção 4.2. Observa-se que na cerâmica sinterizada por 5 h existem grãos de dimensão igual ou menor a 1 µm distribuídos na região dos contornos dos grãos de dimensão maior que compõem majoritariamente o volume da amostra. Tal microestrutura diminui a confiabilidade dos modelos aplicados à espectroscopia de impedância elétrica, que assumem uma distribuição homogênea de tamanhos de grão, além de dificultar a interpretação dos resultados de bloqueio elétrico e modelo de cargas espaciais.

Figura 5.7 – Micrografias obtidas para cerâmicas de BCN-Y sinterizadas a 1550°C por diferentes tempos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observou-se que a quantidade desses grãos de menor dimensão concentrados em regiões de contato de outros grãos tende a diminuir com o aumento do tempo de sinterização,

como é mostrado para as amostras com tempos de 8 h e 12 h, o que justifica a adoção do maior tempo como padrão para a fabricação das demais amostras utilizadas no trabalho. Apesar da evolução microestrutural observada, a mudança no tempo de sinterização não alterou significativamente a densificação das amostras, sendo que o valor da densidade geométrica relativa passou de $(97 \pm 1) \%$ na amostra sinterizada por 5 h para $(96 \pm 1) \%$ para a amostra sinterizada por 12 h, valores iguais dentro da incerteza das medidas.

As micrografias da superfície das cerâmicas de BCN-18 e BCN-R são mostradas respectivamente nas Figuras 5.8 e 5.9. A porosidade observada nas imagens é maior nas amostras de BCN-R do que na amostra de BCN-18, indicando que a adição de elementos terras raras modifica as propriedades de sinterização. Apesar da porosidade observada na microscopia, as densidades de todas as amostras ficaram acima de 95% da densidade teórica, como informado na Tabela 5.1.

Tabela 5.2 – Análise composicional via EDS para amostras cerâmicas de BCN-18 e BCN-R

Composição	R (%)	Nb (%)	Ca (%)	ΣB (%)	Ba (%)	O (%)
BCN-18	0	10,75(5)	8,83(6)	19,6(1)	22,35(5)	58,07(3)
BCN-18 (nominal)	0	12,133	7,866	20,0	20,0	60,0
BCN-Y	2,04(3)	9,58(5)	8,21(9)	19,8(1)	22,47(7)	57,70(4)
BCN-Gd	2,22(5)	9,67(8)	8,1(2)	20,0(1)	22,1(1)	57,81(6)
BCN-Sm	2,34(8)	9,60(8)	8,3(1)	20,2(1)	22,0(1)	57,78(6)
BCN-Nd	2,5(1)	9,60(9)	8,5(2)	20,6(1)	21,6(2)	57,82(7)
BCN-R (nominal)	2,0	10,133	7,866	20,0	20,0	60,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.8 – Micrografias de amostra cerâmica de BCN-18

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

Figura 5.9 – Micrografias de amostras cerâmicas de BCN-R.
Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

A Tabela 5.2 resume os resultados de análise composicional via EDS para amostras das cinco composições estudadas, onde as concentrações são dadas em porcentagem atômica. Os valores apresentados para cada amostra são médias sobre os resultados de 15 espectros pontuais e o erro na última casa indicado entre parênteses é oriundo do desvio padrão para o conjunto dos dados. Linhas com as composições nominais dos compostos foram adicionadas para comparação. Os resultados informam uma diferença entre a composição nominal e a composição medida pelo método de EDS, no entanto as composições medidas das amostras apresentam pequena diferença entre si, sendo a não estequiometria entre cálcio e nióbio similar em todas as amostras de BCN-R, assim como a deficiência de oxigênio. As somas das frações atômicas para os átomos do sítio B, representadas pela coluna ΣB na tabela, são as mesmas para todas as composições e são iguais à composição nominal. Ademais, o excesso de bário, que é similar em todas as amostras. Apesar da discordância entre as composições nominal e medida, a não estequiometria (objeto de estudo nesta dissertação) é apresentada na forma qualitativa esperada e as composições medidas permitem análise comparativa de propriedades elétricas entre as amostras não estequiométricas dopadas e não dopadas.

Figura 5.10 – Distribuição de tamanhos de grão para amostras cerâmicas.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

A distribuição dos tamanhos de grão é mostrada na Figura 5.10 na forma de um gráfico de caixas. O eixo vertical representa os tamanhos de grãos, e o intervalo vertical dos retângulos vai do percentil 25 até o percentil 75 dos dados (os 25% menores grãos estão abaixo dos retângulos e os 25% maiores grãos estão acima deles). A barra horizontal que divide cada caixa encontra-se no percentil 50 dos dados, ou seja, representa a mediana da distribuição. As linhas verticais mostram o intervalo entre os percentis 1 e 99 enquanto as barras verdes horizontais representam os valores menor, maior e médio da distribuição. Os

dados resumem um total de ao menos 1000 medições de tamanhos de grão por amostra, feitas em micrografias com o auxílio do software ImageJ. (61) Com a mudança do dopante nas composições estudadas o tamanho de grão variou entre $\sim 3 \mu\text{m}$, para o BCN-18 e $\sim 6 \mu\text{m}$, para o BCN-Nd, enquanto o desvio padrão varia entre $\sim 2 \mu\text{m}$ e $\sim 4 \mu\text{m}$, respectivamente, para as mesmas amostras. Os tamanhos de grão utilizados na análise das medidas elétricas são os tamanhos médios aqui obtidos.

5.4 Caracterização vibracional via espectroscopia Raman

A Figura 5.11 (a) resume os espectros Raman coletados na região central de amostras polidas de BCN-18 e BCN-R. Junto aos picos observados são indicadas as posições esperadas para os modos Raman ativos de uma perovskita complexa com ordenamento 1:1 no sítio B, identificados pela representação irredutível à qual pertencem.

Figura 5.11 – (a) Espectros Raman para amostras cerâmicas das composições BCN-18 e BCN-R (b) Região do modo A_{1g} da perovskita ordenada 1:1 com decomposição das curvas em perfis tipo Lorentziana para duas das composições. (c) Posição ω e largura Γ dos modos 1:1 e 1:2 em função da composição.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

A determinação dos modos ativos esperados foi realizada utilizando-se o método de análise de grupo de sítio nuclear, descrito por ROUSSEAU et al. (62) Nesse método, as vibrações do cristal, que respeitam as simetrias dos sítios, estão associadas a uma representação do grupo fator do grupo espacial da estrutura cristalina. A representação total para o cristal é obtida como uma soma direta das representações associadas a cada sítio cristalográfico da cela unitária. Para uma perovskita dupla ordenada A₂B'B''O₆, partimos dos

sítios contidos em sua cela (Tabela 5.3), descritos por WOODWARD (48), e consultamos o Volume A da Tabela Internacional para Cristalografia (ITC-A) (63) para obter a simetria pontual de cada sítio. As tabelas disponíveis em ROUSSEAU et al. (62) fornecem, então, as representações irredutíveis para os grupos pontuais de simetria dos sítios, que somados resultam na representação completa associada à vibração do cristal. A Tabela 5.3 mostra os sítios da perovskita ordenada juntamente com seus símbolos de Wyckoff, simetrias pontuais e suas representações irredutíveis escritas em termos de representações do grupo fator O_h , juntamente com a representação total obtida como soma das representações dos sítios.

A tabela de caracteres do grupo pontual O_h contém as combinações de operadores que se transformam de acordo com cada representação, permitindo separar Γ_{total} em partes associadas à translação dos sítios (modos acústicos), aos modos ativos no infravermelho (representações associadas a operadores de translação), à rotação (inativa em cristais), aos modos Raman ativos (representações associadas a operadores de polarizabilidade) e a modos sem atividade (silenciosos). As linhas inferiores da Tabela 5.3 mostram essa decomposição, que determina a existência de 4 modos Raman ativos. Dois dos modos têm simetria associada às representações A_{1g} e E_g do grupo O_h e dois têm a simetria da representação F_{2g} .

Tabela 5.3 – Sítios cristalinos em estrutura perovskita ordenada $A_2B'B''O_6$, sítios de Wyckoff, simetria pontual e representações irredutíveis.

Sítio	S. de Wyckoff	Simetria	Representação irredutível
A	8c	T_d	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
B'	4b	O_h	F_{1u}
B''	4a	O_h	F_{1u}
O	24e	C_{4v}	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$
Γ_{total}			$A_{1g} \oplus E_g \oplus 5F_{1u} \oplus F_{1g} \oplus 2F_{2g} \oplus F_{2u}$
Γ_{acust}			F_{1u}
Γ_{IV}			$4F_{1u}$
Γ_{silenc}			$F_{1g} \oplus F_{2u}$
Γ_{Raman}			$A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

As posições dos picos associados a cada modo (número de onda associado à vibração) não podem ser obtidas da análise via teoria de grupos descrita acima e devem ser calculadas diretamente a partir da dinâmica da rede cristalina. Referimos a DIAO et al. (64) para a

definição dos modos mostrada na Figura 5.11. Observamos que os modos não aparecem como picos com perfil tipo Lorentziana bem definidos, porém como regiões que devem ser ajustada por vários picos. Isso pode ser explicado pela existência de regiões desordenadas ou com ordenamento tipo 1:2 que podem estar presentes em meio à estrutura ordenada 1:1. (65-66) Essa coexistência pode ser observada na espectroscopia Raman devido a sua sensibilidade a ordenamento de curto alcance, ao contrário da difração de raios X que observa apenas ordenamentos de longo alcance.

A Figura 5.11 (b) mostra a decomposição da região A_{1g} em curvas Lorentzianas para amostras BCN-18 e BCN-Nd nas quais temos a coexistência de picos associados a ordenamentos 1:1 e 1:2, (67) além de um pico indicado com hachura verde adicionado para o ajuste da curva experimental e provavelmente devido à desordem na estrutura. No caso do BCN-Nd observamos a existência de um pico centrado em 700 cm^{-1} . Esse pico foi atribuído por VALDEZ-RAMIREZ et al. (33) à presença de vacâncias de oxigênio, com base em um estudo comparativo de várias composições do tipo $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. A Figura 5.11 (c) mostra a largura Γ e posição ω dos picos atribuídos aos ordenamentos 1:1 e 1:2, onde observamos um aumento na largura dos picos com a dopagem do material, relacionado a um aumento na desordem e quantidade de defeitos nas amostra de BCN-R em relação ao BCN-18, juntamente com o deslocamento para menores números de onda, associado à mudança no sítio central dos octaedros (sítio B) e consequente mudança na frequência dos movimentos dos oxigênios.

Os espectros mostrados na Figura 5.13 (a) foram obtidos na borda da face polida das amostras cerâmica, onde as posições, indicadas em micrômetros, são medidas da borda da amostra (que se encontra na posição $0\text{ }\mu\text{m}$) em direção ao seu centro, como ilustrado na Figura 5.12. Novamente observamos os modos nas posições esperadas para o ordenamento 1:1 juntamente com outros modos associados aos fenômenos de desordem e domínios de ordenamento 1:2 detectados pela sensibilidade local da espectroscopia Raman. No gráfico é indicada a posição do pico associado às vacâncias de oxigênio que aparece de forma mais intensa em uma região entre 10 e $100\text{ }\mu\text{m}$, como é evidenciado pelas decomposições mostradas na Figura 5.13 (b) para os espectros nas posições 60 e $120\text{ }\mu\text{m}$. A diminuição no número de onda dos modos representados na Figura 5.13 (c) corrobora a interpretação do pico a 700 cm^{-1} como sendo associado às vacâncias de oxigênio, uma vez que a incorporação de oxigênio (hidroxilas) à estrutura aumenta a massa total dos octaedros ($\omega \sim \sqrt{k/m}$).

Figura 5.12 – Medidas realizadas próximas à borda da superfície polida de uma amostra cerâmica.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.13 – (a) Espectros Raman em diferentes posições próximas à borda de uma cerâmica de BCN-Nd polida. (b) Região do modo A_{1g} da perovskita ordenada 1:1 com decomposição das curvas em perfis tipo Lorentziana para espectros de dois pontos diferentes.. (c) Posição dos modos em função do local de medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.14 – Mapas unidimensionais mostrando a região A_{1g} do espectro Raman em função da posição relativa à borda da amostra medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A existência de uma região próxima à borda da amostra onde o pico associado a vacâncias de oxigênio é mais intenso pode ser evidenciada nos mapeamentos mostrados na

Figura 5.14, que adotam o mesmo sistema de referência utilizado nos espectros mostrados na Figura 5.13. Pode-se notar que as cerâmicas de todas as composições, exceto o BCN-18, apresentam uma região aproximadamente entre 15 e 85 μm com maior concentração de vacâncias de oxigênio. As amostras com dopagem por terras raras, para as quais se espera uma maior concentração de defeitos protônicos, são aquelas que possuem vacâncias de oxigênio em sua superfície. Uma hipótese é a de que esse fato esteja relacionado à formação de uma maior quantidade de defeitos tipo vacância de oxigênio na região próxima à borda da amostra durante o processo de sinterização, tal que na amostra final o preenchimento das vacâncias, dado pela equação (2.1), não seja completo nessa região. Esse efeito é maior nas cerâmicas que possuem maior concentração nominal de defeitos, as BCN-R.

Por fim, temos o experimento de degradação (estabilidade química) das amostras com vapor d'água, que foi conduzido submetendo cerâmicas com uma face polida de todas as composições a uma atmosfera úmida aquecida durante 1 hora, conforme mostrado na Figura 5.15 (a). Após o tratamento, apenas a cerâmica BCN-Nd apresentou evidências de degradação. Uma imagem microscópica de sua superfície é apresentada na Figura 5.15 (b) onde nota-se a formação de crateras, que se espalham por toda a superfície polida da amostra. Espectros Raman nessas regiões evidenciaram a presença da fase de BaCO_3 majoritariamente, sendo esse um subproduto esperado da degradação dessas amostras. Para observar a distribuição de carbonato de bário na superfície, uma região quadrada de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ foi mapeada (identificada no detalhe (c)). Nesse processo, a área é discretizada em uma matriz 50×50 (cada ponto correspondendo a uma área de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diâmetro) onde um espectro Raman é coletado para cada ponto.

O carbonato de bário possui um modo Raman ativo bastante intenso em 1056 cm^{-1} , (68) enquanto os espectros de BCN-Nd possuem maior intensidade em região próxima a 800 cm^{-1} . As Figuras 23 (d) e (e), mostram as intensidades integradas dos espectros Raman nos intervalos $770\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ e $1045\text{-}1065 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, como função da posição medida. Esses mapeamentos permitem distinguir as fases degradada e não degradada. A parte (f) é uma superposição dos mapas (d) e (e), onde a cor vermelha é associada à fase cúbica do BCN-Nd e a cor azul à fase do carbonato de bário. Os espectros Raman pontuais não mostraram indício de coexistência de fases. Concluímos que existe na amostra exposta ao vapor uma clara segregação da fase degradada nas crateras e fraturas observadas, levando à perda de resistência mecânica da amostra (que facilmente volta à forma de pó). Ficou claro que a amostra com Nd possui baixa estabilidade química frente ao contato com vapor d'água. Esse experimento demonstrou ainda a versatilidade da técnica Raman para avaliação da

estabilidade química em cerâmicas próton-condutoras ao revelar e separar a presença dos subprodutos da degradação.

Figura 5.15 – (a) Configuração de teste de estabilidade química; (b) Imagem microscópica com objetiva de 20× da superfície plana da cerâmica de BCN-Nd após tratamento com vapor d'água por 1 h; (c) Detalhe da região assinalada na parte (b); (d) Mapeamento de intensidades espectrais no intervalo 700-800 cm^{-1} referente à fase cúbica do BCN-Nd; (e) Mapeamento de intensidades espectrais no intervalo 1045-1065 cm^{-1} referente à fase de BaCO_3 e (f) Superposição dos mapa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5 Caracterização elétrica via espectroscopia de impedância

A Figura 5.16 apresenta o gráfico de Cole-Cole obtido para uma amostra cerâmica de BCN-18 a 348 K, juntamente com o ajuste dos dados feito por meio de um modelo de circuito equivalente mostrado no detalhe do gráfico. Ao contrário dos espectros calculados para unidades de circuito RC e RQ, a curva obtida apresenta três contribuições bem resolvidas. A região de menor frequência, à direita no gráfico, possui um comportamento aproximadamente linear, que é seguido por dois arcos semelhantes aos trabalhados na sessão 3.2. No circuito equivalente, os arcos são representados por unidades RCQ e a parte linear por uma unidade CPE. As respostas elétricas de todas as amostras cerâmicas possuem um comportamento qualitativamente semelhante, com um ou mais arcos contribuindo para o espectro final.

Figura 5.16 – Espectro de impedância para amostra de BCN-18 ajustado com um modelo de circuito equivalente.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A interpretação dos espectros de impedância obtidos deve levar em consideração a microestrutura granular dos materiais cerâmicos. Nesse caso, os circuitos equivalentes devem incluir e distinguir as propriedades elétricas de duas regiões eletricamente distintas dentro da amostra: grão e contorno de grão. O modelo Brick-Layer (69–71) é largamente utilizado para essa modelagem e consiste em representar o material cerâmico como uma rede de grãos cúbicos idênticos e igualmente espaçados intercalados por camadas estreitas de contorno de grão. A Figura 5.17 (a) ilustra essa descrição aplicada a uma amostra cerâmica com eletrodos metálicos depositados sobre duas de suas faces planas, entre os quais uma tensão externa alternada é aplicada para a medição dos espectros de impedância.

Os grãos e contornos de grão são considerados como duas fases homogêneas com propriedades elétricas intrínsecas distintas. A Figura 5.7 (b) ilustra uma unidade de repetição a partir da qual a microestrutura da cerâmica pode ser gerada, contendo uma unidade de grão e duas unidades de contorno de grão (denominadas contornos paralelo e perpendicular). Com a hipótese de que a corrente percorre o material apenas na direção perpendicular aos eletrodos, existem dois caminhos distintos para o movimento de cargas: um caminho formado por grãos e contornos perpendiculares intercalados e um caminho formado somente por contornos paralelos, como evidenciado na Figura 5.7 (c).

Adotando a visão fornecida por esse modelo, podemos interpretar o comportamento dos espectros de impedância para as amostras cerâmicas considerando que sua resposta pode ser modelada por um circuito equivalente como o da Figura 5.17 (d), que contém todos os elementos mostrados em (c). Cada um dos elementos (grão, contornos de grão paralelo e perpendicular) pode ser representado por uma unidade RC (72), RQ (71) ou RCQ (53).

Devido à usual maior resistividade da fase de contorno de grão em relação à fase de grão, somada à geometria desfavorável da condução pelo contorno de grão paralelo (maior comprimento e menor área de seção transversal), o ramo superior do circuito na Figura 5.17 (d) usualmente não é utilizado na modelagem de materiais cerâmicos (71), sendo o ramo inferior o modelo final a ser aplicado aos dados experimentais.

Figura 5.17 – (a) Material cerâmico representado pelo modelo Brick-Layer. (b) Unidade de microestrutura para a cerâmica modelada. (c) Caminho da corrente por uma unidade de microestrutura. (d) circuito equivalente associado ao modelo.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

No caso do circuito utilizado para modelar o espectro da Figura 5.16, um CPE foi adicionado além de duas unidades RCQ para modelar o efeito em baixas frequências que está relacionado ao bloqueio elétrico pelo eletrodo da amostra. Em todos os espectros para amostras de BCN-18 e BCN-R o efeito de eletrodo (quando presente) foi modelado por um CPE (quando seu comportamento era linear) ou uma unidade RQ (quando se apresentava como um arco).

Para determinar qual dos modelos (RC, RQ ou RCQ) deveria ser utilizado para modelar os efeitos de grão e contorno nos espectros de impedância medidos, adotou-se o seguinte procedimento: primeiramente cada espectro é ajustado utilizando-se um modelo onde grão e contorno são modelados por unidades RCQ. Em seguida, as frequências de relaxação dessas unidades são calculadas resolvendo-se a equação (3.36) para os dados ajustados utilizando o software Mathematica (73). Se a diferença percentual entre a frequência de relaxação para a unidade RCQ e aquela para uma unidade RQ (ou RC) com os mesmos valores de R e Q (ou C) é menor do que 0,5%, então a unidade RCQ deve ser substituída pela RQ (ou RC). A pequena diferença entre as frequências de relaxação, por exemplo, entre

circuitos RQ e RCQ indica que o capacitor C na unidade RCQ sobredimensiona o ajuste, podendo ser eliminado sem prejuízo ao resultado final.

Independente da unidade utilizada para cada elemento do modelo, o ajuste do circuito a um espectro de impedância fornece valores de resistência e capacitância (ou pseudocapacitância) para os grãos (R_g e C_g), contornos paralelos ($R_{gb\parallel}$ e $C_{gb\parallel}$) e contornos perpendiculares ($R_{gb\perp}$ e $C_{gb\perp}$). Cada uma dessas fases possui propriedades intrínsecas de condutividade (σ_g , $\sigma_{gb\parallel}$, $\sigma_{gb\perp}$) e permissividade elétrica (ϵ_g , $\epsilon_{gb\parallel}$, $\epsilon_{gb\perp}$). Ao analisarmos nossos espectros, consideramos uma amostra cerâmica de área A e espessura H modelada pelo modelo Brick-Layer com grãos de aresta D_g e contornos de espessura δ_{gb} .

Assumimos que as propriedades intrínsecas dos contornos paralelos e perpendiculares são as mesmas e que todas as permissividades elétricas são iguais, inclusive as permissividades de grão e contorno:

$$\sigma_{gb\parallel} = \sigma_{gb\perp} = \sigma_{gb}, \quad (5.4)$$

$$\epsilon_{gb\parallel} = \epsilon_{gb\perp} = \epsilon_{gb} \approx \epsilon_g. \quad (5.5)$$

Com essas definições e suposições, podemos escrever equações relacionando as propriedades intrínsecas do material e os parâmetros de circuito obtidos do modelo Brick-Layer a partir de fatores geométricos da amostra:

$$\sigma_g = \frac{H}{A} \cdot \frac{1}{R_g}, \quad (5.6)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{H}{A} \cdot \frac{\delta_{gb}}{D_g} \cdot \frac{1}{R_{gb}}, \quad (5.7)$$

$$\epsilon_g \approx \epsilon_{gb} = \frac{H}{A} \cdot \frac{1}{C_g}. \quad (5.8)$$

Da igualdade entre as permissividades de grão e contorno, estima-se a razão entre a espessura do contorno e o tamanho de grão a partir dos dados de capacitância:

$$\epsilon_g \approx \epsilon_{gb} \rightarrow \frac{\delta_{gb}}{D_g} = \frac{C_g}{C_{gb}}, \quad (5.9)$$

permitindo-nos reescrever a equação (5.7):

$$\sigma_{gb} = \frac{H}{A} \cdot \frac{C_g}{C_{gb}} \cdot \frac{1}{R_{gb}}. \quad (5.10)$$

No caso do espectro mostrado na Figura 5.16, por exemplo, a aplicação das equações de pseudo-capacitâncias aos dados obtidos do ajuste do modelo de circuito mostrado fornecem ~ 8 pF para arco de maior frequência e ~ 9 nF para o arco de menor frequência. A equação (5.9) permite determinar a razão entre o tamanho dos grãos e espessura dos contornos

como $D_g/\delta_{gb} \sim 10^3$, sendo o arco de maior capacitância associado inequivocamente ao contorno de grão e o arco de menor capacitância ao grão. Sendo, definidas resistência e pseudo-capacitâncias para grão e contorno, as equações (5.6), (5.8) e (5.10) podem ser utilizadas para definir suas propriedades intrínsecas. Essa análise feita para os espectros obtidos de cada amostra a temperaturas entre 318 K e 438 K, em intervalos de 15 K.

Figura 5.18 – Varreduras para amostras de BCN-18 e BCN-Y mostrando valores de capacitância e perda dielétrica para diferentes frequências.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como descrito na metodologia, além de espectros de impedância obtidos a um conjunto limitado de temperaturas fixas, foram também realizadas varreduras em função da temperatura. A Figura 5.18 sumariza os dados de capacitância real total e perda dielétrica para amostras de BCN-18 e BCN-Y. Juntamente às curvas de varredura foram adicionadas as capacitâncias de grão e contorno de grão obtidas do modelo Brick-Layer para temperaturas na faixa mostrada. Os gráficos ilustram a observação de diferentes fenômenos elétricos para diferentes faixas de temperatura e frequência. Detectamos que para menores temperaturas e/ou maiores frequências o interior dos grãos contribui majoritariamente para a capacitância total da amostra, enquanto que para maiores temperaturas e/ou menores frequências, a contribuição de contorno de grão aumenta e se torna mais relevante para a capacitância total. Essa separação entre os regimes pode ser explicada em termos da diferença nos tempos de relaxação dos processos condutivos no grão e contorno de grão. Isso pode ser visualizado

assumindo um comportamento tipo RC (Equação (3.22)) para o material e considerando a divergência de três ordens de grandeza entre a capacitância de grão e contorno:

$$\tau_{gb} = R_{gb}C_{gb} \sim \frac{D_g}{\delta_{gb}} R_g C_g \sim 10^3 \tau_g \quad (5.11)$$

A Figura 5.19 mostra as curvas de resistividade real obtidas dos espectros de impedância medidas a 500 °C (773,15 K). No limite de baixa frequência, que equivale a um regime de corrente contínua (DC), as contribuições capacitivas para a impedância se anulam, e o sistema passa a equivaler a uma associação em série de resistores que representam a impedância de grão, contorno de grão e eletrodo. Dessa forma, a resistividade real na região de menor frequência (100 mHz) é uma aproximação da resistividade DC do material. Os resultados de condutividade elétrica DC (inverso da resistividade) para as composições consideradas são resumidos na Tabela 5.4.

Os valores aqui medidos estão na mesma faixa das condutividades protônicas apresentadas na Tabela 2.1, no entanto são menores do que os da literatura para as mesmas composições (BCN-18 e BCN-R). A condutividade protônica ótima deve ser, no entanto, medida em condições experimentais diferentes das utilizadas, em especial, em atmosferas ricas em H₂O e/ou H₂. Porém, os resultados obtidos são suficientes para validar os materiais fabricados para uso nas análises associadas ao escopo comparativo deste projeto.

Figura 5.19 – Resistividade real de amostras cerâmicas em função da frequência a 500 °C

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.4 – Condutividade elétrica DC de cerâmicas de BCN-18 e BCN-R com eletrodo de platina

Composição	BCN-18	BCN-Y	BCN-Gd	BCN-Sm	BCN-Nd
$\sigma_{dc} \text{ (Scm}^{-1}\text{)}$	$4,88 \times 10^{-4}$	$6,87 \times 10^{-4}$	$5,89 \times 10^{-4}$	$8,87 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

O efeito da temperatura nos espectros isotérmicos de impedância pode ser visto nas Figuras 5.20 (a) e (b), onde os gráficos de Cole-Cole para amostras de BCN-Sm e BCN-18, respectivamente, colhidos em duas temperaturas distintas e ajustados com modelos Brick-Layer de circuito equivalente são mostrados. Nota-se que os espectros com temperaturas relativamente próximas são qualitativamente similares, porém o diâmetro dos semicírculos diminui com o aumento da temperatura, representando um aumento da condutividade, característico de um processo termicamente ativado em sistemas dielétrico-semicondutores. Os gráficos também ilustram uma diferença qualitativa entre o comportamento das amostras dopadas e não dopadas. Enquanto nos gráficos para o BCN-18 temos que os arcos associados a grão e contorno possuem diâmetros próximos, nas curvas do BCN-Sm (e similarmente para todas as cerâmicas dopadas) as contribuições de contorno de grão possuem resistências consideravelmente maiores do que aquelas observadas para os grãos. Essa diferença elucida que a dopagem com terras raras aumenta o efeito de bloqueio do contorno de grão para a resistência total da cerâmica. A observação importante é que as amostras dopadas, com maior efeito de bloqueio elétrico, também são mais condutivas do que a amostra de BCN-18. Esse fato ilustra um desafio na obtenção de materiais policristalinos de condutividade protônica apreciável: a relação inversa entre a resistividade dos grãos (resistividade de *bulk*) e o bloqueio dos contornos.

Figura 5.20 – (a), (b): Espectros de impedância para amostras de BCN-Sm e BCN-18 para duas temperaturas distintas. (c) Gráfico de Arrhenius demonstrando o efeito de bloqueio. (d) Resultados obtidos para energias de ativação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.20 (c) traz um gráfico do logaritmo do produto da condutividade pela temperatura em função do recíproco da temperatura (gráfico tipo Arrhenius). Estão apresentados dados de grão e contorno de grão, determinados pelo modelo Brick-Layer, sendo que o comportamento linear obtido para todos os dados demonstra a validade da equação (2.7) para a modelagem do efeito da temperatura sobre as propriedades condutivas dos materiais. Nesse gráfico, observa-se ainda o efeito de bloqueio, visto que a distância entre as curvas de condutividade aumenta quando o gadolínio é introduzido ao BCN-18. O coeficiente angular das curvas na Figura 5.20 (c) pode ser utilizado para determinar a energia de ativação associada aos processos de condução, como pode ser visto pelo logaritmo da equação (2.7):

$$\ln(\sigma T) = \ln(\mathcal{A}) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T}\right). \quad (5.12)$$

As energias de ativação para todas as amostras, obtidas pela equação (5.12), são apresentadas na parte (d) da Figura 5.20. As energias de grão, entre $\sim 0,60$ eV (para o BCN-18) e $\sim 0,70$ eV (para os BCN-R), podem ser atribuídas a uma condução protônica (15), enquanto as energias de contorno de contorno variam de $\sim 0,65$ eV (BCN-Nd) a $\sim 0,90$ eV (BCN-Y). Em relação às energias para os grãos, o BCN-18 se destaca por possuir um valor menor do que os valores para as amostras de BCN-R. Já em relação aos contornos, não existe uma distinção clara entre as amostras com e sem dopagem, sendo que apenas a BCN-Y possui energia maior que aquela determinada para o BCN-18. Chama a atenção o caso do BCN-Nd, cuja energia de ativação para os contornos é inferior à de seus grãos e às dos contornos de todas as outras amostras. Uma hipótese é a de que presença de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio no BCN-Nd, indicada pela espectroscopia Raman (seção 5.4), possa ter gerado uma estrutura de defeitos diferenciada nesse material, porém caracterizações mais detalhadas dos contornos seriam necessárias para investigar a origem desse fenômeno de condução no BCN-Nd.

A Figura 5.21 resume os resultados para a condutividade de grão das cerâmicas das cinco composições estudadas para duas temperaturas distintas, juntamente com um parâmetro α_R , que mede o bloqueio à condução elétrica na cerâmica induzido pela resistividade dos contornos de grão, que é definido como:

$$\alpha_R(\%) = \frac{R_{gb\perp}}{R_g + R_{gb\perp}} \times 100\%. \quad (5.13)$$

A ~ 319 K (~ 46 °C), as condutividades de todas as composições encontram-se em uma faixa de $\sim 3 \times 10^{-6}$ a 4×10^{-6} S.cm⁻¹, sendo menor para o BCN-Sm e maior para o BCN-Gd, mas não há separação entre as amostras dopadas e a amostra de BCN-18. Com a elevação da

temperatura para ~ 437 K (~ 164 °C), o aumento na condutividade de nas amostras dopadas é maior do que no BCN-18, tornando os grãos das primeiras consideravelmente mais condutivos do que os da última. De acordo com o discutido anteriormente, a introdução de terras raras no BCN-18 tende a aumentar a sua condutividade pelo aumento na concentração de defeitos, o que é observado a 437 K. No entanto, a maior energia de ativação para o interior dos grãos nas amostras de BCN-R faz com que sua condutividade seja mais sensível à diminuição de temperatura, ou seja, a diminuição na mobilidade dos defeitos é maior para as amostras dopadas quando a temperatura vai de 437 K para 319 K (resfriamento). Portanto, a maior energia de ativação blinda, a menores temperaturas, a elevação de condutividade induzida pela adição de terras raras. Esse efeito ilustra o fato de que nem a concentração de defeitos nem a energia de ativação determinam univocamente quais sistemas cerâmicos serão mais condutivos.

O bloqueio elétrico, por derivar das resistências dos grãos e dos contorno, deverá apresentar um comportamento térmico que depende da ativação de ambas. Essa afirmação pode ser verificada comparando-se as curvas de bloqueio da Figura 5.21 com as energias apresentadas na Figura 5.20 (d). Em todas as composições, exceto no BCN-Nd, o bloqueio diminui com o aumento da temperatura. A maior variação (de 68% a 319 K para 25% a 437 K) ocorre no BCN-18, que tem a maior diferença entre as energias de grão e contorno, enquanto a menor variação (de 96% para 92%) ocorre para o BCN-Gd, no qual as energias são mais próximas. O inverso ocorre para o BCN-Nd, em que energia de ativação é maior para o grão, e para o qual o bloqueio aumenta de 85% para 89% com o aumento da temperatura.

Figura 5.21 – Condutividades de grão e efeito de bloqueio elétrico a duas temperaturas diferentes para todas as composições analisadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar dessas alterações, o efeito de bloqueio detectado em todas as amostras cerâmicas de BCN-R é maior do que aquele na amostra não dopada para ambas as

temperaturas. Esse fato indica que o efeito de bloqueio elétrico tem origem intrínseca e que esteja sendo majoritariamente determinado pela estrutura e concentração de defeitos. Isso é indicado visualmente nos gráficos da Figura 5.21 pelo fato de que o aspecto qualitativo da curva de condutividade é fortemente alterado pela temperatura, o que ocorre de forma menos impactante na curva de parâmetro de bloqueio. Em termos do desenvolvimento de materiais para aplicações, esse resultado expõe o problema do aumento indesejado no bloqueio pelos contornos como consequência da obtenção de composições com alta condutividade de grão pelo aumento da concentração de defeitos.

A densidade de carga ρ_q total dos defeitos cristalinos (exceto hidroxilas) é necessária para o cálculo dos parâmetros do modelo de cargas espaciais. Esta pode ser calculada para as composições BCN-18 e BCN-R, considerando-se o mecanismo de formação de defeitos. No caso do material não dopado, de composição $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, temos pela equação (2.8), 1 defeito tipo Ca_{Nb}''' para cada átomo de nióbio substituído. Logo, para a fórmula química utilizada teremos y defeitos de cálcio com carga $-3e$, ou $-3ye$ de carga elétrica. Ainda tem-se que a cela unitária do BCN-18 possui 8 átomos de bário, sendo que a fórmula com 3 átomos de bário considerada está distribuída por $8/3$ do volume de uma cela. Assim, a densidade de carga (definida como positiva na teoria) causada pelos defeitos tipo cálcio será

$$\rho_{\text{BCN-18}} = \rho_{\text{Ca}_{\text{Nb}}'''} = \frac{3ey}{\frac{3}{8}a^3} = \frac{8ey}{a^3}. \quad (5.14)$$

Para os BCN-R, devemos considerar também os defeitos tipo R_{Nb}'' . A fórmula do composto é $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y-z}\text{R}_z\text{O}_{9-\delta}$ e temos, pela equação (2.9), novamente 1 defeito tipo terra rara, de carga $-2e$, para cada átomo de cálcio substituído. Analogamente,

$$\rho_{\text{R}_{\text{Nb}}''} = \frac{2ez}{\frac{3}{8}a^3} = \frac{16ez}{3a^3}. \quad (5.15)$$

A densidade total de carga será

$$\rho_{\text{BCN-R}} = \rho_{\text{Ca}_{\text{Nb}}'''} + \rho_{\text{R}_{\text{Nb}}''} = \frac{e}{a^3} \left(8y + \frac{16z}{3} \right). \quad (5.16)$$

A Figura 5.22 representa os parâmetros de barreira Schottky obtidos pela aplicação do modelo de cargas espaciais às amostras estudadas. As barreiras $\Delta\phi(0)$ puderam ser obtidas resolvendo a equação (3.49) numericamente utilizando uma rotina desenvolvida ao longo desse trabalho no software Mathematica, (73) permitindo a obtenção da altura das barreiras a partir das razões entre as condutividades medidas de grão e contorno. Os comprimentos λ^* das barreiras são obtidos da equação (3.45) utilizando as concentrações de defeitos definidas nas

Equações (5.14) e (5.16) e considerando as composições nominais dos compostos ($y = 0,18$; $z = 0,30$).

Os valores obtidos para as barreiras de potencial foram de $\sim 0,3$ V para o BCN-18 e $\sim 0,4$ V para o BCN-R, o que é compatível com os resultados obtidos por outros autores na aplicação do modelo de cargas espaciais, ao passo que os comprimentos de barreira ($\sim 0,85$ nm para o BCN-18 e $\sim 0,65$ nm para os BCN-R) foram da mesma ordem, porém menores, do que os comprimentos típicos da literatura. A exemplo citamos GUO et al. (36) que determinou um valor de 0,23 V para a barreira Schottky com comprimento de ~ 2 nm para óxido de ítrio dopado com zircônio a ~ 573 K e KJØLSETH et al. (35) que obteve uma barreira para o zirconato de bário dopado com ítrio de 0,51 V com comprimento de ~ 4 nm a ~ 473 K.

Figura 5.22 – Alturas da barreira Schottky e espessura λ^* obtidos via modelo de cargas espaciais.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

Figura 5.23 – Distribuição de defeitos na região de contorno de grão pelo modelo de cargas espaciais.

Fonte: Adaptada de FRANCISCO et al. (54)

A discrepância entre os dados dos comprimentos de barreira pode ser justificada pela maior concentração de defeitos carregados oriundos de dopantes nos materiais aqui estudados, se comparados às composições da literatura citada. A maior densidade de carga lava a um menor comprimento da barreira, de acordo com a equação (3.45). Além disso, concentrações mais altas de defeitos como as dada pelas equações (5.14) e (5.16) podem representar uma limitação para a hipótese de depleção completa dos defeitos na região do contorno, aplicada na dedução do modelo, tornando difícil a real determinação da densidade efetiva de carga na região do contorno. Os valores de barreira Schottky, no entanto, dependem apenas da razão entre as condutividades de grão e contorno de grão, que podem ser acessados experimentalmente com confiança a partir do modelo Brick-Layer.

Nos dados obtidos para as composições BCN-18 e BCN-R, existe um aumento nas barreiras de potencial, acompanhado de uma diminuição de seus comprimentos, com a adição dos dopantes terras raras. Esse resultado concorda com o observado para o bloqueio elétrico nos dados de condutividade. Comparando a Figura 5.22 com a Figura 5.21 nota-se que o comportamento das barreiras de potencial em função das composições é similar ao observado para o parâmetro α_R de bloqueio elétrico tanto para a temperatura de 319 K quanto 437 K, com uma separação sistemática entre as amostras dopada e não dopada.

A distribuição de defeitos próxima ao núcleo dos contornos descrita pelo modelo é exemplificada na Figura 5.23, que compara os perfis de concentração para amostras de BCN-18 e BCN-Y a 363 K. As curvas são calculadas pela equação (3.46) a partir dos dados experimentais para as barreiras. A maior profundidade do perfil de concentração, associada à maior altura de potencial elétrico, para o BCN-Y, está relacionado a um menor comprimento da barreira para esse composto em relação ao BCN-18. Esse exemplo ilustra como as maiores barreiras de potencial, e menores condutividades, estão associadas depleções mais intensas e confinadas a regiões menores. Como afirmado na discussão dos efeitos de bloqueio, os materiais que possuem maior condutividade de grão em temperaturas elevadas apresentaram maior parâmetro de bloqueio (mesmo em temperaturas mais baixas), e a depleção próxima ao núcleo de seus contornos é portanto neles mais intensa. Essa afirmação novamente relaciona maior condutividade de grão a maior bloqueio, nesse caso sob a óptica do modelo de cargas espaciais. Portanto, como conclusão ampla deste trabalho, podemos afirmar que a engenharia de defeitos para a otimização da condutividade protônica intrínseca dos grãos não é suficiente como ferramenta para desenvolvimento de novos eletrólitos. Deve-se, todavia, considerar seus efeitos sobre as propriedades elétricas dos contornos de grão.

6 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, composições dos sistemas $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$ e $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{R}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) foram sintetizadas por reações em estado sólido, sendo que um estudo detalhado da formação de fase revelou a formação de uma fase ordenada 1:1 na estrutura perovskita dos compostos como uma etapa da calcinação posterior a reação dos precursores. A presença do ordenamento 1:1 foi demonstrada pelos dados de difração de raios X e corroborada pelos espectros Raman. Foram obtidas cerâmicas densas de todos os compostos estudados, os testes realizados mostraram ser vantajoso o aumento no tempo de sinterização para esses sistemas em relação ao reportado na literatura para o $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{Y}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$, e análises de distribuição de tamanhos de grão permitiram observar a alteração em seu valor médio e desvio com amostras de compostos diferentes sinterizados sob as mesmas condições.

Além de validar o resultado de ordenamento dos experimentos de difração, a espectroscopia Raman mostrou a presença de uma região próxima à borda de amostras cerâmicas distinta de seu centro, a essa região foi atribuída maior concentração de vacâncias de oxigênio, devida a um pico característico próximo a 700 cm^{-1} que não ocorre ou aparece com pequena intensidade na região central das amostras. Segundo o modelo de condução protônica pelo transporte de defeitos tipo hidroxila incorporados à estrutura em vacâncias de oxigênio, o preenchimento das vacâncias no material observado via espectroscopia é esperado e necessário para a interpretação da condução iônica no material como sendo majoritariamente por prótons intersticiais. A condução protônica é dessa forma amparada por evidências indiretas fornecidas pela caracterização vibracional. Testes de estabilidade química das amostras cerâmicas por vapor de água permitiram estabelecer a espectroscopia Raman como técnica para observação de detalhes microscópicos de degradação.

A espectroscopia de impedância aliada ao modelo Brick-Layer com o uso de circuitos equivalentes permitiu a obtenção de propriedades elétricas de grão e contorno de grão separadamente. Foi observado que o efeito de bloqueio elétrico dos contornos é maior nas amostras dopadas, que possuem maior energia de ativação em relação ao BCN-18, mas apresentam maior condutividade elétrica devida à concentração maior de defeitos. O efeito de bloqueio elétrico parece estar diretamente relacionado à condutividade elétrica de grão e concentração de defeitos nas cerâmicas, o que representa um desafio no desenvolvimento de materiais para aplicações, já que a diminuição do bloqueio e o aumento da condutividade de grão (ambos desejados) parecem ser propriedades antagônicas nos óxidos cerâmicos próton-

condutores. Apesar disso, os resultados de resistividade total DC para as cerâmicas mostraram que, mesmo com o efeito de bloqueio elétrico, as composições dopadas são mais condutivas, indicando que o aumento na condutividade de grão compensou, nesse caso, a maior resistividade nos contornos. Em especial, as amostras dopadas com samário e neodímio apresentaram uma condutividade DC maior do que aquela observada para a amostra de BCN-Y, indicando essas composições como potencialmente promissoras para aplicações em próton-condução.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, propomos o teste das cerâmicas dopadas $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,52}\text{R}_{0,3}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y, Gd, Sm, Nd}$) como eletrólitos sólidos em células à combustível por condução protônica afim de avaliar a performance final desses sistemas. Outro ponto deve ser a avaliação estrutural mais detalhada do processo de degradação química. Propomos um futuro estudo estrutural e vibracional *in-situ* da desintegração das cerâmicas desenvolvidas neste trabalho, principalmente combinando a difração de raios X e a espectroscopia Raman. Uma proposta de pesquisa será submetida ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron em breve com essa demanda, a partir da qual esperamos elucidar as condições de estabilidade dessa material frente aos ambientes ricos em CO_2 e H_2O . Para elucidar ainda mais o efeito de bloqueio e a aplicação do modelo de cargas espaciais, futuras investigações via microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução serão propostas.

REFERÊNCIAS

- 1 FUNKE, K. Solid state ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 4, p. 43502, 2013.
- 2 BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295–304, 2002.
- 3 BADWAL, S. P. S. et al. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 50, p. 23–37, 2014.
- 4 HOSSAIN, S. et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. May, p. 750–764, 2017.
- 5 SOUZA, E.C.C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite proton conductors. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 385–394, 2010.
- 6 KOCHETOVA, N. et al. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73222–73268, 2016.
- 7 BI, L. et al. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 24, p. 8255–8270, 2014.
- 8 KALYAKIN, A. et al. Application of solid oxide proton-conducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in H₂+N₂+H₂O gas mixtures. **Electrochimica Acta**, v. 141, p. 120–125, 2014.
- 9 AMAR, I. A. et al. Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 9, p. 1845–1860, 2011.
- 10 KREUER, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1–4, p. 1–15, 1997.
- 11 CLARK, D. R. et al. Probing grain-boundary chemistry and electronic structure in proton-conducting oxides by atom probe tomography. **Nano Letters**, v. 16, n. 11, p. 6924–6930, 2016.
- 12 CHEN, C.-T. et al. On the origin of the blocking effect of grain-boundaries on proton transport in yttrium-doped barium zirconates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 5435, 2011.
- 13 GUAN, L. et al. Densification behavior and space charge blocking effect of Bi₂O₃ and Gd₂O₃ Co-doped CeO₂ as electrolyte for solid oxide fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 161, p. 129–136, 2015. doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.090.

- 14 WANG, S. et al. Doping effects on complex perovskite $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ intermediate temperature proton conductor. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 19, p. 7917–7923, 2011.
- 15 WANG, S. et al. Novel chemically stable $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{Y}_x\text{O}_{9-\delta}$ proton conductor: improved proton conductivity through tailored cation ordering. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 6, p. 2021–2029, 2014.
- 16 SHANNON, R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 1, p. 348–366, 1993.
- 17 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- 18 KREUER, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena. **Solid State Ionics**, v. 136–137, n. 1–2, p. 149–160, 2000.
- 19 NOWICK, A. et al. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1–4, p. 303–311, 1999.
- 20 EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Annalen der Physik**, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905.
- 21 KUBO, R. et al. **Statistical mechanics: an advanced course with problems and solutions**. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1965.
- 22 FABBRI, E. et al. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4355, 2010.
- 23 KREUER, K. D. Proton-conducting oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, 2003.
- 24 BHALLA, A. S. et al. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.
- 25 KATAHIRA, K. et al. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 . **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1–2, p. 91–98, 2000.
- 26 CORCORAN, D. J. D.; IRVINE, J. T. S. Investigations into $\text{Sr}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{8.75}$, a novel proton conducting perovskite oxide. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 307–313, 2001.
- 27 LIANG, K.; NOWICK, A. High-temperature protonic conduction in mixed perovskite ceramics. **Solid State Ionics**, v. 61, n. 1–3, p. 77–81, 1993.
- 28 BHELLA, S. S.; THANGADURAI, V. Investigations on the thermo-chemical stability and electrical conductivity of K-doped $\text{Ba}_3\text{-XKxCaNb}_2\text{O}_9$ - ?? ($x = 0.5, 0.75, 1, 1.25$). **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 229–234, 2011.

- 29 FABBRI, E. et al. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). **Solid State Ionics**, v. 179, n. 15–16, p. 558–564, 2008.
- 30 AZAD, A.; IRVINE, J. Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 7–10, p. 635–640, 2007.
- 31 ZHAO, F. et al. Synthesis and characterization of $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) proton conductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4258–4263, 2010.
- 32 ZHU, Z. et al. Tailoring $\text{Ba}_{3-x}\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ with NiO as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 373, p. 132–138, 2018. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.091.
- 33 VALDEZ-RAMÍREZ, O. et al. Influence of the calcium excess in the structural and spectroscopic properties of the complex perovskite $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$. **Journal of Electroceramics**, v. 28, n. 4, p. 226–232, 2012.
- 34 DU, Y.; NOWICK, A. S. Structural transitions and proton conduction in nonstoichiometric $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''\text{O}_9$ Perovskite-type oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 11, p. 3033–3039, 1995.
- 35 KJØLSETH, C. et al. Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 5–7, p. 268–275, 2010.
- 36 GUO, X. et al. Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia. **Solid State Ionics**, v. 154–155, p. 555–561, 2002.
- 37 GUO, X.; WASER, R. Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences. **Solid State Ionics**, v. 173, n. 1–4, p. 63–67, 2004.
- 38 M'PEKO, J. C.; SOUZA, M. F. De ionic transport in polycrystalline zirconia and Frenkel's space-charge layer postulation. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 4, p. 737–739, 2003.
- 39 LINDMAN, A. et al. Comparison of space-charge formation at grain boundaries in proton-conducting BaZrO_3 and BaCeO_3 . **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 18, p. 7931–7941, 2017.
- 40 IGUCHI, F. et al. Direct evidence of potential barriers at grain boundaries in Y-doped BaZrO_3 from dc-bias dependence measurements. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16517, 2011.
- 41 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- 42 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.

- 43 KOOPMANS, H. J. A.; VELDE, G. M. H. van de; GELLINGS, P. J. G. Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO_3 and CaZrO . **Acta Crystallographica C**, v. C39, n. 10, p. 1323–1325, 1983.
- 44 MOROSIN, B. et al. The influence of crystal structure on the photoresponse of iron-titanium oxide electrodes. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 121-124, 1978.
- 45 KRISCHNER, H. et al. Beiträge zum system BaO-NiO . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 349-357, 1971.
- 46 DAVIES, P. K. et al. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, n. 1, p. 369-401, 2008.
- 47 VASALA, S.; KARPPINEN, M. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 1–2, p. 1-36, 2015.
- 48 WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. geometrical considerations. **Acta Crystallographica B**, v. 53, n. 1, p. 32-43, 1997.
- 49 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 2004.
- 50 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- 51 MARDER, M. P. **Condensed matter physics**. New York: Wiley, 2011.
- 52 ORAZEM, M. E. et al. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 6, p. C215-C225, 2013.
- 53 HERNÁNDEZ, M. A. et al. On the correct choice of equivalent circuit for fitting bulk impedance data of ionic/electronic conductors. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 15, p. 152901, 2016.
- 54 FRANCISCO, L. H. et al. Blocking effect in promising proton conductors based on $\text{Ba}_{3-x}\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{R}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) ordered perovskites for PC-SOFCs. **Ceramics International**, 2018. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.121.
- 55 KRISHNAN, R. S.; SHANKAR, R. K. Raman effect: history of the discovery. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 1981.
- 56 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. Addison-Wesley: Professional, 2004.
- 57 BERNAL, S. et al. Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water. **Reactivity of Solids**, v. 4, n. 1-2, p. 23–40, 1987.
- 58 LEWIS, I. R.; HOWELL, E. **Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line**. New York: Marcel Dekker, 2001.

- 59 VOLKOV, A. et al. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. a brief review. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 244, p. 1004–1015, 2017. doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.097.
- 60 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001..
- 61 SCHNEIDER, C.A. et al. NIH image to imageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.
- 62 ROUSSEAU, D. L. et al. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- 63 **INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY**. Chester: International Union of Crystallography, 2016.
- 64 DIAO, C.-L. et al. First-principle calculation and assignment for vibrational spectra of Ba(Mg $1/2$ W $1/2$)O₃ microwave dielectric ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2898–2905, 2013.
- 65 MA, P. P. et al. Evaluation of the 1:2 ordered structure of Ba(B' $1/3$ B'' $2/3$)O₃ perovskites along various zone axes using transmission electron microscopy. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 41, p. 10755–10760, 2015.
- 66 MA, P. P. et al. Determination of 1:2 ordered domain boundaries in Ba[(Co, Zn, Mg) $1/3$ Nb $2/3$]O₃ dielectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 4, p. 1299–1304, 2016.
- 67 BLASSE, G.; CORSMIT, A. F. Vibrational spectra of 1:2 ordered perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 39–45, 1974.
- 68 PASIERB, P. et al. Structural properties of Li₂CO₃–BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 596, n. 1–3, p. 151–156, 2001.
- 69 DIJK, T. van; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic GdxZr1–xO2–(x/2) solid solutions. **Physica Status Solidi A**, v. 63, n. 1, p. 229–240, 1981.
- 70 NÄFE, H. Ionic conductivity of ThO₂- and ZrO₂-based electrolytes between 300 and 2000 K☆. **Solid State Ionics**, v. 13, n. 3, p. 255–263, 1984.
- 71 HAILE, S. M. et al. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 6, p. 1576–1595, 1998.
- 72 IRVINE, J. T. S. et al. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.
- 73 WOLFRAM, S. **Mathematica**. Cambridge: Cambridge Wolfram Média, 2017..

Anexo A

Publicações relativas ao projeto de mestrado

L. H. FRANCISCO; J. E. RODRIGUES; W. R. CORRER; A. C. HERNANDES. Blocking effect in promising proton conductors based on $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{R}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) ordered perovskites for PC-SOFCs. **Ceramics International**, 2018. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.121

L. H. FRANCISCO; J. E. RODRIGUES; P. S. PIZANI; A. C. HERNANDES. Confocal Raman spectroscopy in proton-conducting $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{R}_x\text{O}_{9-\delta}$ perovskite ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy**, em fase de redação.