AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCONATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍTRIO, SINTETIZADO
PELO MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES**

Mayra Dancini Gonçalves

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

Orientador:

Prof. Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCONATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍTRIO, SINTETIZADO
PELO MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES**

Mayra Dancini Gonçalves

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

Orientador:

Prof. Dr. Reginaldo Muccillo

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

*Aos meus pais, José e Angela e ao
meu esposo, Flavio*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Dr. Reginaldo Muccillo pela orientação, contribuições científicas e valiosos ensinamentos.

À Dra. Eliana N. dos Santos Muccillo pelas contribuições científicas e o apoio constante.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli “*in memoriam*” por disponibilizar os equipamentos de fluorescência de raios X e espalhamento laser.

Ao Prof. Douglas Gouvêa pelas discussões e contribuições científicas e pelas análises de espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do CCTM análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Insumos do CCTM pelas análises por adsorção gasosa.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

À Profa. Dra. Alexandra Navrotsky pela oportunidade do estágio em seu laboratório na Universidade da Califórnia – Davis, pela orientação e seus ensinamentos sobre ciência, calorimetria e vida.

Aos meus colegas do grupo do Laboratório de Eletrocerâmicas do IPEN: Shirley Reis, Sabrina Carvalho, Robson Lopes, Tatiane Porfírio, Talita G. Fujimoto, Rafael Morgado, Juliana P. de Souza e Emanuelle Zangerolame, pela amizade, auxílio, apoio e discussões científicas. Sem vocês o laboratório não é o mesmo!

Ao meu mentor, Pardha Saradhi Maram, durante meu estágio no exterior pela amizade, orientação, e pelo apoio sempre que eu precisasse.

A todos os meus colegas e colaboradores do laboratório da UC Davis pela amizade, treinamentos e pelas motivantes discussões científicas.

Agradeço a toda minha família pelo amor incondicional, confiança e paciência pelos meus longos períodos de ausência. Amo vocês!

Ao meu querido esposo, Flavio, pelo amor, carinho, incentivo e otimismo em todos os momentos.

Carinhosamente agradeço a todos meus amigos, antigos e novos, que fizeram parte da minha vida nesses últimos quatro anos e sempre torceram por mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de doutorado (2011/50197-0) e pela bolsa estágio de pesquisa no exterior (2013/10928-0).

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade e espaço concedido para a execução deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCONATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍTRIO, SINTETIZADO PELO MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES

Mayra Dancini Gonçalves

RESUMO

O condutor protônico zirconato de bário dopado com ítrio ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, BZYx) é um material promissor para a aplicação como eletrólito sólido em células a combustível operacional em temperaturas intermediárias (400 a 700 °C). No entanto, sua natureza refratária (ponto de fusão ~ 2600 °C) faz com que para sua densificação, necessária para sua aplicação como eletrólito, sejam necessários altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico (1600 a 1800 °C por 24 a 48 h). Tais condições extremas causam um desvio da estequiometria de bário que afeta a química de defeitos do material e, consequentemente a diminuição da condutividade protônica do BZYx. Portanto, o processamento desse eletrólito sólido em menores temperaturas, preservando sua estequiometria, formando uma microestrutura densa e com baixa resistividade inter-granular são os principais objetivos e desafios da comunidade científica. Visando aumentar a sinterabilidade das partículas, o BZY foi preparado pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM). O procedimento experimental original do OPM foi modificado e otimizado para viabilizar a formação do BZYx, com $x = 10$ a 50 mol% de Y^{3+} . Dentre as modificações, a síntese foi feita com e sem o controle da atmosfera, em câmara de luvas sob atmosfera de nitrogênio e ao ar, respectivamente. As propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, termodinâmicas e elétricas das composições de BZYx foram investigadas. As amostras produzidas foram calcinadas em diversas temperaturas e investigadas quanto à sua sinterabilidade e densificação. Os pós de BZYx, com $x = 10$ a 50 mol% de Y^{3+} , produzidos com controle da atmosfera foram investigados quanto às suas propriedades termodinâmicas. Os valores de entalpia de formação a partir dos óxidos ($\Delta H_{f,ox}$) foram calculados com os dados obtidos por calorimetria de dissolução a alta temperatura. As amostras de BZY10 e BZY20 produzidas com controle da atmosfera atingiram condutividade elétrica total de $1,6 \times 10^{-3}$ e $1,3 \times 10^{-3}$ S/cm a 530 °C, respectivamente. A alta resistividade inter-granular contribui para a alta resistividade total das amostras. A análise por espectroscopia Raman e os valores de $\Delta H_{f,ox}$ obtidos sugerem que para valores de $\text{Y}^{3+} > 20$ mol%

ocorrem interações defeito-defeito na estrutura cristalina, causando à diminuição de sítios efetivos para a hidratação e a diminuição da mobilidade dos prótons na estrutura e, conseqüentemente, a diminuição da condutividade protônica total.

Palavras-chave: condutor protônico, zirconato de bário, síntese, espectroscopia de impedância, calorimetria.

CHARACTERIZATION ON YTTRIUM-DOPED BARIUM ZIRCONATE SYNTHESIZED BY THE OXIDANT PEROXIDE METHOD

Mayra Dancini Gonçalves

ABSTRACT

The proton conductor oxide yttrium doped barium zirconate ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, BZY_x) is a promising solid electrolyte for solid oxide fuel cells (SOFC) operating at intermediate temperatures (400 to 700 °C). However, the BZY refractory nature (MP ~ 2600 °C) inhibits the achievement of the densification needed for application in SOFCs (relative density $\geq 95\%$ T.D.), requiring long dwell times and high temperatures ($T \geq 1600$ °C, $t \geq 24$ h). Those extreme conditions cause barium stoichiometry deviation, which affects the defect chemistry and the depletion of proton conductivity. Therefore, BZY processing in less aggressive conditions, preserving cation stoichiometry, leading to dense microstructures with low intergranular resistivity are the great challenges of the scientific community nowadays. Aiming to increase particles sinterability, BZY_x ($x = 10$ to 50 mol% of Y^{3+}), solid solutions where synthesized by the Oxidant Peroxide Method (OPM). The original OPM experimental procedure was modified to allow the BZY formation with different dopant content. One of the modifications was to carry out the synthesis under laboratory and nitrogen atmospheres. The study of structural, thermal, morphological, thermochemical and electrical properties of all samples was performed. The samples where calcined at different temperatures and the particles sinterability and densification were also investigated. The thermochemical properties of BZY_x solid solutions were investigated by high temperature oxide melt solution calorimetry, for evaluation of the formation enthalpies ($\Delta H_{f,ox}$). The total electrical conductivity of the BZY10 and BZY20 sintered samples synthesized under nitrogen was 1.6×10^{-3} and 1.3×10^{-3} S/cm at 530 °C, respectively. The blocking of charge carriers at interfaces contributes to the low total electrical conductivity. Raman spectroscopy analysis and the evaluated $\Delta H_{f,ox}$ values obtained suggest that from 20 mol% Y^{3+} , defect interaction might happen, leading to vacancy clustering. This effect might cause the depletion of mobile oxygen vacancies, affecting the mobility of protons, with a decrease in proton conductivity.

Keywords: proton conductor, barium zirconate, synthesis, impedance spectroscopy, calorimetry.

ÍNDICE

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Zirconato de bário dopado com ítrio	7
1.1.1 Estrutura perovskita.....	7
1.1.2 Química de defeitos e incorporação de água.....	9
1.1.3 Transporte de prótons.....	11
1.2 O método dos peróxidos oxidantes	14
1.3 Calorimetria de dissolução a alta temperatura	16
1.4 Espectroscopia de impedância	20
2 OBJETIVOS	24
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Reação de estado sólido	25
3.2 Método dos Peróxidos Oxidantes.....	25
3.2.1 Sínteses feitas sem controle da atmosfera	25
3.2.2 Processamento dos pós e preparação dos corpos cerâmicos	26
3.2.3 Sínteses feitas com controle da atmosfera.....	27
3.2.4 Processamento dos pós e preparação de corpos cerâmicos	28
3.3 Caracterização	29
3.3.1 Amostras preparadas sem controle da atmosfera	29
3.3.2 Amostras preparadas sob atmosfera controlada	31
3.3.3 Calorimetria de dissolução a alta temperatura	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Síntese dos pós de zirconato de bário dopado com ítrio pelo método dos peróxidos oxidantes	34
4.2 Caracterização dos pós precursores produzidos pelo OPM	35
4.2.1 Composição química	35
4.2.2 Comportamento térmico.....	35
4.2.3 Estrutura cristalina.....	37
4.2.4 Morfologia.....	40
4.3 Materiais produzidos sem controle da atmosfera	41
4.3.1 Estrutura cristalina e composição química	41
4.3.2 Morfologia dos pós.....	45
4.3.3 Caracterização dos compactos cerâmicos	50

4.3.4 Morfologia da superfície das amostras sinterizadas	54
4.4 Materiais produzidos sob atmosfera controlada	55
4.4.1 Estrutura cristalina e composição química	55
4.4.2 Calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura	60
4.4.3 Caracterização dos compactos cerâmicos	63
4.5 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância	64
5 CONCLUSÕES	73
6 REFERÊNCIAS	75
ANEXO I	79
Calorimetria de adsorção de água	79
Introdução	79
Parte experimental	80
Resultados e Discussão	83
Conclusões	89

1 INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxido sólido (SOFC – solid oxide fuel cell) têm atraído grande interesse por sua alta eficiência de conversão de energia química em energia elétrica sem a geração de poluentes, quando comparada às tecnologias de combustão.¹⁻³ Essas células também são uma alternativa sustentável para produção de energia, comparada com outras tecnologias baseadas no hidrogênio. Apesar do hidrogênio também não contribuir para os problemas de efeito estufa, este elemento não é encontrado livre na natureza e devem ser empregados métodos para sua geração usando outras fontes de energia. Os métodos comerciais de produzir hidrogênio são relativamente caros e o armazenamento e manuseio seguro do gás ainda são problemas importantes. Há, portanto, uma continuada busca de soluções para a produção de hidrogênio durante o funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido, denominada reforma interna. Como este tipo de dispositivo opera em altas temperaturas (800 - 1000 °C), tanto o metano como álcoois e hidrocarbonetos podem ser injetados na célula para a produção *in situ* de hidrogênio, que é consumido na própria célula para a produção de energia elétrica. A SOFC mais estudada é a de composição [anodo de cermet níquel-zircônia estabilizada com ítria, eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria (YSZ – yttria stabilized zirconia) e catodo de manganita de lantânio dopada com estrôncio]. O eletrólito sólido condutor de íons oxigênio, zircônia estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$) é considerado o estado-da-arte em eletrólitos sólidos para SOFCs por apresentar condutividade predominantemente iônica (número de transporte ~ 1) na faixa de temperatura de operação da célula. Entretanto, existem problemas relacionados com a alta temperatura de operação, diferentes coeficientes de expansão térmica dos componentes e também com o envenenamento da célula em presença de CO e CO_2 , que podem deteriorar seus componentes e consequentemente diminuir seu desempenho e vida útil.³⁻⁵ A FIG. 1 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio, bem como as reações químicas envolvidas.

FIGURA 1 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor de íons oxigênio (O^{2-}).

Atualmente, visando minimizar os problemas citados, muitos esforços têm sido feitos para reduzir a temperatura de trabalho da SOFC para uma faixa intermediária (entre 500 e 700 °C), garantindo assim, a compatibilidade entre os materiais da célula a combustível, mantendo sua integridade física e aumentando sua vida útil.^{1, 6} Neste contexto, os óxidos condutores protônicos são considerados candidatos promissores para o eletrólito destes dispositivos.² Os condutores de prótons, como eletrólitos das SOFCs, comparados aos condutores iônicos baseados em ânions como portadores de carga (OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-}) apresentam elevada condutividade elétrica em temperaturas intermediárias.^{7, 8} Além disso, os dispositivos que operam com condutores protônicos permitem a utilização de combustível com elevada eficiência, pois água é gerada no cátodo e não dilui o combustível.^{9, 10} A FIG. 2 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor protônico e as reações químicas envolvidas.

FIGURA 2 - Esquema do funcionamento de uma célula a combustível com eletrólito condutor de prótons (H^+).

Os óxidos de estrutura perovskita à base de cerato de bário, zirconato de bário, e uma combinação desses dois (BCY, BZY e BCZY, respectivamente) são os materiais atualmente propostos para eletrólitos sólidos em SOFCs operacionais em temperaturas intermediárias. Nos primeiros estudos feitos com BCY e BZY foi mostrado que a condutividade protônica do cerato de bário é maior do que a do zirconato de bário¹¹, porém sua estabilidade química e resistência mecânica são inferiores. Além disso, para que ambos atingissem densidades adequadas para uso em SOFCs (> 95%), foram necessárias temperaturas de sinterização próximas de 1800 °C.¹¹ Entretanto, continuavam a ser materiais promissores, pois quando comparados com bons condutores de íons oxigênio ($ZrO_2:Y_2O_3$ e $CeO_2:Gd_2O_3$ ou $CeO_2:Sm_2O_3$), esses condutores protônicos apresentam maior estabilidade e maior condutividade elétrica na faixa de temperaturas próximas de 400 a 700 °C. Além disso, a difusão de água através do eletrólito, na temperatura de operação da célula, permite o uso de metano como combustível (o oxigênio da água promove a reação do carbono residual do metano durante a produção de hidrogênio gerando CO e CO_2 , eliminando assim o problema de degradação da célula pela deposição de carbono – *coking*).¹¹ No entanto, problemas como fragilidade mecânica, baixa estabilidade química do BCY^{12, 13} e altos valores de resistividade intergranular do BZY foram observados, o que foi parcialmente resolvido

com a formação da solução sólida do zirconato de bário com cerato de bário dopado com ítrio (BZCY).

Desde 1995 foram publicados diversos trabalhos mostrando que algumas SOFCs operacionais com condutores protônicos à base de cerato de bário e de zirconato de bário apresentavam pico de densidade de potência maior que os obtidos em células montadas com os eletrólitos sólidos condutores de íon oxigênio $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{:Sm}_2\text{O}_3$. Um trabalho sobre montagem de células a combustível mostrou que a microestrutura do anodo também é um fator relevante ao desempenho de SOFCs. Foi constatado que a inserção de uma camada de um anodo funcional ($\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -NiO) entre a camada do eletrólito sólido denso (um condutor protônico - $\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) e o anodo poroso é efetivo no aumento do desempenho da célula. Esta camada de anodo funcional é menos porosa que o anodo e faz com que haja aumento das regiões de fase tripla (TPB – triple point boundary), um melhor contato entre as fases (anodo/anodo funcional/eletrólito), o que leva à diminuição da resistência de contato e consequentemente da resistência ôhmica total. Verificou-se que a densidade de potência elétrica atingiu 194 mW/cm^2 em temperaturas próximas de 600°C , quando comparada com o valor encontrado de 89 mW/cm^2 utilizando o mesmo eletrólito.¹⁴

Alguns pesquisadores verificaram que o BZY tem maior condutividade elétrica do que o BCY e que a afirmação contrária foi devida a uma interpretação equivocada dos resultados de espectroscopia de impedância. De fato, a condutividade do grão do BZY20 a 500°C é comparável à da céria dopada com gadolínio ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$), um dos óxidos que apresentam maior condutividade iônica¹¹. Essa descoberta fez com que a atenção fosse voltada novamente para o BZY como material promissor, devido à sua condutividade elétrica relativamente alta a temperaturas intermédias e estabilidade química em atmosferas ricas em dióxido de carbono.^{11, 15}

Um dos grandes desafios da comunidade científica é a obtenção de zirconatos de bário densos e com baixa resistividade elétrica intergranular, sem a utilização de longos tempos e altas temperaturas de sinterização ($> 24 \text{ h}$, $> 1700^\circ\text{C}$, respectivamente).^{13, 16-18} Tais condições extremas de processamento para a sua síntese e sinterização geralmente levam a perdas de bário e consequente redução da condutividade elétrica.¹⁷ Para a redução da temperatura de sinterização e da resistividade intergranular, algumas alternativas têm sido utilizadas: síntese por diferentes rotas químicas ao invés da reação de estado sólido, introdução de outros

elementos na estrutura cristalina (como Zn, Ca) ou para formação de fase líquida durante a sinterização, fabricação de filmes finos por diferentes métodos de deposição.

Vários métodos químicos como sol-gel, poliacrilamida, combustão, coprecipitação, entre outros, foram usados para produzir partículas com maior sinterabilidade com o objetivo de amenizar as condições de sinterização para a obtenção de corpos cerâmicos densos.¹⁷⁻²² Dentre essas técnicas de síntese, o método dos peróxidos oxidantes se destaca porque é livre de contaminantes, tais como carbono ou haletos.^{23, 24} Além disso, este método possibilita a formação de soluções sólidas com composição controlada e constituídas por nanopartículas de elevada sinterabilidade.²⁵⁻²⁷

Foi verificado que a incorporação de Zn promove a diminuição da temperatura de sinterização e que também ocorre uma melhoria na estabilidade mecânica dos condutores protônicos à base de cério e zircônio.^{17, 28} A densidade do composto $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,35}\text{Sc}_{0,1}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ atingiu 96% da densidade teórica em amostras sinterizadas a 1350 °C. A condutividade total sob 5% H_2/Ar úmido a 600 °C e 900 °C foi $1,12 \times 10^{-3}$ S/cm e $3,46 \times 10^{-3}$ S/cm, respectivamente.²⁹ Outro trabalho mostra a preparação de compactos cerâmicos de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ adicionando carbonato de lítio e potássio, $(\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38})_2\text{CO}_3$, para incrementar a densificação e a condutividade protônica. A semi-célula montada apresentou densidade de potência de 114,80 e 55 mW/cm^2 em 650 e 600 °C, respectivamente. Porém, foi constatada degradação da célula.

Na última década, foram apresentados pela primeira vez resultados de filmes densos de condutores protônicos de zirconato de bário dopado com ítrio preparados pela técnica de deposição por laser pulsado, com alta condutividade elétrica dos grãos a 500 °C (0,11 S/cm) e resistividade intergranular nula.³⁰ Em 2007, foi novamente proposta a possibilidade de operar uma célula combustível de óxido sólido com $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) como eletrólito condutor protônico, na forma de filme fino de ~15 μm de espessura, depositado pela técnica de spray coloidal em substrato poroso de Ni-BCY como anodo (malha de níquel como coletor de corrente) e platina na forma de depósito de pasta coloidal como catodo. A célula foi posta em operação na faixa de temperaturas de 600 a 800 °C, obtendo-se potenciais de circuito aberto próximos dos valores teóricos e potência de 875 mW/cm^2 .

No entanto, além das características morfológicas, foi verificado que para a otimização das propriedades elétricas e viabilização da aplicação do BZY em sistemas eletroquímicos (células a combustível, sensores de gás, membranas cerâmicas), também é necessária a investigação mais detalhada de sua estrutura de defeitos, já que suas

características estão diretamente relacionadas com os mecanismos de absorção de água e mobilidade protônica, além da estabilidade termodinâmica.^{20, 31, 32} Existem ainda muitas discrepâncias relacionadas às propriedades da estrutura de defeitos e hidratação do BZY. Isso se deve parcialmente à significativa variação da estequiometria do material nos trabalhos publicados. Além disso, os métodos utilizados para avaliação das propriedades de absorção de água e extração dos dados termodinâmicos devem ser criteriosamente estudados, pois estas também são fontes de imprecisão que também contribuem para a dispersão dos dados, levando a interpretações equivocadas. A complexa química de defeitos do BZY tem sido estudada por meio de simulações computacionais^{33, 34}, teoria do funcional de densidade^{31, 35}, e uma série de técnicas de caracterização, como espectroscopia de impedância^{1, 16}, espectroscopia Raman^{36, 37}, termogravimetria (TG)^{20, 38} e espectroscopia de absorção de raios X.¹⁸

Um método de caracterização da estabilidade química e defeitos estruturais de óxidos é o da obtenção de entalpias de formação em função da variação da concentração do dopante, utilizando a técnica de calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura (*Drop solution calorimetry*).^{39, 40, 41} Em trabalhos anteriores usando esta técnica de calorimetria no estudo de compostos baseados em céria e zircônia com estruturas do tipo fluorita, foi possível encontrar relação entre a condutividade elétrica com suas entalpias de formação.⁴²⁻⁴⁶ Foi verificado que a condutividade elétrica atinge o valor máximo quando a concentração de dopante não excede o limite de solubilidade na matriz, mantendo-se num regime diluído (concentração crítica).⁴³ Acima da concentração crítica, ocorre a interação entre defeitos, formando aglomerados de vacâncias de oxigênio, o que imobiliza parte das vacâncias necessárias para a condução dos portadores de carga, uma vez que a condutividade é função da mobilidade iônica, da concentração de vacâncias de oxigênio e da carga elétrica efetiva.

Neste contexto, o método dos peróxidos oxidantes foi escolhido como metodologia de partida para a síntese de pós de BZY constituídos de nanopartículas para que, após processamento adequado, fossem necessárias condições mais amenas de sinterização para a obtenção de corpos densos (> 90%), com condutividade protônica otimizada. O trabalho foi centrado na composição de zirconato de bário contendo 10 mol% de ítrio e na caracterização física dos pós sintetizados, a conformação por meio de prensagem e sinterização, a caracterização morfológica e o estudo do comportamento elétrico por meio de espectroscopia de impedância. As entalpias de formação das soluções sólidas de BZY_x ($x = 0$ a 0,5 mol de Y^{3+}) foram determinadas por meio da

calorimetria de dissolução a alta temperatura. Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade química e correlacionar os dados termodinâmicos com a química de defeitos do BZY e suas implicações no comportamento da condutividade protônica em função da variação da concentração do dopante. Ambas técnicas, de síntese e caracterização termodinâmica, não tinham sido utilizadas para o BZY, sendo estas as contribuições originais da pesquisa de doutorado.

1.1 Zirconato de bário dopado com ítrio

1.1.1 Estrutura perovskita

O zirconato de bário dopado com ítrio (BZY) é uma perovskita que comumente apresenta estrutura cúbica e parâmetro de rede 4,1947 Å, similar à composição do zirconato de bário. O BZY é um composto refratário de ponto de fusão aproximadamente 2600 °C. Uma perovskita tem a fórmula geral ABO_3 , sendo o cátion A um metal com estado de oxidação 2+ ou 3+ e o cátion B com estado de oxidação 4+ ou 3+. ⁴⁷ Como ilustrado na FIG. 3, os cátions do sítio A ocupam os vértices da célula unitária, enquanto os do sítio B se localizam no centro. Os íons oxigênio se posicionam no centro de cada face da célula unitária, formando o octaedro do sítio B (BO_6). Alguns autores afirmam que dependendo da quantidade de ítrio e das condições de sinterização, o BZY pode adotar a estrutura tetragonal, voltando a ser cúbica quando a quantidade de ítrio é maior que 25%. ¹⁶

FIGURA 3 - Representação de uma perovskita com célula unitária cúbica.

A estrutura do cristal desvia da simetria cúbica quando a soma dos raios iônicos do [sítio A - Oxigênio] e do [sítio B - Oxigênio] diferem muito dos tamanhos de ligação A-O e B-O. O desvio pode ser quantificado usando o fator de tolerância de Goldschmidt, definido pela equação 1 (Eq. 1).⁴⁸ O fator de tolerância (t) é baseado no

empacotamento geométrico de esferas e descreve a razão entre as distâncias sítio A-O e sítio B-O. Assim, quanto maior for o desvio do valor do fator de tolerância com relação à unidade, a distorção da estrutura é mais provável de ocorrer, sendo que a torção da célula é uma das distorções mais comuns. A estrutura perovskita cúbica é estável quando $0,95 \leq t \leq 1,04$.

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (\text{Eq. 1})$$

na qual r_A e r_B são respectivamente os raios iônicos dos cátions que ocupam os sítios A e B da perovskita e r_O é o raio iônico do oxigênio.⁴⁸

Foi verificado, usando técnicas de radiação síncrotron (HR-XRD: High Resolution-X-ray Diffraction e EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure), espectroscopia Raman e difração de raios X³⁶, para a solução sólida com 6% e 15% de Y, que uma ligeira distorção tetragonal surge juntamente com uma micro-tensão. Os parâmetros térmicos do BZ indicam que o sítio do ânion é mais desordenado do que esperado para uma perovskita cúbica, e isso é atribuído a incoerentes e/ou transitórios desvios locais da simetria cúbica. Esses desvios também contribuem para a presença de picos Raman, que a priori seriam proibidos em uma simetria cúbica.⁴⁹⁻⁵¹ A inserção de unidades YO₆ promove a redução progressiva da simetria local. Análises de EXAFS mostraram que o Y³⁺ é exclusivamente incorporado ao sítio B da perovskita, numa concentração máxima de 16%. Os octaedros YO₆ são regulares e maiores que os octaedros ZrO₆. Assim, a inserção de Y³⁺ ocorre de forma rígida na estrutura do BZ e faz com que haja uma expansão local ao redor do dopante, em consequência do maior tamanho do dopante com relação ao Zr. As distorções introduzidas pela incorporação do Y³⁺ e sua incapacidade de adaptar-se a simetria da rede hospedeira são as principais razões da solubilidade limitada de Y³⁺ no zirconato de bário. Também é provável que esta seja uma característica inerente do Y³⁺, pois o mesmo comportamento é observado quando este íon é inserido no cerato de bário. No entanto, a magnitude das distorções introduzidas pelo dopante não é suficiente para reduzir a simetria dos caminhos possíveis de transferência durante a condução de prótons ou causar dois átomos de oxigênio quimicamente não-equivalentes a aparecer.⁵²

1.1.2 Química de defeitos e incorporação de água

A dopagem da matriz BaZrO_3 , em geral, ocorre por substituição parcial dos cátions do sítio B por íons de valência 3+ como o ítrio (Y^{3+}) ou gálio (Ga^{3+}), por exemplo, levando à criação de vacâncias de oxigênio necessárias para manter a condição geral de eletroneutralidade. Assim, no caso do BZY, os sítios A são ocupados pelos cátions Ba^{2+} e o sítio B pelos cátions Zr^{4+} e Y^{3+} , de acordo com a relação estequiométrica. Então, a condução de prótons pode ocorrer via incorporação de defeitos protônicos como resultado da dopagem no sítio B. A reação 1 (r. 1) ilustra esse comportamento em termos da notação Kröger-Vink:

Em atmosferas secas, como mostrado acima, as vacâncias de oxigênio promovem a compensação de carga necessária devido à substituição dos cátions de Zr^{4+} por Y^{3+} . Em atmosferas saturadas com hidrogênio ou vapor de água, o íon hidroxila (OH^-) é a espécie que atua na compensação de carga e contribui para a condutividade protônica. A incorporação é uma reação exotérmica e é dada pela reação 2¹⁶:

Portanto, apesar dos prótons não fazerem parte da estrutura nominal da perovskita, estão presentes como defeitos em equilíbrio com o hidrogênio ou vapor d'água ambiente. Devido à negativa entalpia e entropia de hidratação¹⁶, altas temperaturas resultam em uma perda de prótons reversível. No caso em que o material é submetido a condições extremamente oxidantes, buracos eletrônicos ($h^\bullet$) são criados pela dissolução do oxigênio.³⁸ A criação de $h^\bullet$ combinada com a perda de prótons em altas temperaturas pode levar à condução eletrônica no material (r. 3).

No entanto, estudos do zirconato de bário dopado com uma série de diferentes dopantes, utilizando a técnica de simulação computacional, mostram que é possível a incorporação de cátions trivalentes no sítio A da perovskita.³³ É fato que a

maioria dos cátions trivalentes como os lantanídeos (com exceção do Nd^{3+} e La^{3+}) tem a tendência de ocupar o sítio B da perovskita BaZrO_3 por possuírem raios iônicos muito menores que o Ba^{2+} ($r = 1,60 \text{ \AA}$) e comparáveis ao do Zr^{4+} ($r = 0,72 \text{ \AA}$). Neste caso, pela condição geral de eletroneutralidade, serão criadas vacâncias de oxigênio, necessárias para o processo de incorporação e mobilidade dos prótons.

No entanto, alguns desses átomos dopantes também podem apresentar um caráter anfótero e ocupar parcialmente o sítio A da perovskita (dependendo da razão A/B). Este caso leva ao consumo de vacâncias de oxigênio e, portanto, diminuição da concentração de portadores de carga e de sua mobilidade, de acordo com a reação 5.

Foi sugerido que os dopantes Y^{3+} no CaZrO_3 e o Nd^{3+} no BaZrO_3 têm caráter anfótero e ocupam ambos os sítios da perovskita.³³ Além da natureza do dopante, a deficiência de átomos alcalinos terrosos nas soluções sólidas dos ceratos e zirconatos, também pode induzir a substituição do dopante no sítio A. Esta reação (r. 6) consome vacâncias de oxigênio, prejudicando diretamente a incorporação de defeitos protônicos e, conseqüentemente sua condutividade.⁵³

Outro efeito da dopagem dos ceratos e zirconatos de bário é a possibilidade da associação entre o dopante e o defeito protônico (a espécie hidroxila na vacância de oxigênio). Foi verificado que as energias de associação defeito-dopante na matriz do BaZrO_3 são favoráveis para diversos dopantes como Sc, Y, In e Yb. As energias se tornam mais negativas na seguinte ordem $\text{Y} > \text{Yb} > \text{In} > \text{Sc}$, sugerindo que a tendência da interação dopante-OH aumenta e a mobilidade dos prótons na rede diminui.³³ Foi evidenciado que além do Y ter maior energia de associação ($E_{\text{bind}} = -0,26 \text{ eV}$), também apresenta menor energia de ativação, aumentando a mobilidade protônica no material em comparação com o Sc-BaZrO_3 , por exemplo, que apresenta as menores mobilidades

e maior energia de ativação.^{11, 16} Nesse contexto, surgiu a hipótese do armadilhamento de prótons em baixas temperaturas e somente em 2013 foi provado que ocorre no BZY20.³² Nesse trabalho, foram combinadas as técnicas de termogravimetria, espectroscopia de impedância e ressonância magnética nuclear (NMR). Foi possível mostrar que o transporte de prótons é limitado pela formação de dois ambientes químicos distintos, sendo que em um deles os defeitos protônicos se associam aos dopantes, formando uma estrutura neutra e imóvel em temperaturas de 200 até 450 °C. Desta forma, a concentração efetiva de prótons livres é muito pequena, o que influencia diretamente na condutividade elétrica do BZY20.

1.1.3 Transporte de prótons

Iwahara foi o primeiro pesquisador a publicar sobre condução protônica em perovskitas do tipo ABO_3 .⁵⁴ A partir daí, vários estudos mostraram que ceratos e zirconatos com estrutura perovskita apresentam condução protônica e existem alguns mecanismos que são sugeridos para explicá-la.⁵⁵ O mecanismo de Grotthuss é baseado no transporte de prótons entre ânions estacionários opostos ao mecanismo baseado no transporte de íons hidroxila.

FIGURA 4 - Esquema simplificado do mecanismo de Grotthuss de transporte de prótons.

No caso de sólidos, o mecanismo de transporte é restrito à estrutura dos materiais, que é fundamental para possibilitar a difusão de espécies, como íons ou moléculas. No mecanismo de Grotthuss o próton se difunde pela combinação entre a reorientação molecular em torno do átomo de oxigênio e a transferência do próton de um oxigênio para outro. Estudos de simulação mostraram que a transferência de prótons é um processo praticamente sem barreiras e, portanto, bastante rápido, da ordem de 10^{-9} s, e ainda assim é o processo limitante do mecanismo. O próton incorporado na vacância de oxigênio forma a espécie O-H que se orienta na direção adjacente a outro

íon oxigênio mais próximo, ocorre o estiramento da ligação e formação de uma nova ligação com este outro oxigênio. Esses processos ocorrem em tempos da ordem de 10^{-14} e 10^{-13} s, respectivamente. Portanto, o próton tem uma reorientação rotacional em torno do íon oxigênio no plano perpendicular ao eixo B-O-B. A relaxação da rede cristalina é necessária para que seja formado um ambiente equivalente em torno de cada íon oxigênio.

Durante a transferência do próton, a ligação O-H inicial é mantida enquanto que simultaneamente acontece a formação de uma nova ligação O-H com o oxigênio adjacente. A transferência realmente ocorre em um mecanismo em que a formação da nova ligação acompanha a quebra da ligação anterior. A forte interação do próton com os dois átomos de oxigênio evita que seja quebrada a ligação O-H, de energia ~ 4 eV. Este mecanismo pode ser esquematizado abaixo:

No caso do zirconato de bário, a ligação Zr-O é menor comparada à dos ceratos de bário, resultando numa separação O-O também mais curta. A menor distância O-O fará com que os zirconatos apresentem maior estabilidade química da estrutura e menor barreira energética para a transferência de próton com relação aos ceratos de bário. A condutividade (σ) de cada espécie iônica é diretamente proporcional à densidade de íons, n , com uma carga, q , e mobilidade, μ (Eq. 2).

$$\sigma = nq\mu \quad (\text{Eq. 2})$$

Geralmente a densidade de íons pode ser controlada pela química de defeitos, enquanto que a mobilidade é uma propriedade intrínseca do material (estrutura e química) e da temperatura. A relação de Nernst-Einstein (Eq. 3) mostra que a mobilidade também é função da difusividade (D). O termo k é a constante de Boltzmann.

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (\text{Eq. 3})$$

A difusividade de cada portador de carga está relacionada com a frequência de transferência do próton (Γ) que, por sua vez, é um processo termicamente ativado (Eq. 4)

$$\Gamma = zw_0 e^{\frac{-H}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 4})$$

na qual H é a entalpia de ativação, z é o número de direções que a transferência pode acontecer, w_0 a combinação da entropia de ativação e frequência de vibração da rede ($w_0 = \nu_0 e^{\frac{\Delta S}{k_B}}$). Combinando as equações 2 e 4, obtém-se a condutividade em função da temperatura (Eq. 5), pela qual pode ser calculada a energia de ativação E_a do processo de condução, na qual A é o fator pré-exponencial ($A = \frac{znw_0 q^2 \lambda^2}{6k_B}$).

$$\sigma T = A e^{\frac{-H}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Um artigo de revisão³⁸ sugere que a influência dos defeitos estruturais e o comportamento com relação à absorção de água no zirconato de bário dopado com ítrio ainda não são bem estudados. Os autores atribuem essa situação aos seguintes fatos: (i) a extrema sensibilidade do comportamento de hidratação para pequenas variações na estequiometria, devida a perda de óxido de bário durante o processamento a altas temperaturas, ou pela incorporação de zircônia proveniente de meios de moagem; (ii) os desvios do volume de célula com a composição não são tão sensíveis para indicar variações estequiométricas dos cátions. Assim, a análise química dos materiais produzidos é altamente recomendada para todos os estudos de zirconato de bário dopado. O acesso limitado ao comportamento termodinâmico de hidratação é atribuído à possível competição entre os processos de hidratação (grupos hidroxilas) e oxidação (átomos de oxigênio) quando o óxido é exposto a ambientes úmidos. Embora a oxidação seja termodinamicamente preferida em baixas temperaturas, a hidratação é ainda mais favorecida. Como a possível oxidação pela água não tem sido geralmente considerada para a maioria dos óxidos condutores protônicos, pode ser necessária a reavaliação das características termodinâmicas destes materiais.

1.2 O método dos peróxidos oxidantes

Uma rota de síntese por via úmida chamada de Rota Baseada em Peróxido (RBP) foi desenvolvida em 1987 para a preparação de materiais ferroelétricos com a vantagem de não utilizar grande quantidade de compostos orgânicos. A RBP foi adaptada para a síntese de uma série de titanatos, zirconatos e estanatos.⁵⁶ Em 1995 foi publicada a síntese de zirconato de bário (BaZrO_3) por meio da RBP usando $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZrOCl e soluções de peróxido de hidrogênio e amônia, com diferentes relações molares, a 10°C e atmosfera de argônio.⁵⁶ A síntese promove a formação de um precipitado amorfo dos óxidos hidratados formados devido à reação de hidrólise dos cloretos de metais em meio oxidante e básico. O precipitado amorfo necessita de uma etapa de tratamento térmico em $\sim 900^\circ\text{C}$ para a obtenção da fase cristalina de BaZrO_3 (BZ). Esta técnica se mostrou bastante promissora para a obtenção de partículas nanométricas, porém a utilização do íon cloreto acarreta algumas desvantagens como (i) degradação das propriedades elétricas devido à presença de concentração residual de cloreto; (ii) densificação insuficiente; (iii) geração de vapores de HCl durante a síntese; e (iv) a necessidade de se utilizar atmosfera inerte para evitar a hidrólise dos cloretos metálicos.

Em 2001 a RBP foi modificada, o que levou ao desenvolvimento do método dos peróxidos oxidantes (ou método dos complexos oxidantes de peróxido - OPM) para a síntese de nanopartículas de óxidos ferroelétricos que contenham chumbo ou bismuto.⁵⁷ O OPM baseia-se na habilidade de íons chumbo (II) se oxidarem em meio de peróxido (r. 7). Porém, neste método o H_2O_2 é substituído por um peroxo-complexo inorgânico do metal que irá ocupar o sítio B da perovskita (r. 8), tais como titânio ou zircônio em pH básico. A reação de oxidação dos íons chumbo ocorre na presença deste peroxo-complexo com a formação de um precipitado não cristalino que já apresenta a formação do octaedro dos átomos do sítio B (BO_6); assim, os átomos precisam somente se reorganizar por inter-difusão para a formação da fase cristalina. O precipitado formado deve ser submetido a uma etapa de cristalização (r. 9) por tratamento térmico, promovendo a redução dos átomos de chumbo (IV) devido à oxidação dos íons oxigênio, pela formação de O_2 .

O OPM foi descrito pela primeira vez em 2001 para a síntese de nanopartículas de PbTiO_3 (PT).⁵⁷ No mesmo ano foram publicados mais dois trabalhos utilizando o OPM para a síntese de pós nanométricos de zirconato de chumbo (PbZrO_3 - PZ)²⁴ e de titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ de estrutura perovskita romboédrica.²³ Foram produzidas outras composições de PZT²⁵ e também soluções sólidas de PT modificadas com La(III) ^{26, 58}, Pr(III) ²⁷, e PZT modificada com lantânio, o que mostra a versatilidade do método para a obtenção de óxidos mais complexos⁵⁹. A principal inovação do OPM é a obtenção de pós cerâmicos nanométricos de partículas altamente reativas e de estequiometria controlada, utilizando reagentes livres de carbono e haletos, evitando a formação de vapores de ácido clorídrico (HCl) e sem a necessidade de se trabalhar em atmosfera inerte. O OPM promove um ambiente químico oxidante ao material, fazendo com que seja desnecessário o tratamento térmico com fluxo de O_2 para a formação da fase. Outras características importantes dessa nova rota de síntese, e que representaram um ganho ambiental em relação a outros métodos, é a ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico, o uso exclusivo de água como solvente e a baixa temperatura ($\sim 600^\circ\text{C}$ para perovskitas ferroelétricas baseadas em chumbo) utilizada para a cristalização.

Neste contexto, o OPM é promissor para a obtenção de pós de condutores protônicos para o uso como eletrólitos em células a combustível de óxido sólido, tais como $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$ com $\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$. Esses materiais geralmente são obtidos pela convencional reação de estado sólido; porém, para que a fase cristalina desejada seja formada são necessárias altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico.^{17, 60} Como alternativa, estes materiais também são sintetizados por meio de diversos métodos por via úmida, por proporcionarem a formação de pós mais reativos e com maior grau de homogeneidade composicional, por ser a mistura das espécies realizada em nível atômico.⁶¹ A maioria das rotas por via úmida, como precursores poliméricos, sol-gel, sol-gel pela rota da poliacrilamida²², sol-gel pela rota do alcóxido⁶², coprecipitação, utilizam grande quantidade de compostos orgânicos, os quais, durante o processo de calcinação levam a reações exotérmicas que aumentam a temperatura local e favorecem a formação de fortes aglomerados que podem, posteriormente, prejudicar a sinterização.

1.3 Calorimetria de dissolução a alta temperatura

A calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura é uma técnica apropriada para a medida da energia envolvida em reações químicas acima de 400 °C. Os dados obtidos de entalpia de dissolução (ΔH_{ds}) podem ser utilizados para a coleta de informações sobre reações de interesse, como entalpias de formação. Esta técnica foi otimizada para o estudo de materiais refratários, com a vantagem de promover reações rápidas e reprodutíveis.⁶³ O microcalorímetro Tian-Calvet (FIG. 5, esquerda) mede o fluxo de calor entre a amostra e uma fonte de calor, mantida a temperatura constante; assim, este calorímetro é do tipo isoperibol (arredores constantes). O calorímetro consiste de duas câmaras idênticas, nas quais são inseridos os porta-amostras. Cada câmara é envolta por um conjunto de 56 termopares (Pt - Pt13%Rh) conectados a um bloco metálico maciço (600 kg) de Inconel, mantido a temperatura constante e uniforme (700 ou 800 °C).^{39, 63} Os termopares de cada câmara são conectados em série. A configuração das câmaras idênticas e dos termopares ajuda a minimizar os efeitos deletérios ocasionados por pequenas alterações na temperatura do forno ou ambiente. Esta técnica de calorimetria permite a detecção de valores de calor de 0,5 J e o uso de amostras de 5 a 15 mg.⁶³ A precisão e a exatidão da calorimetria de dissolução permitem a obtenção de entalpias de dissolução com um desvio padrão de até 1%.

FIGURA 5 - Esquerda: microcalorímetro Tian-Calvet para calorimetria de dissolução de óxidos em alta temperatura. Direita: esquema do interior do calorímetro contendo os componentes montados para o experimento.^{63, 64}

Para o experimento de calorimetria de dissolução, devem ser montados dois conjuntos porta-amostra de componentes idênticos, para serem inseridos em cada uma das duas câmaras do calorímetro. Os porta-amostras são montados de acordo com a FIG. 5. Na temperatura de operação do calorímetro o solvente encontra-se no estado fundido e proporciona a dissolução da amostra. Após o procedimento de inserção dos porta-amostras nas câmaras do calorímetro, é necessário aguardar de 4 a 5 h para que o equilíbrio da linha de base seja reestabelecido e o experimento possa ser iniciado. A amostra deve ser em pó, compactada manualmente em um molde de tungstênio (ϕ 3 mm) e sua massa precisamente aferida (~ 5 mg). A reação é então iniciada em uma das câmaras do calorímetro quando uma amostra é inserida por meio de queda livre e entra em contato com o solvente fundido (FIG. 7). A câmara que não está sendo usada age como referência. O calor liberado ou absorvido da reação acarreta uma mudança na temperatura entre a câmara e o bloco metálico, que gera uma força eletromotriz nos termopares e é transmitida a um nanovoltímetro e então analisada por meio de um software que gera uma curva calorimétrica (FIG. 6).³⁹

FIGURA 6 - Exemplo da curva de fluxo de calor em função do tempo durante o experimento de calorimetria de dissolução a alta temperatura. A região destacada sob a curva calorimétrica representa a integral do fluxo de calor pelo tempo, proporcional à energia envolvida na dissolução.

O calor é gradualmente transferido para o bloco e ao final da reação o pico calorimétrico decai de maneira aproximadamente exponencial para a condição inicial da linha de base. A energia envolvida no processo de dissolução é proporcional à área sob o pico calorimétrico, e pode ser calculada por meio do fator de correção. A determinação do fator de correção é feita por calibração usando α -alumina como padrão.

Um dos cuidados importantes para os experimentos de calorimetria é a escolha do solvente, um óxido que se encontra no estado fundido na temperatura do calorímetro. O solvente deve ser adequadamente escolhido para evitar que ocorram reações parasitas entre solvente e soluto e prejudique a precisão e confiabilidade das entalpias das reações estudadas. Para que um óxido possa ser usado como solvente fundido nos experimentos de calorimetria de solução a alta temperatura os seguintes critérios devem ser atendidos^{39, 63}:

- O solvente deve ser de fácil preparação, manuseio e estocagem;
- Relativamente não higroscópico
- Fundir na temperatura do calorímetro, ter alta densidade e baixa viscosidade.
- O solvente, de preferência, deve resfriar-se para o estado vítreo, para analisar se as amostras foram completamente dissolvidas durante os experimentos.
- Devem dissolver o soluto, óxidos ácidos (SiO_2) e básicos (MgO , CaO), de forma rápida e reprodutível.
- A entalpia de solução do óxido deve ser independente de sua concentração, da presença de outros solutos ou de pequenas flutuações na composição do solvente. Dessa forma, o solvente fundido deve ter propriedades de solução tampão. Portanto, a adição de pequenas quantidades de óxidos básicos ou ácidos não devem alterar a composição do solvente.

Com o passar dos anos, foram estudados e descobertos óxidos que atendem à maioria das características citadas.^{39, 65} Além disso, a aplicabilidade dos solventes também aumentou com o controle apropriado da atmosfera durante o experimento, e borbulhando gás oxigênio pelo solvente.^{63, 65} Com isso, e outros progressos feitos na otimização do calorímetro, a técnica de calorimetria de dissolução permite hoje a detecção de valores de calor de 0,5 J e o uso de amostras de 5 a 15 mg. A precisão e a exatidão da calorimetria de dissolução é capaz obter valores de entalpia de dissolução com desvio padrão de 0,5 a 1%.⁶³

Os solventes mais utilizados nos experimentos de calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura são o borato de chumbo ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), o molibdato de sódio ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) e borato alcalino ($\text{LiBO}_3 \cdot \text{NaBO}_3$). No entanto, outros solventes também foram estudados e tem aplicações complementares, porém são pouco utilizados nos dias de hoje.³⁹ Na TAB. 1 estão resumidas as aplicações e limitações dos solventes mais utilizados.

TABELA 1 - Características dos óxidos utilizados como solventes fundidos nos experimentos de calorimetria de dissolução a alta temperatura.^{39, 63, 65}

Solvente	Temperatura (°C)	Exemplo de Aplicação	Limitações
2PbO•B₂O₃	650 - 900	MO (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , GeO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Ga ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ , óxidos de terras raras, carbonatos	TiO ₂ , SnO ₂ , nitritos Não usar atmosfera redutora Usar atmosfera inerte com Mn ²⁺ e Fe ²⁺ controlar reações de oxidação-redução quando trabalhar com óxidos de metais alcalinos terrosos Carbonatos: eluir o sistema com gás
3Na₂O•4MoO₃	650 - 750	MO (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) MnO, MgO, TiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂ , óxidos de metais alcalinos, óxidos refratários, óxidos de terras raras, nitritos	Dissolve óxidos ácidos lentamente (SiO ₂) Vaporiza em altas temperaturas Não usar atmosfera redutora Não forma vidro quando resfriado
LiBO₃•NaBO₃ eutético	800	MO (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos	controlar reações de oxidação-redução quando trabalhar com óxidos de metais alcalinos terrosos Não usar com nitritos Higroscópico

Neste trabalho foi utilizado o solvente 3Na₂O•4MoO₃ devido a natureza refratária do zirconato de bário dopado com ítrio. As propriedades de solução tampão ácido-base deste solvente se devem a presença de uma mistura de espécies molibdato. Uma vez que, o Na₂O²⁻ é uma base muito forte, o ânion MoO₄²⁻ (ácido forte) apresenta uma baixa constante de dissociação, e isso ocorre quando $\sim 0,52 < n\text{MoO}_3 < 0,63$ e acima de $n\text{MoO}_3 = 0,7$. Quando $\sim 0,65 < n\text{MoO}_3 < 0,7$ ocorre a formação de espécies Mo₂O₇²⁻ que podem se dissociar no estado fundido, fazendo o calor da solução mudar rapidamente.⁶³ O comportamento do composto Na₂O-MoO₃ pode ser verificado nas reações abaixo, nas quais MoO₃ é adicionado ao um sistema inicialmente rico em Na₂O fundido.

1.4 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito versátil para a caracterização das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces. O primeiro pesquisador a utilizar a técnica para o estudo de sistemas eletroquímicos sólidos foi Bauerle em 1969 e, desde então, a espectroscopia de impedância se tornou uma ferramenta cada vez mais utilizada e essencial para o estudo de eletrólitos sólidos.⁶⁶

A partir de medidas de condutividade elétrica é possível a obtenção de informações sobre os mecanismos de transporte. Isto é possível porque, em contraste com medidas de corrente contínua (dc), a técnica de espectroscopia de impedância permite distinguir as diferentes contribuições da resistência total.⁶⁷ Em princípio, cada processo (como a difusão do próton pelo grão e pelo contorno de grão, transferência de carga, de massa, entre outros) está associado a uma diferente constante de tempo e podem ser separados no domínio de frequências.^{66, 68} Uma das vantagens da técnica é sua sensibilidade aos constituintes micro-estruturais (poros, grãos, contornos de grão, fases secundárias) e que são diretamente relacionadas às propriedades elétricas dos materiais. Entretanto, juntamente à espectroscopia de impedância devem ser sempre feitas caracterizações complementares como difração de raios X e microscopia eletrônica, para a correta interpretação física dos diagramas medidos. É importante também que os ajustes feitos matematicamente sejam baseados na interpretação física dos resultados.

A técnica de espectroscopia de impedância se baseia na medida de uma corrente (I) que atravessa um eletrólito quando uma voltagem senoidal de baixa amplitude (V) é aplicada (Eq. 6).^{66, 67} A corrente de resposta, I(t), é também senoidal e com a mesma frequência angular ($\omega = 2\pi.f$), porém com diferenças em amplitude e fase em relação ao sinal aplicado (Eq. 7).

$$V(t) = V_0 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad (Eq. 6)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t + \phi)] \quad (Eq. 7)$$

nas quais j é a unidade imaginária, t é o tempo e ϕ o ângulo de fase.

Assim como as medidas dc de resistência obedecem à lei de Ohm (num domínio temporal), a impedância de um circuito, $Z^*(\omega)$, consistindo de resistores, capacitores e indutores, é definida pela razão entre a voltagem e a corrente que terá sempre a magnitude Z_0 e ângulo de fase ϕ . As equações 8 e 9 mostram as representações da impedância em coordenadas polares e cartesianas, respectivamente, nas quais Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância.

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \cdot \exp(-j \cdot \phi) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$Z_0 \cos \phi - j \cdot Z_0 \sin \phi = Z' + j \cdot Z'' \quad (\text{Eq. 9})$$

Num sistema linear a amplitude e a mudança de fase da corrente resultante é medida em cada frequência em uma ampla faixa (por exemplo, 10^{-3} a 10^6 Hz). A resposta das medidas de impedância é geralmente representada em diagramas de Nyquist, nos quais a parte imaginária é função da parte real da impedância.⁶⁷ A FIG. 7 mostra um exemplo de diagrama de impedância contendo três processos, típicos de um eletrólito sólido policristalino. É importante ressaltar que a frequência está implícita no diagrama e aumenta em direção à origem no eixo real.

FIGURA 7 - Diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina.

A frequência angular correspondente ao máximo de cada semicírculo é a frequência característica (ω_0) (constante de tempo = $1/\omega_0$) do processo. A frequência característica de cada componente de um material é constante a uma temperatura fixa e independente da geometria da amostra ($\omega_0 = 1/RC$).

A expressão da impedância para a resposta relativa ao material, representada na FIG. 7, é dada pela equação 10:

$$Z^* = \frac{R_g}{[1 + (j \cdot \omega \cdot R_g \cdot C_g)]} + \frac{R_{cg}}{[1 + (j \cdot \omega \cdot R_{cg} \cdot C_{cg})]} \quad (\text{Eq. 10})$$

Cada processo é representado por um semicírculo que tem uma constante de tempo associada e pode ser ajustado matematicamente por um circuito equivalente apropriado (FIG. 8). No caso em que a diferença entre duas constantes de tempo de dois processos é menor que duas ordens de grandeza, pode ocorrer uma sobreposição dos semicírculos.

FIGURA 8 - Representação de um circuito equivalente de um eletrólito sólido cerâmico. R_g e C_g , R_{cg} e C_{cg} , R_{el} e C_{el} são respectivamente as resistências e capacitâncias associadas ao grão e contorno de grão (elementos micro-estruturais) e polarização de eletrodo.

Na representação de um sistema real é raro que os semicírculos tenham seu centro no eixo real. O parâmetro que quantifica este desvio é chamado ângulo de descentralização (α), e está relacionado a heterogeneidades no sistema (distribuição de tamanho de grão, por exemplo). Quanto maior for o valor de α , maior é o desvio do eixo real e mais heterogênea é a microestrutura.

Existem basicamente três modelos para interpretação da resposta intergranular com circuitos equivalentes: (i) “em série”, (ii) *brick layer* e o (iii) “em paralelo”.⁶⁷ O modelo “em paralelo” permite a determinação de parâmetros de bloqueio, que não dependem do fator geométrico e possibilita uma associação entre as propriedades elétricas e as características microestruturais contendo diferentes tipos de bloqueadores (contornos de grãos, poros, microtrincas e segundas fases). A seguir, as considerações serão feitas baseadas no modelo *brick layer*, que é um derivado do

modelo “em série” e admite que a microestrutura é composta de grãos cúbicos e que estão empilhados continuamente por contornos de grãos planos com uma condutividade microscópica associada aos contornos de grão.⁶⁹

A partir do gráfico de Nyquist, as resistências relativas ao interior de grãos e ao contorno de grão podem ser calculadas. Quando as frequências características são suficientemente diferentes, um semicírculo pode ser identificado para cada processo e o diâmetro revela sua resistência. Com o conhecimento das dimensões da amostra (espessura L e área A), a resistividade (ρ) e a condutividade (σ) podem ser calculadas usando a equação 11.

$$\sigma = 1/\rho = L/RA \quad (\text{Eq. 11})$$

A condutividade total dos contornos de grão obtida a partir deste cálculo é a medida relacionada com a microestrutura. Para avaliar a condutividade específica dos contornos de grão (independente da microestrutura), são necessárias algumas informações microestruturais, como tamanho médio de grão e espessura do contorno de grão. Assim, a condutividade do contorno de grão específica, $\sigma_{sp.gb}$, é determinada pela seguinte aproximação:

$$\sigma_{sp.gb} = \frac{L}{A} \left(\frac{C_g}{C_{gb}} \right) \cdot \frac{1}{R_{gb}} \quad (\text{Eq. 12})$$

O interesse do estudo do BZY é o valor otimizado de condutividade elétrica total (grãos e contornos de grão). Portanto, as pesquisas buscam minimizar o bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar as propriedades estruturais, elétricas e termodinâmicas das soluções sólidas de zirconato de bário dopado com ítrio, sintetizadas pelo método dos peróxidos oxidantes.

Objetivos específicos

- Estabelecer um roteiro de síntese de pós cerâmicos policristalinos de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ pelo método dos peróxidos oxidantes.
- Sintetizar pós cerâmicos policristalinos $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ por reação de estado sólido.
- Caracterizar os pós estrutural, térmica e morfologicamente e quanto à composição.
- Determinar as entalpias de formação a partir dos óxidos das composições de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, com $x = 0$ a 50 mol% de Y, por calorimetria de dissolução a alta temperatura
- Conformer os pós cerâmicos, sinterizar e caracterizar os compactos cerâmicos estrutural e morfologicamente;
- Analisar por espectroscopia de impedância os compactos sinterizados.
- Comparar os resultados de caracterização dos pós e dos compactos cerâmicos obtidos por meio dos diferentes roteiros de síntese e estabelecer um roteiro otimizado para o melhor valor de condutividade elétrica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

As seções de procedimento experimental, caracterização, resultados e discussão serão divididas quanto ao procedimento de síntese dos pós: (i) Síntese de BZY_x , $x = 10$ a 20 mol% de ítrio pelo OPM feita sem controle da atmosfera (OPM-SC) e, comparada com resultados do material produzido por reação de estado sólido. Esta parte do trabalho foi feita no laboratório do grupo de Eletrocerâmicas do CCTM-IPEN; (ii) Sínteses de BZY_x , $x = 0$ a 0,6 mol% de Y^{3+} , pelo OPM feitas com controle da atmosfera (OPM-CC). Este trabalho foi feito durante estágio no laboratório de Termoquímica Peter A. Rock - UC Davis, Estados Unidos, sob supervisão da Profa. Alexandra Navrotsky.

3.1 Reação de estado sólido

As composições $Ba(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-\delta}$, com $x = 10, 15$ e 20 mol% de Y^{3+} , foram preparadas pela técnica de reação de estado sólido (RES) para serem comparados ao material produzido pelo OPM sem controle de atmosfera. Os reagentes de partida foram carbonato de bário (Vetec, $BaCO_3$ 99% P.A), óxido de ítrio (Alfa Aesar, Y_2O_3 , 99,9%) e óxido de zircônio (Alfa Aesar, ZrO_2 , 99,9%). Os reagentes de partida $BaCO_3$, ZrO_2 e Y_2O_3 foram pesados de acordo com a relação estequiométrica e misturados um almofariz de ágata em álcool isopropílico (C_3H_8O PA, Casa Americana). A homogeneização foi feita por aproximadamente 1 h até que todo o álcool isopropílico fosse evaporado. O pó resultante foi calcinado duas vezes a 1250 °C por 24 h em cadinhos de zircônia com tampa em forno mufla convencional.

3.2 Método dos Peróxidos Oxidantes

3.2.1 Sínteses feitas sem controle da atmosfera

O procedimento para o preparo dos pós de $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, com $x = 10, 15$ e 20 mol% de Y^{3+} (BZY_x , x em mol% de Y^{3+}), foi modificado do método original^{23, 24, 57} devido às diferenças químicas dos elementos envolvidos (Ba e Pb). Foram utilizados, como reagentes de partida para as soluções de cátions, nitrato de bário (Sigma-Aldrich, $Ba(NO_3)_2$ 99,9%), nitrato de ítrio hexahidratado (Sigma-Aldrich, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99,9%) e oxinitrato de zircônio (Sigma-Aldrich, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 99,99%). A reação de precipitação foi feita pela adição das soluções dos cátions a uma mistura de peróxido de hidrogênio (Synth, 35% PA - ACS) e hidróxido de amônio (Dinâmica, NH_3 28-30%,

PA - ACS). A determinação da quantidade exata de Zr^{4+} no reagente $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ foi feita por termogravimetria. Inicialmente foi preparado o peróxido-complexo de zircônio pela adição de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ a uma solução de 100/30 mL de H_2O e H_2O_2 . Em seguida, o complexo foi adicionado à solução de cátions Ba^{2+} e Y^{3+} previamente preparadas separadamente. A solução resultante foi homogeneizada e adicionada rapidamente à mistura de H_2O_2/NH_4OH (80/50 mL, pH = 11) mantida em banho de gelo e sob agitação constante por 15 min. Houve a formação instantânea de um precipitado branco gelatinoso, que foi mantido em repouso durante 24 h para sua completa decantação. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com uma solução diluída de NH_4OH a 10% v/v, água destilada e por fim com álcool isopropílico. O material foi seco inicialmente em placa de aquecimento para retirada dos resíduos de hidróxido de amônio e posteriormente mantido em estufa a 100 °C durante 12 h. O material resultante foi macerado em almofariz de ágata. A FIG. 9 mostra a sequência experimental da síntese dos pós de BZY pelo OPM.

FIGURA 9 - Fluxograma da síntese pelo método dos peróxidos oxidantes dos pós precursores de zirconato de bário dopado com ítrio.

3.2.2 Processamento dos pós e preparação dos corpos cerâmicos

Amostras de BZY_x foram tratadas termicamente a 400 e 900 °C por 4 h e a 1200 °C por 2 h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Após os

tratamentos térmicos, todas as amostras foram novamente desaglomeradas em almofariz de ágata.

Os pós de BZY_x , $x = 10$ a 20 mol% de Y^{3+} , calcinados a 900 °C foram lavados com ácido acético (HAc - $C_2H_4O_2$) para eliminação dos íons carbonato. As mesmas amostras foram moídas em moinho de alta energia (atritor) para quebrar os aglomerados de partículas. Esferas de zircônia ítria (zircônia-3 mol% ítria) de 1 mm de diâmetro foram utilizadas como meio de moagem e álcool isopropílico como meio líquido dispersante. Os pós foram moídos durante 15 min a 400 rpm.

O estudo de sinterização foi feito com as amostras preparadas por RES e pelo OPM sem controle da atmosfera. Cerca de 0,200 g de amostra foram conformadas em molde de 5 mm de diâmetro com pressão uniaxial de 18 MPa e, em seguida, com prensagem isostática a 207 MPa por 1 min para obtenção dos corpos verdes. As dimensões das amostras foram medidas com um micrômetro e as densidades geométricas a verde foram calculadas. A sinterização dos compactos foi feita em forno convencional a 1600 °C por 4 h, com taxas de aquecimento e de resfriamento 3 °C/min. As amostras foram sinterizadas em cadinhos de zircônia tampados e imersas em pó de BZY10 com excesso de 20% de $BaCO_3$ para criação de uma atmosfera rica em bário e evitar a volatilização deste elemento dos corpos cerâmicos. Todos os processamentos foram feitos em duplicata.

3.2.3 Sínteses feitas com controle da atmosfera

As soluções sólidas de $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, com $x = 0$ a 60 mol% de ítrio, em incrementos de 10% (BZY_x , x em mol% de Y^{3+}), foram sintetizadas por OPM.²⁴ O procedimento experimental apresentado no item anterior foi otimizado conforme descrito a seguir.⁷⁰ Os procedimentos de síntese e secagem foram feitos em câmara de luvas mantida em atmosfera de nitrogênio. A água deionizada utilizada na síntese foi previamente degaseificada com fluxo de nitrogênio a 60 °C durante 3 h. Essas medidas foram adotadas para evitar a reação de formação ou/e adsorção de carbonato de bário durante a síntese ou durante a secagem do pó. Os reagentes utilizados foram nitrato de bário (99,9% $Ba(NO_3)_2$, Alfa Aesar), nitrato de ítrio hidratado (99,999%, $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, Alfa Aesar), oxinitrato de zircônio hidratado (99,99%, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Alfa Aesar), peróxido de hidrogênio (35% H_2O_2 , PA) e hidróxido de amônio (28-30% NH_4OH , Sigma-Aldrich). Os nitratos de zircônio e de ítrio foram dissolvidos em uma mistura de 50 mL de água deionizada e 50 mL de H_2O_2 . O

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em 100 mL de água. Após completa dissolução, as duas soluções foram misturadas e homogeneizadas por 30 min e posteriormente adicionadas a uma mistura de 50 mL de H_2O_2 e 80 mL de NH_4OH ($\text{pH} = 11$). Houve a imediata precipitação do material, que foi homogeneizado por 10 min e em seguida filtrado a vácuo. O precipitado filtrado foi lavado com água deionizada e em seguida foi seco a vácuo durante 24 h. O pó resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata. A sequência experimental da síntese dos pós precursores de BZYx pelo OPM com controle da atmosfera é mostrado na FIG. 10.

FIGURA 10 - Fluxograma da síntese pelo método dos peróxidos oxidantes, feito com controle da atmosfera, dos pós precursores das soluções sólidas de zirconato de bário dopado com ítrio.

3.2.4 Processamento dos pós e preparação de corpos cerâmicos

Os pós de BZYx, $x = 0$ a 60 mol% de Y^{3+} , produzidos em atmosfera controlada foram submetidos a tratamento térmico em temperatura inicial de 800°C , aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1200°C por 24 h, resfriamento até 800°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e têmpera para temperatura ambiente. Cerca de 0,070 g de cada amostra foram conformadas em molde de 5 mm de diâmetro com pressão uniaxial de 18 MPa por 1 min para obtenção dos compactos. As dimensões das amostras foram medidas com

um micrômetro e as densidades geométricas foram calculadas. A sinterização dos compactos foi feita em forno convencional a 1600 °C por 4 h, com taxas de aquecimento e de resfriamento 3 °C/min. As amostras foram sinterizadas em cadinhos de zircônia tampados e imersas em pó de BZYx com excesso de 10% de BaCO₃. Todos os processamentos foram feitas em duplicata.

3.3 Caracterização

3.3.1 Amostras preparadas sem controle da atmosfera

As amostras de BZYx foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases e estimativa do parâmetro de rede em difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance com radiação Cu- α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), intervalo de 2 θ de 10 a 90° e passo angular de 0,05°/2 s. Os parâmetros de rede foram calculados com os programas Origin Pro 8.0 e UnitCell.

A análise semi-quantitativa da composição química dos pós de BZYx foi feita por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) em equipamento Shimadzu EDX- 720. Os espectros dos elementos Ba, Zr e Y foram utilizados como padrão.

Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG/ATD) foram feitas simultaneamente em analisador termogravimétrico Netzsch STA 409E, calibrado com padrão de α -Al₂O₃. As análises foram feitas com ~ 70 mg das amostras dos pós precursores de BZYx, em cadinho de alumina, fluxo de ar sintético a taxa de 5 cm³/min e varredura de 20 até 1500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A determinação da área de superfície específica dos pós calcinados obtidos por OPM foi feita por adsorção de N₂ por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) em analisador Nova-1200 BET Surface Area Analyzer (Quantachrome Corp.). Foram calculados os diâmetros esféricos equivalentes.

A distribuição granulométrica dos pós de BZYx obtidos por reação de estado sólido foi determinada por espalhamento laser no equipamento Cilas 1064.

A caracterização complementar do pó precursor de BZY10 foi feita por espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho no equipamento Magna 560 Nicolet com tratamento de dados por transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizada uma célula de refletância difusa (DRIFT) que permitiu a análise da superfície das amostras na forma de pó sem a necessidade da prévia preparação. Os espectros foram coletados na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm⁻¹).

Amostras dos pós precursor e calcinados de BZY10 foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30. A verificação morfológica complementar dos pós foi feita por meio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão FEI-TECNAI F20 (Laboratório de Nanocaracterização, LIEC, Departamento de Química, UFSCar).

Os compactos cerâmicos BZY_x sinterizados foram analisados por difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases. Os parâmetros de medida foram os mesmos utilizados na caracterização dos pós.

Os compactos cerâmicos sinterizados foram pesados, a espessura e o diâmetro foram medidos para verificação da perda de massa e contração volumétrica, para o cálculo da densidade geométrica (ρ_g). A densidade relativa foi determinada pela técnica de Arquimedes (ρ_A), com querosene como líquido molhante por causa da higroscopicidade dos compactos sinterizados.⁷¹ A equação 13 foi utilizada para os cálculos da densidade (d_C) das amostras.

$$d_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right) \cdot d_L \quad (\text{Eq. 13})$$

na qual m_C é a massa do compacto seco, m_{AP} é a massa aparente do compacto imerso no líquido e d_L é a densidade do líquido.

A condutividade elétrica dos compactos cerâmicos sinterizados de BZY10 foi avaliada por espectroscopia de impedância em um analisador Hewlett Packard 4192A equipado com controlador HP362 com programa de coleta e análise de dados.⁷² As medidas foram feitas de 400 a 700 °C após 50 min para estabilização de cada temperatura. Os dados foram coletados na faixa de frequência de 5 Hz a $1,3 \times 10^7$ Hz com a aplicação de uma tensão de 200 mV. Para as medidas elétricas, eletrodos de prata foram aplicados nas superfícies planas das amostras sinterizadas. Os diagramas de impedância foram normalizados pelos fatores geométricos de cada amostra (S/L = área/espessura).

As superfícies polidas e atacadas quimicamente (H_2SO_4 a quente por 2 min) dos corpos cerâmicos sinterizados de BZY10 foram observadas em microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50.

3.3.2 Amostras preparadas sob atmosfera controlada

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X em difratômetro Bruker AXS D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$. Dados foram coletados em 2θ de 10 a 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de 1 s/ passo. A identificação de fase foi feita com o software Jade 6.1.⁷³ Os parâmetros de rede foram estimados com o software UnitCell.⁷⁴

Foi feita análise química quantitativa por microsonda eletrônica dos corpos cerâmicos de BZYx densificados. A análise foi feita em equipamento com espectroscopia de comprimento de onda dispersivo (WDS, Cameca SX-100), com tensão aceleradora de 15 kV, corrente de 20 nA e diâmetro do feixe de 1 μm . A preparação da amostra compreendeu a sinterização a $1200^\circ\text{C}/12\text{ h}$, o polimento de uma das faces, na qual foi depositada uma fina camada de carbono por meio de um metalizador a vácuo.

Análises complementares de espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de BZYx, com $x = 10$ a $40\text{ mol}\%$, embebidas em KBr, foram feitas em espectrômetro Bruker Equinox 55, continuamente purgado com gás nitrogênio. Os espectros foram coletados na faixa $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução 4 cm^{-1} . Foi aplicada correção de linha de base.

Análise por espectroscopia Raman foi feita com o espectrômetro Renishaw RM1000 integrado a um microscópio Leica DMLM com plataforma motorizada. Um laser de argônio ($514,5\text{ nm}$) foi utilizado operado a 9 A e 20 mW . Os deslocamentos dos espectros Raman foram calibrados com silício.

3.3.3 Calorimetria de dissolução a alta temperatura

As medidas de calorimetria de dissolução a alta temperatura dos pós calcinados de BZYx ($x = 0$ a $0,5\text{ mol}$ de Y^{3+}) foram feitas em microcalorímetro do tipo Tian-Calvet mantido a temperatura constante de 702°C . Para os experimentos de calorimetria de dissolução, foi feita a calibração prévia com α -alumina (Alfa Aesar, $99,997\%$). Molibdato de sódio ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$) foi utilizado como solvente. O sistema foi eluído com oxigênio a uma taxa de 40 mL/min para remover possíveis vapores/gases ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) provenientes da dissolução da amostra. Gás oxigênio também foi borbulhado no solvente à taxa de $4,5\text{ mL/min}$ para manter as condições oxidantes do solvente, agité-lo levemente e consequentemente auxiliar na dissolução dos óxidos. As amostras foram previamente equilibradas à temperatura ambiente. Para cada

experimento, ~ 5 mg de amostra foram compactadas e inseridas por meio de queda livre no interior do calorímetro a 702 °C contendo 20 g do solvente fundido. Para cada composição foram feitos de 8 a 12 experimentos para a obtenção de valores significativos de entalpias de dissolução. Para o cálculo das entalpias de formação a partir dos óxidos precursores do BZY (BaO, ZrO₂, Y₂O₃), as entalpias de dissolução desses óxidos devem ser conhecidas para serem utilizadas nos ciclos termoquímicos de reações. Os valores de ΔH_{ds} dos óxidos ZrO₂ e Y₂O₃ foram medidos em trabalhos anteriores.^{75, 76} O BaO é higroscópico e difícil de ser manuseado devido à sua instabilidade na presença de CO₂. Dessa forma, foi utilizado carbonato de bário (BaCO₃, 99,9 %, Alfa Aesar) como precursor para a determinação de $\Delta H_{ds}(\text{BaO})$. Previamente ao experimento de calorimetria, BaCO₃ foi tratado termicamente a 800 °C por 1 h. O valor de $\Delta H_{ds}(\text{BaO})$ foi calculado utilizando-se os ciclos termoquímicos das TAB. 2A e 2B.

TABELA 2A - Ciclo termoquímico de reações utilizadas para o cálculo da entalpia de formação do BaCO₃ a partir dos óxidos precursores a 25 °C.

$\text{Ba}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_1 = \Delta H_f^o(\text{BaO})^a$
$\text{C}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \text{O}_{2(g, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{CO}_{2(g, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_2 = \Delta H_f^o(\text{CO}_2)^b$
$\text{Ba}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \text{C}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaCO}_{3(s, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_3 = \Delta H_f^o(\text{BaCO}_3)^c$
$\text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \text{CO}_{2(g, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaCO}_{3(s, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_4 = \Delta H_{f,ox}(\text{BaCO}_3)^d$
$\Delta H_4 = \Delta H_3 - (\Delta H_2 + \Delta H_1)$	

s = sólido; g = gás.

^a -548,1 ± 2,1 kJ/mol.⁷⁷

^b -393,5 ± 0,1, entalpia de formação do CO₂.⁷⁷

^c -1210,90 ± 2,2 kJ/mol, entalpia de formação a partir dos elementos.⁷⁷

^d -269,30 ± 3,04 kJ/mol.

TABELA 2B - Ciclo termoquímico usado para o cálculo da entalpia de dissolução do BaO de 25 °C. Solvente: 3Na₂O·4MoO₃ a 702 °C.

$\text{BaCO}_{3(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaO}_{(\text{sln}, 702^\circ\text{C})} + \text{CO}_{2(g, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_1 = \Delta H_{ds}(\text{BaCO}_3)^e$
$\text{CO}_{2(g, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{CO}_{2(g, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_2 = \Delta H_{25-702}(\text{CO}_2)^f$
$\text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})} + \text{CO}_{2(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaCO}_{3(s, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_3 = \Delta H_{f,ox}(\text{BaCO}_3)^d$
$\text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaO}_{(\text{sln}, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_4 = \Delta H_{ds}(\text{BaO})^g$
$\Delta H_4 = \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3)$	

s = sólido; g = gás; sln = solução.

^e 116,11 ± 0,69 kJ/mol (obtido neste trabalho).

^f 32,11 kJ/mol, heat content of CO₂ from 25 to 702 °C.⁷⁷

^g -185,30 ± 3,12 kJ/mol.

As entalpias de formação de BaZrO₃ e de BZY10-50 a partir dos óxidos ($\Delta H_{f,ox}$) foram calculadas usando as entalpias de dissolução de óxidos (BaO, ZrO₂ e Y₂O₃) e o ciclo de reações termodinâmicas apresentado na TAB. 3.

TABELA 3 - Ciclo termoquímico usado para o cálculo das entalpias de formação a partir dos óxidos em 25 °C ($\Delta H_{f,ox}$) das amostras de Ba_wZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}, com x = 0 a 50 mols% de ítrio. Solvente utilizado: 3Na₂O·4MoO₃ a 702 °C.

$\text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{BaO}_{(\text{sln}, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_1 = \Delta H_{ds}(\text{BaO})^g$
$\text{ZrO}_{2(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{ZrO}_{2(\text{sln}, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_2 = \Delta H_{ds}(\text{ZrO}_2)^h$
$\text{YO}_{1,5(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{YO}_{1,5(\text{sln}, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_3 = \Delta H_{ds}(\text{YO}_{1,5})^i$
$\text{Ba}_w\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow w\text{BaO}_{(\text{sln}, 702^\circ\text{C})} + (1-x)\text{ZrO}_{2(\text{sln}, 702^\circ\text{C})} + x\text{YO}_{1,5(\text{sln}, 702^\circ\text{C})}$	$\Delta H_4 = \Delta H_{ds}(\text{YBZx})$
$w\text{BaO}_{(s, 25^\circ\text{C})} + (1-x)\text{ZrO}_{2(s, 25^\circ\text{C})} + x\text{YO}_{1,5(s, 25^\circ\text{C})} \rightarrow \text{Ba}_w\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta(s, 25^\circ\text{C})}$	$\Delta H_5 = \Delta H_{f,ox}$
$\Delta H_5 = w\Delta H_1 + (1-x)\Delta H_2 + x\Delta H_3 - \Delta H_4$	

s = sólido; sln = solução; Composição real obtida pelas análises de microsonda eletrônica. As quantidades dos elementos Ba, Zr e Y estão indicadas por w, 1-x, x/2, respectivamente

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos pós de zirconato de bário dopado com ítrio pelo método dos peróxidos oxidantes

Pós de zirconato de bário dopados com ítrio foram produzidos por uma nova abordagem do método dos peróxidos oxidantes. Apesar das modificações no método, o mesmo será referenciado simplesmente como OPM.^{23, 24} Originalmente a formação dos óxidos pelo OPM ocorre devido a reações de oxi-redução de cátions na presença de um peroxo-complexo inorgânico (de Zr, Ti, W, entre outros) e em meio básico. Os íons zirconila (ZrO^+) podem formar peróxido-complexos.²⁴ A adição de oxinitrato de zircônio, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução diluída de H_2O_2 , tal como descrito na reação 13, promove a formação do ácido peroxizircônico.

Entretanto, os íons ZrO^{2+} formam um precipitado branco insolúvel de $[\text{ZrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ quando o pH é alcalino, o que torna impossível formar uma solução estável contendo NH_4OH e ácido peroxizircônico. Por este motivo, para a produção do BZY o ácido peroxizircônico foi produzido e adicionado à solução dos cátions Ba(II) e Y(III), e a solução resultante adicionada à mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$. No caso do BZY, a formação do precursor amorfo ocorre devido à precipitação dos cátions na forma de seus respectivos óxidos hidratados, uma vez que nenhum estado de oxidação se altera durante a síntese e durante o tratamento térmico. Outra modificação foi feita em relação à maneira que a solução de cátions é adicionada à mistura de oxidante. Para assegurar o controle da estequiometria de Ba (II), a adição foi rápida para minimizar a reação espontânea entre a solução de nitrato de bário com ácido carbônico (H_2CO_3), formadas quando o CO_2 se dissolve em água. Esta reação permite a formação de BaCO_3 , que se cristaliza e pode levar a um desvio de estequiometria, o que foi verificado empiricamente.

4.2 Caracterização dos pós precursores produzidos pelo OPM

4.2.1 Composição química

O procedimento experimental estabelecido promoveu a formação de um precipitado branco de $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$, denominado precursor, e sua composição real foi avaliada por análise de fluorescência de raios X (TAB. 4). As flutuações com relação aos valores são previsíveis, devido a técnica espectroscópica de fluorescência de raios X apresentar um erro de 0,2 a 4%. No entanto, para uma estimativa relativa da composição, a análise é satisfatória.

TABELA 4 - Composições determinadas por FRX dos pós precursores de BZY sintetizados por OPM. Os valores foram normalizados e os cátions foram representados por suas quantidades relativas na solução sólida $[\text{Ba}_1\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}]$.

Composição calculada $\text{Ba}_1(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$	Quantidade relativa dos elementos (mol)		
	Ba	Zr	Y
BZY10	1,01	0,89	0,11
BZY15	0,92	0,84	0,16
BZY20	0,92	0,78	0,22

Verificou-se que as composições BZY15 e BZY20 não apresentaram quantidade estequiométrica de bário. O desvio da quantidade de Ba com relação à estequiométrica pode ter ocorrido pela formação de BaCO_3 durante a síntese. Já com relação à proporção Zr/Y, os valores reais estão próximos da composição calculada (0,85/0,15 e 0,80/0,20) nos respectivos materiais.

4.2.2 Comportamento térmico

O comportamento térmico das amostras precursoras (sem tratamento térmico) das composições de BZYx foi caracterizado por análises de termogravimetria e análise térmica diferencial (FIG. 11). Quando as três composições são comparadas, é possível observar em geral os mesmos eventos térmicos.⁷⁸

FIGURA 11 - Curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial dos precursores de BZY_x, x= 10, 15, 20 mol% de Y³⁺, sintetizados pelo método dos peróxidos oxidantes.

O primeiro evento endotérmico ocorre na faixa 60-100 °C e está relacionado com a liberação da água fisicamente adsorvida. A região de 100 a 400 °C corresponde à eliminação de espécies H₃O⁺ e NH₄⁺.⁷⁸ A eliminação de OH⁻ ocorre de 300 a 600 °C e a completa desidratação ou oxidação do material entre 600 e 700 °C.³⁸ Acima de 700 °C observa-se o início da decomposição de carbonato e a sua completa eliminação ocorre por volta de 1300 °C.

As composições BZY15 e BZY20 são similares, provavelmente devido à etapa de lavagem dos pós após a síntese. Essas amostras apresentam mais resíduos orgânicos, que se decompõem da faixa de 200 a 450 °C, provenientes do álcool isopropílico. Todas as composições também apresentam um pequeno pico endotérmico em ~ 830 °C que pode estar relacionado a transições de fase que ocorrem no BaCO₃, presente como impureza.^{21, 22} Mais uma perda de massa ocorre entre 1000 e 1200 °C devido a eliminação de gás CO₂.

4.2.3 Estrutura cristalina

A FIG. 12 mostra os difratogramas de raios X das amostras precursoras de BZY_x, x= 10 a 20 mol% de Y³⁺, ou seja, os pós produzidos pelo OPM sem nenhum tratamento térmico adicional.

FIGURA 12 - Difratogramas de raios X dos pós precursores de BZY_x, x = 10, 15 e 20 mol% de Y³⁺, obtidos por método dos peróxidos oxidantes. O símbolo * indica a fase BaCO₃.

O pó precursor não apresenta organização estrutural a longa distância, porém foi identificado BaCO₃ em todas as amostras (PDF #5-378).

Os pós precursores de BZY10 também foram investigados por DRIFT (FIG. 13). O condutor protônico BZY tem estrutura perovskita de fórmula ABO₃, formada por uma molécula não linear de cinco átomos que, de acordo com modos vibracionais, tem quinze graus de liberdade. Dentre esses graus de liberdade, três são relacionados ao modo translacional, três ao modo rotacional e os nove restantes são relacionados aos modos vibracionais. Os nove modos vibracionais por célula unitária podem subdividir-se em três vibrações para o cátion em relação ao octaedro de oxigênio (BO₆) e seis vibrações internas do octaedro de oxigênio BO₆. Nas análises feitas por espectrofotometria óptica de absorção no infravermelho nos octaedros de oxigênio, há interesse nas vibrações internas que podem sofrer tripla degenerescência na fase cúbica, pois formam um conjunto de modos de vibração que só diferem pela orientação espacial dos movimentos dos átomos, e apenas duas vibrações distintas: (A) estiramento de 600 a 500 cm⁻¹ e (B) deformação de ângulo das ligações na região de 400 a 350 cm⁻¹.¹³

Assim, devido à substituição dos cátions Zr^{4+} por Y^{3+} , seria esperado um conjunto de quatro vibrações distintas. Porém, como a ambos cátions possuem massas reduzidas (em unidades de massa atômica), μ , bastante próximas ($\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2 \rightarrow \mu(Zr-O) = 13,61$ e $\mu(Y-O) = 13,56$), apresentarão vibrações com frequências também próximas, que podem torná-las indistinguíveis. Esta aproximação pôde ser feita com base na equação 14.

$$\nu = 130,3 \cdot (\sqrt{k/\mu}) \quad (\text{Eq. 14})$$

na qual k é a constante de força da ligação (N/m). A constante 130,3 é igual a $(1/2c\pi\sqrt{N})/10$ (N é a constante de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ e c é a velocidade da luz = $2,998 \cdot 10^8$ m/s). Portanto, as vibrações de Zr-O e Y-O serão indicadas pela forma genérica M-O. A FIG. 10 mostra o espectro de infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} do precursor de BZY10 obtido por OPM.

FIGURA 13 - Espectros de absorção óptica na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFT) da amostra de BZY10 sem tratamento térmico, obtida pelo método dos peróxidos oxidantes.

Na região de 536 cm^{-1} verifica-se um estiramento que foi atribuído às vibrações metal-oxigênio (B-O, onde B = Zr, Y) no octaedro BO_6 .⁷⁹ Neste estiramento os átomos de oxigênio deslocam-se em direções opostas ao átomo do centro da estrutura, sendo que os átomos na molécula se movem em relação aos demais, variado o comprimento da ligação.¹³ A deformação do ângulo de ligação O_I-B-O_{II} no octaedro é observada em menores frequências (300 a 400 cm^{-1}) onde os átomos O_I deslocam-se junto com o átomo central e os átomos O_{II} deslocam-se em sentido oposto. Porém esta região do espectro está fora do alcance da medida, e não será considerada. Ambas

vibrações estão representadas na FIG. 14, sendo que (A) é o estiramento B-O e (B) a deformação do ângulo das ligações B-O.

FIGURA 14 - Modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 , sendo que (A) é o estiramento B-O e (B) a deformação do ângulo das ligações B-O.

A ligação C-O de álcoois tem caráter de pura ligação simples e sua frequência de estiramento foi observada em $\sim 1058 \text{ cm}^{-1}$. O carbonato de bário está presente e foi identificado pela presença das bandas típicas em 692, 858 e 1440 cm^{-1} .⁸⁰ A presença de nitro compostos foi verificada devido a bandas referentes às ligações N-O em 1550 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e 1371 cm^{-1} (estiramento simétrico). Foi identificada também a espécie NH_4NO_3 pelas vibrações em 1620, 1749 e 2451 cm^{-1} , que pode ser consequência da lavagem insuficiente dos pós durante a filtração. A banda devido ao estiramento da ligação C-H foi observada em 2833 cm^{-1} . O estiramento da ligação O-H, que ocorre no intervalo de frequência de 3500 a 3300 cm^{-1} , foi atribuído à hidratação e a possibilidade de grupos peróxidos (H-OO em $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$). O estiramento da ligação C=O na região $2350\text{-}2360 \text{ cm}^{-1}$ correspondente à espécie CO_2 adsorvida pelo contato com o ambiente também pode ser identificado, porém em baixa intensidade.⁸¹ De modo geral, o espectro mostra que os pós obtidos pelo OPM apresentam quantidades apreciáveis de carbonato de bário e também de grupos hidroxila que vão promover à aglomeração dos pós devido à formação de ligações químicas entre átomos de oxigênio das partículas vizinhas, derivadas da reação de condensação de grupos OH^- superficiais quando o pó é seco.⁸²

4.2.4 Morfologia

Amostras do precursor de BZY10 foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. A FIG. 15 mostra a micrografia do pó precursor e os respectivos padrões de difração gerados das regiões destacadas.

FIGURA 15 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do precursor do BZY10 sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes. As letras (a) e (b) indicam os domínios cristalográficos e os respectivos planos medidos a partir dos padrões de difração (inserido).

Foram verificados domínios com diferentes orientações cristalográficas em meio à parte amorfa da amostra de BZY10. A análise das distâncias interplanares foi feita a partir das imagens de difração de domínios diferentes. No entanto, apesar dessa amostra conter carbonato de bário, os domínios cristalinos não puderam ser atribuídos a esta fase. Assim, as distâncias medidas foram comparadas às distâncias interplanares de diversos outros compostos como BaO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 e $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$. Alguns domínios foram atribuídos aos planos 200 e 212 do $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ e estão indicados na FIG. 15. Este fato sugere que os átomos de Zr/Y e O podem estar organizados entre si de maneira semelhante à fase perovskita do BZY. Esta análise pode estar de acordo com a interpretação de dados de EXAFS do pó precursor do titanato de chumbo (PT), no qual a estrutura local em torno dos átomos de Ti era semelhante à da fase metaestável

pirocloro.⁵⁷ Dessa forma foi mostrado que a formação da fase perovskita ocorre pela formação da fase pirocloro, pois esta seria termodinamicamente mais favorável, no caso do PT sintetizado pelo OPM.

4.3 Materiais produzidos sem controle da atmosfera

4.3.1 Estrutura cristalina e composição química

A FIG. 16 mostra os difratogramas de raios X das amostras de BZY_x, x = 10, 15 e 20 mol% de Y³⁺, produzidos por reação de estado sólido e pelo OPM sem tratamento térmico (precursor) e após calcinação em diferentes temperaturas.

FIGURA 16 - Difratogramas de raios X dos pós de BZY10 (A), BZY15 (B) e BZY20 (C), obtidos pelo método dos peróxidos oxidantes e calcinados em diferentes temperaturas, comparados às respectivas composições produzidas por reação de estado sólido (RES).

As amostras calcinadas produzidas pelo OPM e por RES apresentam a fase perovskita cúbica (PDF #6-399, $a = 4,1973 \text{ \AA}$). O pó precursor não apresenta organização estrutural a longa distância, porém foi identificada uma fase de BaCO_3 (PDF #5-378), que permanece até a temperatura de calcinação de $900 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$. Não foram identificadas fases adicionais na amostra tratada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$, assim como na amostra produzida por reação de estado sólido.

As amostras de BZY_x calcinadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h foram submetidas a tratamento com ácido acético diluído (10%) para a decomposição da fase de carbonato de bário, presente nessas amostras de acordo com a reação 17.⁸³

Estas amostras foram analisadas por difração de raios X e os difratogramas estão mostrados na FIG. 17, na qual foi incluído também o difratograma do BaZrO_3 para comparação.

FIGURA 17 - Difratogramas de raios X das amostras de BZY_x , $x = 10$ a 20 mol% de Y^{3+} , após tratamento com ácido acético diluído.

Os difratogramas mostram que houve a formação de fases adicionais após o tratamento das amostras de BZY_x com ácido acético. As fases adicionais nas amostras de BZY_{15} e BZY_{20} foram identificadas como BaCO_3 e acetato de bário ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (PDF #26-131). Já na amostra de BZY_{10} foi identificada a fase acetato

de bário. Devido à presença de impurezas, essas amostras não foram mais investigadas, uma vez que para viabilizá-las, um novo tratamento térmico seria necessário, acarretando o crescimento das partículas e densificando aglomerados e, consequentemente prejudicando a sinterabilidade do pós.

A TAB. 5 mostra a composição média das amostras de BZYx produzidas por RES e por OPM. Para verificação da formação de solução sólida, foram calculados os parâmetros de rede a partir das posições em 2θ dos picos atribuídos aos índices de Miller nos difratogramas de raios X da FIG. 16. Os valores dos parâmetros de rede calculados foram comparados aos do BaZrO_3 e também estão mostrados na TAB. 5.

TABELA 5 - Composições determinadas por FRX e parâmetros de rede dos pós de BZYx sintetizados por OPM, calcinados em diferentes temperaturas, e por reação de estado sólido (RES). Os valores de composição foram normalizados e representados como quantidade em mols de cátion por unidade de fórmula $[\text{Ba}_1\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}]$.

Composição	Condições (T, °C)	Parâmetro de rede a=b=c $\pm 0,0001(\text{\AA})$	Razão Estequiométrica		
			Ba	Zr	Y
BZY10	700	4,1898			
	900	4,1918	1,05	0,89	0,11
	1200	4,1989			
	RES	4,2326	0,93	0,89	0,11
BZY15	700	4,1990			
	900	4,2011	0,92	0,84	0,16
	1200	4,1996			
	RES	4,1938	0,99	0,85	0,15
BZY20	700	4,2041			
	900	4,2007	0,92	0,78	0,22
	1200	4,1947			
	RES	4,1947	0,93	0,81	0,19
BaZrO_3	PDF #6-399	4,1973	1	1	

As amostras de BZY10 produzidas pelo OPM apresentam pequeno excesso de bário (~ 5%). As demais composições apresentam deficiência deste elemento, assim

como as todas as composições produzidas por RES (até 8%). Todas as amostras foram produzidas com a relação estequiométrica Zr/Y próxima à da composição desejada.

Foi observado que os parâmetros de rede atingem maior valor quando a concentração de dopante na estrutura cristalina é maior, exceto para a composição BZY10 produzida por RES. O aumento do volume da célula é esperado, uma vez que o cátion Zr^{4+} é substituído por Y^{3+} , que possui maior raio iônico ($Zr^{4+} = 0,72 \text{ \AA}$; $Y^{3+} = 0,90 \text{ \AA}$ ⁸⁴).^{16, 38} A composição BZY10 apresenta aumento do parâmetro de rede com o aumento da temperatura de calcinação das amostras produzidas pelo OPM, e a amostra produzida por RES apresenta o maior valor de $4,2326 \text{ \AA}$. As demais composições BZY15 e BZY20 apresentam comportamento geral oposto ao observado para o BZY10, nas quais o parâmetro de rede diminui com a temperatura de calcinação, se aproximando do valor do parâmetro de referência no arquivo ICSD. Foi sugerido que este comportamento pode estar relacionado à liberação de gás CO_2 com o aumento da temperatura de calcinação.¹⁹ Além disso, foi verificada por FRX deficiência de bário nas composições com $x \geq 0,15$. Já é conhecido que a estrutura cristalina do BZY acomoda até 8% de deficiência de bário sem ocorrer a formação de fases adicionais e mudança da estrutura cristalina a longo distância, o que explica a ausência de fases secundárias nos difratogramas de raios X. Nesses casos, para composições quando $[Ba]/[Zr]+[Y] < 1$ a estrutura pode atingir a eletroneutralidade, fazendo com que os íons ítrio ocupem ambos os sítios da perovskita, ou seja, vacâncias de Zr e de Ba.⁸⁵ Esta reação ocorre pelo consumo de vacâncias de oxigênio, como mostrado na reação 18.

Esta hipótese é aceita por diversos pesquisadores devido ao raio iônico do ítrio ser menor do que o do bário ($R_{Ba}^{2+} = 1,62 \text{ \AA}$)⁸⁴ e sua coordenação possibilitar que estes íons ocuparem também o sítio A da perovskita, fazendo com que o volume da célula diminua com relação às composições na qual $[Ba]/[Zr]+[Y] = 1$.¹⁸ Este fato não exclui a formação de vacâncias de bário e oxigênio, o que também causa diminuição do volume da célula, porém com menor intensidade devido à pequena diferença de volume entre os sítios ocupados e as vacâncias. Entretanto, esse comportamento não é amplamente aceito, sendo que autores reportam que não há a substituição no sítio A pelo íon dopante, e sim atribuem a diminuição do parâmetro de rede a uma distorção

tetraédrica da célula unitária, evidenciada por medidas de EXAFS e Raman.³⁶ Embora alguns pesquisadores tenham mostrado que a célula unitária do BZY apresenta também uma distorção tetragonal, o desvio em relação à simetria cúbica é tão pequeno que não pode ser verificado.^{36, 60}

4.3.2 Morfologia dos pós

Foram feitas análises de adsorção de nitrogênio por isothermas de BET das amostras de BZY10 sintetizadas pelo OPM (TAB. 6). Foram calculados os diâmetros esféricos equivalentes das partículas a partir dos resultados de área de superfície específica (A_{BET}) por meio da equação 15.⁸⁶

$$d = \frac{6}{\rho \cdot A_{BET}} \quad (\text{Eq. 15})$$

na qual ρ é a densidade real do BZY10 ($6,2 \text{ g/cm}^3$, calculada a partir do difratograma de raios X da FIG. 6) e 6 é o fator de forma associado à forma esférica.

TABELA 6 - Área de superfície específica determinada pela técnica de adsorção gasosa de nitrogênio (BET) dos pós de BZY10 produzidos por OPM e calcinados em diferentes temperaturas. A partir dos dados obtidos foram calculados os diâmetros esféricos equivalentes das partículas.

Composição	Condições de tratamento térmico	Área de superfície específica (m^2/g)	Diâmetro esférico equivalente (nm)
BZY10	400 °C/ 4 h	19,1	51
	900 °C/ 4 h	8,1	120
	1200 °C/2 h	5,7	169
BZY15	900 °C/ 4 h	9,7	100
	1200 °C/2 h	4,2	230
BZY20	900 °C/ 4 h	16,4	59
	1200 °C/2 h	9,0	108

O pó precursor apresenta A_{BET} $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$, valor inferior ao da amostra tratada a 400 °C, indicando que houve a degradação da amostra do precursor durante a medida (etapa de degaseificação). A partir da calcinação a 900 °C, A_{BET} volta a diminuir, indicando o crescimento das partículas e formação de aglomerados. Verifica-se que os

pós preparados por OPM apresentam em geral menor área de superfície específica quando comparada às das amostras produzidas por outros métodos de síntese por via úmida.^{1, 22} No caso do BZY20 produzido por uma rota sol-gel, o pó calcinado a 1000 °C por 5 h apresenta $A_{\text{BET}} = 28 \text{ m}^2/\text{g}$.¹

As amostras de BZYx preparadas por reação de estado sólido foram analisadas quanto a distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser (FIG. 18).

FIGURA 18 - Histogramas de distribuição granulométrica dos pós de BZYx ($x = 10, 15$ e $20 \text{ mol\% de } Y^{3+}$) obtidos pela técnica de espalhamento laser.

Os histogramas apresentam três diferentes distribuições de tamanho de partícula. Os valores correspondentes aos extremos indicam o tamanho mínimo de 10% das partículas e o tamanho máximo de 90% das partículas. Estes valores e o diâmetro médio para cada composição estão sumarizados na TAB. 7.

TABELA 7 - Resultados da análise de granulométrica por espalhamento laser dos pós de BZYx, x = 10, 15 e 20 mol% de ítrio, preparados por RES.

Composição	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
BZY10	0,46	10,8	3,9
BZY15	0,53	15,6	5,4
BZY20	0,49	11,7	4,1

As composições BZY10, BZY15 e BZY20 apresentam 50, 30 e 65% das partículas com tamanhos inferiores a 1 μm . Este resultado é coerente à natureza refratária do BZY, que apresenta baixa taxa de crescimento de partículas e de grãos em condições típicas de sinterização.⁶⁸ Outra observação é que além do método de RES apresentar partículas com distribuição larga de tamanho, as partículas estão aglomeradas devido à força de Van der Waals entre as menores partículas e pontes sólidas formadas durante a síntese dos pós. Os valores de diâmetro médio das partículas obtidos não apresentam uma tendência com relação à quantidade de ítrio na composição.

A aglomeração dos pós de BZY10 preparados por OPM pôde ser constatada pela observação de imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas termicamente a 900 °C e 1200 °C, e foram comparadas com a imagem da amostra produzida por reação de estado sólido (FIG. 19).

FIGURA 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós sintetizados pelo método dos peróxidos oxidantes e tratados a (A) 900 °C/ 4 h e (B) 1200 °C/ 2 h e (C) o pó preparado por reação de estado sólido.

A FIG. 19 mostra que as amostras produzidas pelo OPM são constituídas por aglomerados de nanopartículas aproximadamente esféricas. A FIG. 19c mostra que o pó de RES é composto de partículas submicrométricas e que também estão aglomeradas. Assim, comparando com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, é possível afirmar que os resultados de BET estão sendo afetados pela

formação dos aglomerados, fazendo com que a área de superfície específica de partículas individuais não seja acessada efetivamente.

Amostras de BZY10 calcinadas a 900 °C, 900 °C após moagem em atritor e a 1200 °C foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução. A FIG. 20a mostra imagens dos pós calcinados a 900 °C. Todas as regiões analisadas mostram que as partículas estão aglomeradas sendo que não foram encontradas partículas individuais para a estimativa de tamanho e forma. A FIG. 20b mostra a região destacada na FIG. 20a em maior ampliação. Podem-se identificar diversos domínios cristalinos de dimensões nanométricas com diferentes orientações cristalográficas. As distâncias interplanares calculadas pela imagem de difração de diversos domínios cristalinos da amostra indicou a presença de planos do BZY.

FIGURA 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do pó de BZY10 calcinado a 900 °C sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes. A imagem (a) mostra o aglomerado e a imagem (b) mostra a região em destaque.

A FIG. 21 mostra as imagens de microscopia de transmissão da amostra calcinada a 900 °C e desaglomerada em moinho atritor. Verificou-se que os contornos das partículas e suas interfaces estão mais visíveis e foram encontradas partículas individuais. As partículas apresentam principalmente as formas hexagonal e cúbica com tamanhos estimados que variam em média de 20 a 50 nm.

FIGURA 21 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do pó de BZY10 sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes e calcinado a 900 °C, após processamento em moinho atritor. A imagem (a) mostra o aglomerado e a imagem (b) mostra a região em destaque.

As FIG. 22 mostra a amostra do pó calcinado a 1200 °C. As partículas estão aglomeradas, mas apesar da mais alta temperatura com relação à amostra tratada a 900 °C, podem ser identificadas partículas mais definidas e em processo de sinterização (formação de pescoços entre as partículas). O tamanho estimado das partículas é de 25 a 80 nm.

FIGURA 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do pó de BZY10 sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes e calcinado a 1200 °C. A imagem (a) mostra o aglomerado e a imagem (b) mostra a região em destaque.

4.3.3 Caracterização dos compactos cerâmicos

Foram preparados compactos a verdes de todas as amostras calcinadas produzidas pelo OPM. No entanto, após a sinterização a 1600 °C/ 4h, somente as amostras previamente calcinadas acima de 800 °C permaneceram integras, permitindo seu manuseio. Foram medidas as densidades geométrica, pela técnica de Arquimedes, e calculadas as densidades relativas das amostras sinterizadas. Os resultados são mostrados na TAB. 8.

TABELA 8 - Valores de densidade geométrica, pela técnica de Arquimedes, e densidade relativa à teórica dos compactos cerâmicos de BZY_x, x= 10 a 20 mol% de ítro, sinterizados a 1600 °C por 4 h. *Densidades teóricas calculadas: $\rho_T = 6,2 \text{ g/cm}^3$;

Composição	Processamento dos pós (°C / h)	Amostras Sinterizadas		
		Densidade geométrica (g/cm ³)	Densidade Arquimedes (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
BZY10	900 / 4	4,23	5,59	94,0
	900 / 4 + atritor	3,55	5,94	96,0
	1200 / 2	4,03	5,60	91,0
	RES	4,00	5,46	88,0
BZY15	900 / 4	4,42	5,78	93,2
	900 / 4 + atritor	5,59	5,58	90,0
	1200 / 2	4,55	5,69	91,8
	RES	3,67	5,82	93,9
BZY20	900 / 4	4,18	5,78	93,2
	900 / 4 + atritor	4,38	5,65	91,1
	1200 / 2	4,53	5,83	94,0
	RES	3,64	5,73	92,4

A amostra de BZY10 calcinada a 900 °C por 4 h e desaglomerada em moinho atritor atingiu a maior densidade relativa dentre todas as amostras das três diferentes composições. Já as amostras de BZY15 e BZY20 processadas nas mesmas condições atingiram as menores densidades relativas, apresentando valores inferiores aos das amostras produzidas por reação de estado sólido. Não há relação entre os valores de densidade relativa obtidos para as diferentes composições. No entanto, quanto maior a quantidade de ítrio na composição do BZY, menor parece ser a influência das condições iniciais de síntese e processamento na densidade final do compacto.

Os resultados de densificação obtidos estão coerentes com os reportados (TAB. 8).^{22, 68, 87-90} Apesar da alta aglomeração, os pós de BZY_x atingiram uma densidade relativa maior em menor tempo de sinterização, quando comparados com os valores obtidos em outros trabalhos em que os pós também foram preparados por métodos por via úmida. Para as composições produzidas por reação de estado sólido, a densificação do BZY seguiu o comportamento esperado, no que se refere à difícil

densificação, o que leva à necessidade de se utilizar temperaturas altas e tempos longos de sinterização ($> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹⁶, como exemplificado com duas referências na TAB. 9.

TABELA 9 - Valores densidade relativa à teórica dos compactos cerâmicos de BZY10 produzidos por diferentes métodos de síntese e condições de sinterização.
*Densidade teórica $\rho_T = 6,2\text{ g/cm}^3$; Reação de estado sólido (RES).

Método de Síntese	Temperatura / tempo de sinterização ($^{\circ}\text{C}$ / h)	Densidade relativa (%)	Referência
Spray Pirólise	1600 / 6	74	87
Combustão (nitrato-glicerato)	1600 / 4 a 24	93 a 99	22
Pechini	1600 / 12	90	68
Combustão	1700 / 24	80	88
Reação de estado sólido	1800 / 20	95	89
	1720 / 24	94	90

As amostras de BZY_x, $x = 10$ a 20 mol% de Y^{3+} , sinterizadas a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h, exceto a amostra desaglomerada em atritor, foram analisadas por difratometria de raios X (FIG 23). A fase cúbica permanece estável após a sinterização e não foram identificadas fases adicionais.

FIGURA 23 - Difrátogramas de raios X dos compactos cerâmicos sinterizados de BZY x , $x = 10, 15$ e 20 mol% de ítrio, preparados por (a) reação de estado sólido; e pelo método dos peróxidos oxidante e calcinados previamente a (b) $900\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ e (c) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$.

4.3.4 Morfologia da superfície das amostras sinterizadas

A FIG. 24 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície polida das amostras de BZY10 sinterizadas e sintetizadas pelo OPM e tratadas termicamente a (A) 900 °C/4 h e (B) 1200 °C/2 h.

FIGURA 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies polidas e atacadas quimicamente das amostras de BZY10 dos pós sintetizados pelo método dos peróxidos oxidantes e tratados termicamente a (A) 900 °C/ 4 h e a (B) 1200 °C/ 2 h. As imagens em destaque mostram os detalhes da morfologia das regiões ampliadas.

Existem duas regiões distintas nas imagens da FIG. 22: (i) porosa, indicada pelas setas, (ii) polida e plana, similar a grãos. O aumento da região em detalhe mostra que esta é densa e constituída por grãos cúbicos nanométricos. A amostra B apresenta melhor empacotamento dos grãos. O tamanho médio de aresta foi estimado e apresenta valores na faixa de 50 a 100 nm e não difere de forma significativa para as duas amostras. Este tamanho de grão pequeno é consistente com a natureza refratária do BZY.¹⁷ Esta morfologia constituída por grãos cúbicos nanométricos ilustra o desafio da obtenção de compactos cerâmicos com menor densidade de contornos de grãos, sendo este um dos motivos que limitam a condutividade protônica total do BZY.

4.4 Materiais produzidos sob atmosfera controlada

4.4.1 Estrutura cristalina e composição química

As amostras de BZYx, com $x = 0$ a 60 mol% de ítrio, produzidas pelo OPM-CC foram calcinadas em diversas temperaturas de 900 a 1200 °C e diferentes tempos de patamar (de 4 a 24 h). O estudo de tratamento térmico foi feito para a verificação das condições mínimas necessárias para a obtenção de amostras de BZYx com fase única, condição principal para viabilizar os posteriores experimentos de calorimetria de dissolução a alta temperatura. Foi verificado por espectrometria de absorção na região do infravermelho que somente acima de 1200 °C por 4 h as amostras ficaram completamente livres de carbonato de bário, apesar da síntese ter sido feita com controle da atmosfera. A FIG. 25 mostra os espectros de espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho para a composição BZY20.

FIGURA 25 - Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de BZY20 após tratamento térmico a diferentes temperaturas e tempos.

Foi observado que somente a amostra de BZY20 calcinada por 1200 °C/24 h apresentou fase única, as demais amostras apresentam um pico na região de 1440 cm^{-1} referente ao pico mais intenso do espectro do carbonato de bário. Este resultado se estende às demais composições de BZYx, desta forma, a condição escolhida para esta parte do trabalho foi 1200 °C/24 h.

A FIG. 26 mostra os difratogramas de raios X das amostras calcinadas de BaZrO_3 e BZY_x , com $x=10$ a 60 mol% de Y^{3+} . A fase perovskita cúbica foi indexada para todas as composições (PDF #06-399, $a = 4,1973 \text{ \AA}$). Uma fase adicional foi identificada somente na composição BZY_{60} e foi indexada como Y_2O_3 (PDF # 41-1105). Com o aumento da quantidade de ítrio nas soluções sólidas os picos do difratogramas são deslocados para menores ângulos indicando a expansão da rede cristalina, confirmado pelo cálculo dos parâmetros de rede (TAB. 10).

FIGURA 26 - Difratogramas de raios X das amostras de BaZrO_3 e BZY_x , com $x=10$ a 60 mol% de Y^{3+} , calcinadas em 1200°C por 24 h.

A TAB. 10 mostra os resultados da análise quantitativa da composição que foi feita por microsonda eletrônica e os valores dos parâmetros de rede calculados para cada amostra. Foi observado que a relação Zr/Y é comparável à composição teórica e em geral ocorre deficiência de bário quando a concentração do dopante aumenta no BZY_{10} até BZY_{60} e, é esperada devido ao longo tempo de tratamento térmico.⁸⁸ A composição BZY_{60} apresenta desvio estequiométrico significativo com relação à razão Zr/Y chegando a 13% para o Zr. O respectivo parâmetro de rede também evidencia que a correta solução sólida não foi formada e o valor obtido é comparável ao da composição BZY_{40} . Este resultado indica que o limite de solubilidade do ítrio no BZ foi superado. Já é estabelecido que a estrutura perovskita cúbica do BZY pode acomodar uma deficiência de Ba de até 8% e ainda permanecer monofásica.^{18, 38} A solubilidade de ítrio na rede do BZ varia de $\sim 30\%$ em composições estequiométricas a

~50% em composições deficientes em bário.^{91, 92} Com base nesses resultados a ausência de fases adicionais nas composições BZY20 a BZY50 é coerente.

TABELA 10 - Análise química quantitativa da composição e parâmetros de rede calculados das amostras de BaZrO₃ e BZY_x, x= 10 a 60 mol% de ítrio, sintetizados pelo OPM-CC após calcinação a 1200 °C por 24 h.

Composição nominal	Análise quantitativa			Parâmetro de rede (Å)
	Y	Zr	Ba	
BaZrO ₃		1,004 ± 0,005	0,992 ± 0,010	4,193 ± 0,001
Ba(Zr _{0,9} Y _{0,1})O _{2,95}	0,099 ± 0,003	0,908 ± 0,004	0,986 ± 0,005	4,205 ± 0,001
Ba(Zr _{0,8} Y _{0,2})O _{2,90}	0,203 ± 0,004	0,807 ± 0,004	0,982 ± 0,004	4,221 ± 0,001
Ba(Zr _{0,7} Y _{0,3})O _{2,85}	0,309 ± 0,006	0,718 ± 0,008	0,951 ± 0,008	4,227 ± 0,001
Ba(Zr _{0,6} Y _{0,4})O _{2,80}	0,409 ± 0,010	0,614 ± 0,012	0,952 ± 0,011	4,232 ± 0,001
Ba(Zr _{0,5} Y _{0,5})O _{2,75}	0,524 ± 0,011	0,518 ± 0,006	0,989 ± 0,008	4,237 ± 0,001
Ba(Zr _{0,4} Y _{0,6})O _{2,70}	0,676 ± 0,021	0,428 ± 0,014	0,823 ± 0,034	4,232 ± 0,0007

Os valores de parâmetros de rede obtidos estão de acordo com os valores previamente reportados, principalmente com relação as composições BZ a BZY20.^{13, 38, 88, 93, 94} Os trabalhos que reportam BZY dopado com mais de 30% em mols de ítrio são escassos. Idealmente, os parâmetros de rede aumentariam linearmente uma vez que o cátion Zr⁴⁺ (r = 0,72 Å) é parcialmente substituído por Y³⁺ (r = 0,90 Å) de maior raio iônico. Os parâmetros de rede de fato aumentam linearmente, porém com mudança no coeficiente angular quando a quantidade de dopante aumenta de 20 a 30 mol% (FIG. 25). Este comportamento pode estar relacionado com a maior deficiência de bário encontrada para as amostras contendo > 30 mol% de Y³⁺.

O fator de tolerância de Goldschmidt (*t*) foi calculado usando a equação 1 para prever a estabilidade da estrutura cúbica das soluções sólidas de BZY_x com a variação da concentração do dopante. Os valores de *t* comparados aos valores de parâmetro de rede para as respectivas composições de BZY_x estão mostrados na FIG. 27.

FIGURA 27 - Valores de parâmetro de rede e fator de tolerância de Golschmidt das amostras de BaZrO₃ e BZY_x, com x= 10 a 60 mol% de Y³⁺, calcinadas em 1200 °C por 24 h.

O aumento da concentração de ítrio na solução sólida leva ao aumento do parâmetro de rede e ao desvio do fator de tolerância com relação à unidade. O fator de tolerância para a composição ideal de BZY60 ($t = 0,948$) sugere que a formação da fase cúbica pode não ser favorecida. Portanto, não foram feitas mais caracterizações da composição BZY60 devido esta não apresentar a estequiometria e fase desejada.

A FIG. 28 mostra os espectros Raman das amostras de BaZrO₃ e BZY_x, com x = 10 a 50 mol% de ítrio. O espectro Raman de uma estrutura cúbica ideal não apresenta modos vibracionais ativos. No entanto, diversas bandas foram observadas para todas as amostras, inclusive para o BaZrO₃ e, tais modos ativos são geralmente atribuídos a espalhamentos de segunda ordem.^{49, 50} Mas a ocorrência de bandas na região 200 cm⁻¹ nesses compostos sugerem a presença de distorções da rede cristalina.⁵² Foi proposto também que os modos Raman ativos do BZ tem origem em nanodomínios com estrutura local diferente da simetria cúbica⁹⁵; no entanto, devido à presença de bandas largas, essas distorções são consideradas pequenas.⁵²

FIGURA 28 - Espectros Raman das amostras de BaZrO_3 e BZY_x , com $x = 10$ a 50 mol% de ítrio, sintetizadas pelo método dos peróxidos oxidantes com controle da atmosfera e calcinadas a 1200°C por 24 h.

Os modos vibracionais na região 50 a 250 cm^{-1} são atribuídos aos movimentos do íon Ba^{2+} com relação ao octaedro $(\text{Zr/Y})\text{O}_6$, onde há o predomínio das interações coulombianas.^{52, 95, 96} Os modos que ocorrem em frequência mais elevadas (250 a 900 cm^{-1}) são atribuídos ao comportamento das ligações de oxigênio no octaedro BO_6 , covalentemente ligados.^{36, 37, 50} Os modos na região $300 - 500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a torções (δ) e na região $600 - 900\text{ cm}^{-1}$ a estiramentos simétricos (ν) da ligação O-O.^{95, 96} A inserção do dopante e a criação de vacâncias de oxigênio causam torção da estrutura BO_6 e distorção ao longo do eixo-c. As bandas em frequências inferiores a 200 cm^{-1} são deslocadas para números de onda menores e se tornam mais intensas quando a concentração de dopante aumenta na solução sólida. As vibrações nas regiões $90\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ e 130 cm^{-1} são respectivamente relacionadas aos modos deformacional e de estiramento da ligação $\text{Ba}-[(\text{Zr/Y})]\text{O}_6$.⁵² Essas duas bandas são indicativas da estrutura da solução sólida e são consistentes com a estrutura perovskita cúbica; assim, a possibilidade de formação de estrutura tetragonal pôde ser descartada. O aumento da intensidade e alargamento dessas bandas quando a concentração de ítrio aumenta pode estar relacionado com a observada deficiência de bário e a possibilidade do Y estar ocupando as vacâncias no sítio A, uma vez que a constante de força da ligação $\text{Y}-[(\text{Zr/Y})]\text{O}_6$ é menor comparada à da ligação $\text{Ba}-[(\text{Zr/Y})]\text{O}_6$. As bandas próximas a $230\text{-}300$, 400 e 750 cm^{-1} se tornam mais intensas com o aumento do teor de ítrio, exceto para

a composição BZY20. As bandas que ocorrem no BaZrO₃ próximos a 350 e 430-550 cm⁻¹ se tornam menos intensas no BZY10 e BZY20 e voltam a aumentar novamente a partir de 30 mol% de Y³⁺. As bandas em 636 e 840 cm⁻¹ presentes no BaZrO₃ perdem intensidade e são deslocadas para números de onda menores com o aumento da concentração de dopante. A banda em 920 cm⁻¹, presente em todos os espectros como um pequeno ombro, aumenta a intensidade a partir de 40 mol% de Y³⁺ na rede.

Com o aumento da concentração de ítrio, distorções locais na rede cristalina ocorrem com maior intensidade, porém sem alterar o aspecto geral dos espectros. Este fato evidencia que a estrutura a longa distância é mantida em toda a série das soluções sólidas, como evidenciado pelos difratogramas de raios X (FIG. 26). As distorções presentes no BaZrO₃ e nas composições BZYx são diferentes, e podem ser identificadas pelo deslocamento para menores números de onda da banda em 250-350 cm⁻¹ quando a quantidade de dopante aumenta de 0 para 10 mol%, e esse é o indicativo da mudança do ângulo de torção do BO₆.

A interpretação geral desses espectros em função da quantidade de dopante leva à conclusão de que até 20 mol% de ítrio a estrutura é distorcida e as tensões geradas pela presença do dopante ($R_{Zr^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$; $R_{Y^{3+}} = 0,90 \text{ \AA}^{84}$) e criação de vacâncias de oxigênio são acomodadas nas proximidades do próprio defeito. No entanto, quando a partir de 30 mol%, no qual o dopante supera o regime diluído na rede cristalina do BZ, a concentração de vacâncias também é maior, fazendo com que os modos vibracionais se apresentem mais intensos.^{31, 52} Neste caso, é possível que ocorra a formação de diferentes ambientes químicos na estrutura local onde o dopante pode formar diferentes ligações químicas e os defeitos podem interagir entre si, formando assim aglomerados (*clusters*) de defeitos.^{31, 33, 43}

4.4.2 Calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura

A TAB. 11 mostra os valores da entalpia de dissolução (ΔH_{ds}) obtidos nos experimentos de calorimetria de dissolução a alta temperatura das soluções sólidas de BZYx, x = 10 a 50 mol% de ítrio. Os valores de ΔH_{ds} foram utilizados para o cálculo da entalpia de formação a 25 °C a partir dos óxidos ($\Delta H_{f,ox}$) a partir do ciclo termoquímico de reações mostrado na TAB. 3.

TABELA 11 - Valores das entalpias médias de dissolução (ΔH_{ds}) das soluções sólidas de BZY_x com $x = 0$ a 50 mol% de Y³⁺, obtidos pelos experimentos de calorimetria de dissolução a alta temperatura. Os valores de ΔH_{ds} foram utilizados para o cálculo das entalpias de formação a partir dos óxidos ($\Delta H_{f,ox}$) das respectivas soluções sólidas. Os números em parênteses mostram a quantidade de experimentos feitos em cada amostra.

Composição nominal	ΔH_{ds} (kJ/mol)	$\Delta H_{f,ox}$ (kJ/mol)
BaZrO ₃	-49,11(12) $\pm$ 1,09	-115,12 $\pm$ 3,69
Ba(Zr _{0,9} Y _{0,1})O _{2,95}	-64,60 (8) $\pm$ 1,49	-106,23 $\pm$ 3,65
Ba(Zr _{0,8} Y _{0,2})O _{2,90}	-85,53 (11) $\pm$ 1,96	-92,84 $\pm$ 3,87
Ba(Zr _{0,7} Y _{0,3})O _{2,85}	-101,86 (12) $\pm$ 1,49	-78,82 $\pm$ 3,88
Ba(Zr _{0,6} Y _{0,4})O _{2,80}	-111,83 (12) $\pm$ 1,61	-76,78 $\pm$ 4,63
Ba(Zr _{0,5} Y _{0,5})O _{2,75}	-126,97 (12) $\pm$ 1,74	-77,09 $\pm$ 4,31

A entalpia de formação do BaZrO₃ foi previamente determinada por calorimetria de dissolução a alta temperatura a 825 °C usando borato alcalino como solvente e foi obtido um valor de $\Delta H_{f,ox}$ -123,9 $\pm$ 4,1 kJ/mol.⁹⁷ No entanto, o valor obtido no presente trabalho (-115,12 $\pm$ 3,69 kJ/mol) foi considerado mais preciso porque a dissolução de ZrO₂ e BaZrO₃ em borato alcalino é lenta e não foi utilizado fluxo de gás para agitar o solvente no trabalho anterior.

A FIG. 29 ilustra o comportamento das entalpias de dissolução e de formação em função da concentração de dopante nas soluções sólidas de BZY_x, $x = 0$ a 50 mol% de Y³⁺. As entalpias de dissolução para todas as composições investigadas são exotérmicas e se tornam linearmente mais negativas quando a concentração de ítrio aumenta na série de soluções sólidas do BZY. Os valores de $\Delta H_{f,ox}$ para todas as composições também são exotérmicos, mas com o aumento da concentração de ítrio os valores se tornam menos exotérmicos até $x = 0,3$.

FIGURA 29 - Entalpias de dissolução (esquerda, preto) e entalpias de formação em 25 °C a partir dos óxidos (direita, vermelho), em função da concentração de ítrio (x) nas composições BaZrO₃ e BZY_x, com x = 0,1 – 0,5 mols de Y³⁺. As incertezas experimentais estão indicadas.

A desestabilização da estrutura ocorre em resposta às distorções na rede cristalina e criação de vacâncias, verificadas previamente por espectroscopia Raman.⁴⁰ Além disso, o aumento da concentração do dopante induz a uma maior atividade termodinâmica do BaO, favorecendo sua volatilização, o que leva à formação de vacâncias no sítio A.

No entanto, os valores se tornam linearmente menos negativos somente para as composições BaZrO₃ até BZY30. Quando a concentração de ítrio aumenta a partir de 30 mol%, os valores de $\Delta H_{f,ox}$ permanecem iguais, considerando as incertezas experimentais. Interessantemente, esta tendência segue a mesma que ocorre com a condutividade protônica total do BZY, a qual atinge um máximo para a composição BZY20 (composição crítica) e então diminui para as composições com $x \geq 0,3$.^{98, 99} Os resultados sugerem que este comportamento está relacionado com a formação de aglomerados de vacâncias, e também há a possibilidade de que o dopante ocupe o sítio A da perovskita. Desta forma, vacâncias de oxigênio serão consumidas a fim de promover o balanço de carga da estrutura (reação 18).^{43, 46, 100}

As reações mencionadas devem ter contribuições exotérmicas à $\Delta H_{f,ox}$. No entanto, a técnica de calorimetria não é capaz de distinguir dentre esses dois efeitos. A formação de aglomerados e o particionamento do dopante já foram considerados anteriormente por medidas de espectroscopia de impedância do BZY e também por

calorimetria de dissolução em alta temperatura de céria e de tória, ambos com estrutura fluorita.^{43, 100}

4.4.3 Caracterização dos compactos cerâmicos

Foram preparados compactos cerâmicos das amostras de BZY_x, com x = 10 a 50 mol% de ítrio, produzidas pelo OPM com controle da atmosfera e calcinadas a 900 °C/4 h e 1200 °C/24 h. No entanto, após a sinterização a 1600 °C/4 h, as amostras de BZY50 não puderam ser manuseadas pois não permaneceram íntegras. Portanto, não foi possível a determinação da densidade relativa e a posterior caracterização elétrica da composição BZY50. A TAB. 12 mostra os valores de densidade geométrica e as densidades relativas das amostras sinterizadas.

TABELA 12 - Valores de densidade geométrica, e densidade relativa à teórica dos compactos cerâmicos de BZY_x, x = 10 a 40 mol% de Y³⁺, sinterizados a 1600 °C por 4 h. *Densidade teórica: $\rho_T = 6,2 \text{ g/cm}^3$.

Composição	Processamento dos pós (°C / h)	Densidade geométrica (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
BZY10	900 / 4	4,8	77
	1200 / 24	4,3	70
BZY20	900 / 4	4,3	70
	1200 / 24	3,9	65
BZY30	900 / 4	3,7	60
	1200 / 24	3,1	50
BZY40	900 / 4	3,4	56
	1200 / 24	3,3	53

As densidades geométricas em função da composição diminui na ordem BZY10 > BZY20 > BZY30 > BZY40. As amostras em que os pós foram previamente calcinados a 900 °C/4 h apresentaram maior densidade do que as calcinadas a 1200 °C/24 h. Isso indica que amostras com menores tamanhos de partícula e menos aglomeradas levam à formação de compactos cerâmicos mais densos.

4.5 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

A caracterização elétrica por espectroscopia de impedância foi feita para os compactos cerâmicos sinterizados a 1600 °C/4 h. Dentre as composições produzidas pelo OPM sem controle da atmosfera (OPM - SC), as análises foram focadas na composição BZY10. Foram investigadas as amostras de BZY_x, com x = 10, 20, 30 e 40 mol% de ítrio, obtidas pelo OPM com controle da atmosfera (OPM - CC). Para a verificação da influência da sinterabilidade dos pós de partida na condutividade elétrica total, foram investigados os compactos cerâmicos produzidos com pós previamente tratados termicamente a 900 °C e 1200 °C (OPM-900 e OPM-1200, respectivamente).

A FIG. 30 mostra os diagramas de impedância, obtidos em diferentes temperaturas, das três amostras de BZY10 produzidas sem controle da atmosfera (BZY10-SC). Em geral, um único semicírculo foi resolvido nas condições utilizadas para as amostras sintetizadas pelo OPM. Os semicírculos começam da origem, indicando que a resistência dos grãos é muito menor do que as dos contornos de grão.^{60, 68, 101} O baixo valor de condutividade é provavelmente devido ao comportamento de uma camada de carga espacial que reduz a concentração de portadores de carga positivos (portanto bloqueadores de prótons) nessa interface.⁴

Para a amostra de BZY10 produzida por RES foi possível a deconvolução de dois semicírculos. A análise dos valores de capacitância para a amostra BZY10-RES indica que os semicírculos em altas frequências correspondem aos grãos (10^{-10} a 10^{-11} Fcm⁻¹) e em frequências intermediárias aos contornos de grão e eventual porosidade (10^{-8} a 10^{-9} Fcm⁻¹).^{102, 103}

FIGURA 30 - Diagramas de impedância na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz das amostras sinterizadas de BZY10 sinterizadas a 1600 °C/4 h, medidos a 345, 440 e 530 °C. Amostras produzidas sem controle da atmosfera por: (A) reação de estado sólido; e método dos peróxidos oxidantes calcinadas a (B) 900 °C/ 4 h e (C) 1200 °C/ 2 h.

A resistividade das amostras aumenta na seguinte ordem $RES < OPM - 900 < OPM - 1200$ para o intervalo de temperatura estudado. Amostras com pós sintetizados pelo método químico podem ter espécies químicas adsorvidas nas superfícies das partículas. Maior a temperatura de calcinação dos pós, maior a possibilidade de formação de aglomerados.

A FIG. 31 mostra os diagramas de impedância a 290, 390 e 490 °C, das amostras de BZY_x , com $x = 10, 20, 30$ e 40 mol% de ítrio, sintetizadas pelo OPM com controle da atmosfera ($BZY_x - CC$). Em geral, foi possível a deconvolução de pelo menos dois semicírculos referentes às contribuições das resistências dos grãos e dos contornos de grão/porosidade.

FIGURA 31 - Diagramas de impedância na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz das amostras sinterizadas de BZY_x, com x = 10, 20, 30 e 40 mol% de ítrio medidos a 290, 390 e 490 °C. Amostras produzidas com controle da atmosfera pelo método dos peróxidos oxidantes calcinadas a 900 °C/4 h e 1200 °C/24 h.

A resistência total das amostras diminui do BZY10 para o BZY20 e então volta a aumentar novamente para o BZY30 e BZY40. Esse resultado pode ser uma evidência da interação entre defeitos carregados a partir de 20 mol% de ítrio. As amostras calcinadas a 1200 °C são, em sua maioria, mais resistivas em menores temperaturas quando comparadas com as amostras calcinadas a 900 °C, provavelmente devido a menor densidade relativa dessas amostras. A partir de 490 °C a resistência das composições com mais de 10 mol% de ítrio, referente a contribuição da resistência dos grãos, se torna mais significativa em comparação à dos contornos de grão. Esse resultado não é definitivo, pois ainda existe a possibilidade de contribuição indutiva, que ocorre sempre para valores de resistência $< 1 \text{ k}\Omega$ a frequências $> 10^4 \text{ Hz}$. A partir da análise dos diagramas de impedância foi calculada a condutividade elétrica total (σ_T) de todas as amostras de BZYx. A TAB. 13 mostra os valores de condutividade elétrica total para todas as amostras de BZY10.

TABELA 13 - Valores calculados de condutividade elétrica total em função da temperatura, das amostras de BZY10 sintetizado pelo OPM com e sem controle da atmosfera e calcinadas a 900 °C/4 h e 1200 °C/24 h; e produzidas por reação de estado sólido.

Condutividade elétrica Total (σ_T, S/cm)					
Síntese sem controle de atmosfera				Síntese com controle de atmosfera	
Calцинаção do pó (°C)	900 °C	1200 °C	RES	900 °C	1200 °C
Temperatura (°C)	10^{-6} S/cm	10^{-6} S/cm	10^{-6} S/cm	10^{-5} S/cm	10^{-5} S/cm
295			0,63		0,6
345		0,36	1,26	2	2,2
390	1,85	1,15	3,30	4	4,4
440	5,65	2,68	9,63	11	19,5
490	14,1	5,52	20	26	49,7
530	30,2	10,5	65	92	161

Os valores de σ_T aumentam com o aumento da temperatura para todas as amostras de BZY10. No entanto, as amostras OPM-SC apresentaram menor condutividade que a amostra produzidas por RES. O maior valor de condutividade elétrica foi obtido para as amostras produzidas pelo OPM-CC, com temperatura de calcinação do pó de 1200 °C por 24 h, que atingiu $\sigma_T = 1,6 \times 10^{-3}$ a 536 °C. O

comportamento da σ_T com relação à temperatura pode ser melhor visualizado no gráfico de Arrhenius da condutividade total das amostras de BZY10 (FIG. 32).

FIGURA 32 - Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras de BZY10 preparadas pelo método dos peróxidos oxidantes com (CC) e sem controle da atmosfera (SC) e calcinadas a 900 °C e 1200 °C; e por reação de estado sólido.

Os resultados mostram que a produção dos pós de BZY10 em uma atmosfera limpa e com secagem a vácuo, preferencialmente ao ar, evita a formação de aglomerados fortes no pó precursor, que tem forte influência na microestrutura dos compactos, afetando σ_T diretamente. Além disso, a amostra OPM-CC calcinada a 900 °C/4 h possui menores tamanhos de grão e maior densidade de contornos de grão, apesar da maior densidade relativa, quando comparada à amostra calcinada a 1200 °C/24 h, o que pode explicar esses resultados.

Os valores de condutividade elétrica total também foram calculados para as amostras de BZY_x, $x = 10$ a 40 mol% de ítrio, produzidos pelo OPM-CC, e são mostrados na TAB. 14. Os valores de σ_T aumentam com o aumento da temperatura para todas as amostras de BZY_x e, em geral, na seguinte ordem com relação à concentração de dopante: BZY40 < BZY30 < BZY20 < BZY10. As amostras BZY10-1200 e BZY20-1200 atingiram os maiores valores de σ_T , $1,6 \times 10^{-3}$ e $1,3 \times 10^{-3}$ em 530 °C, respectivamente. No entanto, o BZY30-900 atingiu maior valor de condutividade em ~ 440 e 490 °C.

TABELA 14 - Valores calculados de condutividade elétrica total em função da temperatura, das amostras de BZY_x, x = 10 a 40 mol% de ítrio sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM) com controle da atmosfera (SC) e calcinados a 900 °C/4 h e 1200 °C/24 h.

Condutividade elétrica total (σ_T, S/cm)				
Amostras OPM - CC e calcinadas a 900 °C				
Temperatura (°C)	BZY10 10⁻⁵ S/cm	BZY20 10⁻⁵ S/cm	BZY30 10⁻⁵ S/cm	BZY40 10⁻⁵ S/cm
245		1,1	0,34	0,18
295		2,5	0,77	0,46
345	2,0	3,3	1,9	1,1
390	4,2	8,2	7,1	3
440	11,3	20,2	33,8	
490	26,3	36,2	46,6	19,4
530	92	103	63,6	26,3
Amostras OPM - CC calcinadas a 1200 °C				
Temperatura (°C)	BZY10 10⁻⁵ S/cm	BZY20 10⁻⁵ S/cm	BZY30 10⁻⁵ S/cm	BZY40 10⁻⁵ S/cm
245	0,14	0,51	0,22	0,39
295	0,62	3,4	0,74	6,1
345	2,2	11,6	1,5	2,9
390	4,4	31,1	3,6	10,9
440	19,5	53,9	10,9	25,7
490	49,7	66,5	15,5	40,9
530	161	126	22,8	50,9

É conhecido que em medidas feitas em ar seco, a partir de 400 °C pode acontecer a incorporação de pequenas quantidades de água nas amostras, e acima de 500 °C as amostras entram em equilíbrio com a pressão de água (pH₂O) ambiente.¹³ As medidas neste trabalho foram feitas sem o controle do pH₂O, então há a possibilidade da incorporação de moléculas de H₂O a partir de 400 °C, sugerindo então, este ser o motivo para o aumento na σ_T das amostras BZY30-900 e 1200 e BZY40-900 medidas de 400 a 500 °C. Este comportamento pode ser melhor visualizado no gráfico de Arrhenius da condutividade total das amostras de BZY_x produzidas pelo OPM com controle da atmosfera e calcinadas a 900 °C e 1200 °C (FIG. 33).

FIGURA 33 - Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras de BZY_x, x = 10 a 40 mol% de ítrio, preparadas pelo método dos peróxidos oxidantes com controle da atmosfera e calcinadas a (A) 900 °C/4 h e (B) 1200 °C/24 h.

Para as amostras OPM-CC também foi observada a tendência das amostras de pó de BZY_x calcinadas a 1200 °C para a produção de compactos para sinterização, atingem maiores valores de σ_T . Estes resultados evidenciam que o aumento da σ_T está relacionado com a diminuição da densidade de contornos de grão.

O cálculo da energia de ativação (E_a) para o processo de condução elétrica para todas as amostras de BZY_x estudadas foi feito a partir dos gráficos de Arrhenius. Os valores de E_a são mostrados na TAB. 15.

TABELA 15 - Valores de energia de ativação, calculados a partir dos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica, das amostras de BZY_x, x = 10 a 40 mol% de ítrio sintetizado pelo OPM com (CC) e sem controle da atmosfera (SC) e calcinados a 900 °C/4 h e 1200 °C/24 h; e por reação de estado sólido.

Síntese e calcinação do pó (°C)	Energia de ativação (eV)				
	BZY10 SC	BZY10 CC	BZY20 CC	BZY30 CC	BZY40 CC
OPM - 900	0,9	0,9	0,5	0,6	0,6
OPM - 1200	0,8	0,9	0,6	0,5	0,6
RES	0,8				

Os valores de E_a obtidos para as amostras de BZY10 (0,8 a 0,9 eV) indicam que o portador de carga pode ser o buraco eletrônico (σ_h). Já para demais composições que apresentam E_a na faixa de 0,5 a 0,6 eV, o portador de carga majoritário é o próton.¹³

Os resultados (maior E_a) são aproximados devido às dificuldades de deconvolução dos diagramas de impedância nessa faixa de temperaturas.

5 CONCLUSÕES

Foram sintetizados com sucesso, pelo método dos peróxidos oxidantes modificado, pós cerâmicos reativos de composição $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0, 10, 20, 30, 40$ e 50 mol% de ítrio (BZY $_x$).

Os compostos calcinados a temperaturas menores que 1200 °C apresentam BaCO_3 na composição, formado durante a síntese do pó, por exposição e calcinação ao ar, e que somente se decompõe por completo se calcinado a 1200 °C por 4 h.

As amostras sintetizadas apresentam maior perda de bário quando a concentração de ítrio na solução sólida aumenta, principalmente para valores > 20 mol%.

Apesar da presença de BaCO_3 , os pós de BZY $_x$ produzidos pelo OPM e calcinados a 900 °C são constituídos por partículas menos aglomeradas, quando comparados aos pós calcinados a 1200 °C, e permitem a obtenção de compactos cerâmicos sinterizados com maior densidade.

Os compactos sinterizados produzidos com pós de BZY10, sintetizados pelo OPM com controle da atmosfera, atingiram maior densificação quando comparados às amostras da mesma composição sintetizada sem o controle da atmosfera. Isso evidencia o papel das espécies químicas na superfície das partículas e a importância do procedimento de secagem dos pós precursores na formação de aglomerados de partículas.

O OPM é um bom método para preparação de pós para obtenção de compactos densos por sinterização. As amostras de BZY $_x$ produzidas pelo OPM atingem densidade relativa maior em menor tempo de sinterização, quando comparados com aos valores reportados.

Foram realizados, pela primeira vez, experimentos de calorimetria de dissolução a alta temperatura nas soluções sólidas de BZY $_x$, $x = 10$ a 50 mol% de ítrio, e foram determinadas suas entalpias de formação a 25 °C a partir dos óxidos.

Foi verificado que até a concentração de ~20 mol%, o ítrio se encontra em um regime diluído na matriz do zirconato de bário. As medidas de espectroscopia Raman e de calorimetria mostraram que a partir de ~30 mol% de ítrio, a estrutura contém novos ambientes químicos, que não eram favorecidas em composições menos concentradas.

A presença do dopante em regime diluído na matriz do zirconato de bário coincide com o limite máximo de condutividade protônica, evidenciando a possibilidade de interação defeito-defeito como a principal causa da diminuição da mobilidade protônica acima de ~20 mol% de ítrio.

A deficiência de bário também pode ser responsável pela diminuição da condutividade elétrica total das amostras de BZYx devido à possibilidade de particionamento do dopante em ambos os sítios da estrutura perovskita, que consome vacâncias de oxigênio.

As amostras de BZY10 e BZY20 produzidas pelo OPM com controle da atmosfera e calcinadas a 1200 °C/24 h atingiram os maiores valores de σ_T a 530 °C : $1,6 \cdot 10^{-3}$ e $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm, respectivamente. A maior sinterabilidade dos pós dessas composições e amostras livres de BaCO_3 propiciam a formação de compactos cerâmicos com grãos mais empacotados e com menor densidade de contornos de grão, levando a uma condutividade total superior comparada às das demais composições.

Os resultados aqui reportados poderão ser estendidos para outras composições de condutores cerâmicos protônicos, como por exemplo o cerato zirconato de bário dopado com ítrio e itérbio ($\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, com $x = 0$ a $0,2$), que é resistente à degradação na presença de atmosferas ricas em CO_2 e H_2S .¹⁰⁴

6 REFERÊNCIAS

1. Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez e S. M. Haile, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2755-2762.
2. Y. Guo, R. Ran e Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 1683-1691.
3. S. M. Haile, *Acta Mater.*, 2003, **51**, 5981-6000.
4. A. Orera e P. R. Slater, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 675-690.
5. H. Ding, J. Ge e X. Xue, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2012, **15**, B86.
6. B. C. H. Steele e A. Heinzl, *Nature*, 2001, **414**, 345-352.
7. T. Ye, Z. Dong, Y. Zhao, J. Yu, F. Wang, S. Guo e Y. Zou, *Langmuir*, 2011, **27**, 8878-8884.
8. A. Slodczyk, P. Colomban, D. Lamago, G. André, O. Zaafrani, O. Lacroix, A. Sirat, F. Grasset e B. Sala, *J. Mater. Res.*, 2012, **27**, 1939-1949.
9. H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 2004, **168**, 299-310.
10. K. Xie, R. Yan, X. Xu, X. Liu e G. Meng, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 1474-1480.
11. K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**, 333-359.
12. S. M. Haile e P. N. Pintau, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6211.
13. H. G. Bohn e T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 768-772.
14. L. Bi, E. Fabbri e E. Traversa, *Electrochem. Commun.*, 2012, **16**, 37-40.
15. E. C. C. De Souza e R. Muccillo, *Mater. Res.* 2010, **13**, 385-394.
16. K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock e J. Maier, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 295-306.
17. P. Babilo e S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 2362-2368.
18. Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez e S. M. Haile, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8158.
19. A. Magrez, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 585-588.
20. Y. Yamazaki, P. Babilo e S. M. Haile, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6352-6357.
21. B. Bendjeriou-Sedjerari, J. Loricourt, D. Goeuriot e P. Goeuriot, *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**, 6175-6183.
22. P. I. Dahl, H. L. Lein, Y. Yu, J. Tolchard, T. Grande, M.-A. Einarsrud, C. Kjølseth, T. Norby e R. Haugsrud, *Solid State Ionics*, 2011, **182**, 32-40.
23. E. R. Camargo, J. Frantti e M. Kakihana, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1875-1879.
24. E. R. Camargo, M. Popa, J. Frantti e M. Kakihana, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3943-3948.
25. E. R. Camargo, F. L. Souza, E. R. Leite e M. Kakihana, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**, 2169.
26. A. H. Pinto, F. L. Souza, A. J. Chiquito, E. Longo, E. R. Leite e E. R. Camargo, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124**, 1051-1056.
27. A. H. Pinto, F. L. Souza, E. Longo, E. R. Leite e E. R. Camargo, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **130**, 259-263.
28. S. W. Tao e J. T. S. Irvine, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1581-1584.
29. A. Azad e J. Irvine, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 635-640.
30. D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. D. Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licoccia, G. Balestrino e E. Traversa, *Nat. Mater.* 2010, **9**, 7.
31. D. Z. Sahraoui e T. Mineva, *Solid State Ionics*, 2013, **232**, 1-12.
32. Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey e S. M. Haile, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 647-651.
33. M. S. Islam, P. R. Slater, J. R. Tolchard e T. Dinges, *Dalton Trans.*, 2004, 3061-3066.

34. R. A. De Souza, Z. A. Munir, S. Kim e M. Martin, *Solid State Ionics*, 2011, **196**, 1-8.
35. J.-H. Yang, D.-H. Kim, B.-K. Kim e Y.-C. Kim, *Solid State Ionics*, 2013, **252**, 126-131.
36. F. Giannici, M. Shirpour, A. Longo, A. Martorana, R. Merkle e J. Maier, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2994-3002.
37. M. Karlsson, I. Ahmed, A. Matic e S. G. Eriksson, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 126-129.
38. Y. Yamazaki, C.-K. Yang e S. M. Haile, *Scripta Mater.*, 2011, **65**, 102-107.
39. A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.*, 1977, **2**, 89-104.
40. A. Navrotsky, P. Simoncic, H. Yokokawa, W. Chen e T. Lee, *Faraday Discuss.*, 2007, **134**, 171-180.
41. A. Navrotsky, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 10577.
42. J. Cheng e A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 126-133.
43. S. Buyukkilic, T. Shvareva e A. Navrotsky, *Solid State Ionics*, 2012, **227**, 17-22.
44. M. Aizenshtein, T. Y. Shvareva e A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**, 4142-4147.
45. W. Chen e A. Navrotsky, *J. Mater. Res.*, 2006, **21**, 3242-3251.
46. H. J. Avila-Paredes, T. Shvareva, W. Chen, A. Navrotsky e S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8580-8585.
47. M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, B. Bochentyn, K. Gdula-Kasica, T. Lendze, W. Lewandowska-Iwaniak, A. Mielewczyk-Gryn e S. Molin, *Solid State Phenomena*, 2011, **183**, 65-70.
48. V. M. Goldschmidt, *Prax. Naturwiss. Chem. Sch.*, 1926, **14**, 477-485.
49. R. F. Schaufele e M. J. Weber, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 2859-2861.
50. I. Charrier-Cougoulic, T. Pagnier e G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, 1999, **142**, 220-227.
51. M. Karlsson, M. Björketun, P. Sundell, A. Matic, G. Wahnström, D. Engberg, L. Börjesson, I. Ahmed, S. Eriksson e P. Berastegui, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 094303.
52. M. Karlsson, A. Matic, C. S. Knee, I. Ahmed, S. G. Eriksson e L. Börjesson, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3480-3486.
53. J. Wu, L. P. Li, W. T. P. Espinosa e S. M. Haile, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 2366-2376.
54. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida e N. Maeda, *Solid State Ionics*, 1981, **3**, 359-363.
55. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 1997, **97**, 1-15.
56. G. Pfaff, *Mater. Lett.*, 1995, **24**, 393-397.
57. E. R. Camargo e M. Kakihana, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1181-1184.
58. E. R. Camargo, C. M. Barrado, C. Ribeiro, E. Longo e E. R. Leite, *J. Alloys Compd.*, 2009, **475**, 817-821.
59. E. R. Camargo, M. G. Dancini e M. Kakihana, *J. Mater. Res.*, 2014, **29**, 131-138.
60. S. Tao e J. T. S. Irvine, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 3493-3503.
61. T.-I. Chang, J.-L. Huang, H.-P. Lin, S.-C. Wang, H.-H. Lu, L. Wu e J.-F. Lin, *J. Alloys Compd.*, 2006, **414**, 224-229.
62. R. Cervera, Y. Oyama e S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 569-574.
63. A. Navrotsky, *Phys Chem Minerals* 1997, **24**, 222-241.
64. A. Navrotsky e D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 3349-3359.
65. A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, **33**, 859-871.

66. F. C. Fonseca *Relação microestrutura-propriedades elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
67. J. R. Macdonald e W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Material and Systems*, ed. J.R. Macdonald, Wiley Interscience, New York, 1987.
68. P. Babilo, T. Uda e S. M. Haile, *J. Mater. Res.*, 2007, **22**, 1322- 1330.
69. J. Fleig, S. Rodewald e J. Maier, *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 2372.
70. M. D. Gonçalves e R. Muccillo, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 911-917.
71. I. R. d. Oliveira, A. R. Studart, M. Innocentini, L. A. Nascimento e V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* 2004, **50**, 1-6.
72. M. Kleitz e J. H. Kennedy, "Resolution of Multicomponent Impedance Diagrams", in *Fast Ion Transport in Solids*, P. Vashishta, eds. J. N. Mundy e G.K. Shenoy, Elsevier North Holland, The Netherlands, 1979, 185-188
73. <http://www.materialsdata.com/products.htm>
74. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/crush/astaff/holland/UnitCell.htm>
75. A. V. Radha, O. Bomati-Miguel, S. V. Ushakov, A. Navrotsky e P. Tartaj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**, 133-140.
76. P. Zhang, A. Navrotsky, B. Guo, I. Kennedy, A. N. Clark, C. Leshner e Q. Liu, *Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 932-938.
77. R. A. Robie e B. S. Hemingway, *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1995, **2131**, 18-147.
78. J. Last, *Phys. Rev.*, 1957, 105, 1740-1750.
79. I. Antunes, A. Brandão, F. M. Figueiredo, J. R. Frade, J. Gracio e D. P. Fagg, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 2149-2156.
80. G. Gasparotto, A. Z. Simões, M. A. Zaghet, L. Perazolli, J. A. Varela e E. Longo, *Cerâmica*, 2003, **49**, 110-115.
81. M. S. Kaliszewski e A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 1504-1509.
82. A. I. Vogel, *Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis*, Longman Group Limited, London, 1979.
83. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751-767.
84. A. K. Azad, C. Savaniu, S. Tao, S. Duval, P. Holtappels, R. M. Ibberson e J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3414-3418.
85. P. Colomban, *Fuel Cells*, 2013, **13**, 6-18.
86. J. F. Reed, *Principles of ceramics processing*. 2ed. Estados Unidos: Wiley-Interscience Publ., 1995.
87. F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui e H. Yugami, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 691-695.
88. E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia e E. Traversa, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 1043-1051.
89. Z. Sun, E. Fabbri, L. Bi, E. Traversa e R. Koc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 627-635.
90. S. B. C. Duval, P. Holtappels, U. Stimming e T. Graule, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 1112-1115.
91. S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose e Y. Awakura, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2010, 31, 348-356.
92. J. O. A. Paschoal, H. Kleykamp e F. Thümmeler, *J. Nucl. Mater.*, 1987, **151**, 10-21.
93. F. Iguchi, N. Sata e H. Yugami, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6265-6270.

94. R. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi e S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 236-242.
95. A. Slodczyk, P. Colomban, S. Willemin, O. Lacroix e B. Sala, *J. Raman Spectr.*, 2009, **40**, 513-521.
96. A. Slodczyk, M.-H. Limage, P. Colomban, O. Zaafrani, F. Grasset, J. Loricourt e B. Sala, *J. Raman Spectr.*, 2011, **42**, 2089-2099.
97. E. Takayama-Muromachi e A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.*, 1988, **72**, 244-256.
98. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 1999, **125**, 285-302.
99. M. S. Islam, R. A. Davies e J. D. Gale, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2049-2055.
100. J. Wu, R. A. Davies, M. S. Islam e S. M. Haile, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 846-851.
101. H. G. Bohn e T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 768-772.
102. F. M. M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Cooymans e J. J. Luyten, *Scripta Mater.*, 2004, **50**, 655-659.
103. N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito e T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 1552-1559.
104. L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng e M. Liu, *Science* 2009, **326**, 126-129.
105. C. Kjølseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud e T. Norby, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 268-275.
106. S. V. Ushakov e A. Navrotsky, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 164103.
107. G. C. C. Costa, S. V. Ushakov, R. H. R. Castro, A. Navrotsky e R. Muccillo, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 2937-2945.
108. S. Hayun, T. Y. Shvareva, A. Navrotsky e T. Vanderah, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**, 3992-3999.
109. J. Majzlan, L. Mazeina e A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, **71**, 615-623.
110. A. Navrotsky, *Chemphyschem*, 2011, **12**, 2207-2215.
111. R. H. R. Castro e D. V. Quach, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 24726-24733.
112. M. D. Gonçalves, P. S. Maram, R. Muccillo e A. Navrotsky, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 17840-17847.

ANEXO I

Calorimetria de adsorção de água

Introdução

Uma das propriedades mais importantes das soluções sólidas do zirconato de bário dopado com ítrio é sua habilidade de absorver água, possível devido à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. O comportamento de hidratação do BZY irá refletir sua estrutura de defeitos, que depende de sua composição e temperatura. O estudo das propriedades de hidratação, que estão diretamente relacionadas com a concentração e mobilidade dos portadores de carga e, portanto, sua condutividade protônica, é de grande interesse da comunidade científica. A determinação das entalpias de hidratação (ΔH_{hid}) e também da precisa aferição da quantidade de água absorvida, são necessárias para que a estrutura de defeitos do BZY seja melhor compreendida e então otimizada, para aumentar a aplicabilidade desse material como eletrólito sólido em SOFCs operadas em temperaturas intermediárias. A determinação das entalpias de hidratação ainda é difícil pois a precisão e confiabilidade dos resultados dependem da qualidade da amostra e das técnicas de síntese, processamento e medida. Alguns grupos de pesquisa têm obtido valores de ΔH_{hid} a partir de uma técnica termogravimétrica, onde afere-se a mudança de massa da amostra durante o resfriamento ou aquecimento, exposta a atmosfera úmida ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,023 \text{ atm}$).^{16, 19, 20, 38, 105} Os valores de ΔH_{hid} reportados variam de -22 a -93 kJ/mol para as soluções sólidas de BZY. Portanto, ainda são necessários estudos das propriedades de hidratação usando métodos mais precisos e confiáveis. Neste contexto, a técnica de calorimetria de adsorção de água têm se destacado por ser capaz de obter diretamente valores da quantidade de água e sua respectiva energia de adsorção na superfície de partículas nanométricas.¹⁰⁶ O equipamento utilizado na técnica de calorimetria de adsorção consiste em um analisador de área de superfície (BET) equipado com um sistema de volumétrico de dosagem de água e acoplado a um microcalorímetro do tipo Calvet.¹⁰⁶ Rotineiramente, alia-se a técnica de calorimetria de adsorção de água com medidas de calorimetria de dissolução de óxidos a alta temperatura, para a obtenção das energias de superfície e interface de partículas nanométricas (hidratadas e anidras, respectivamente) a temperatura ambiente.^{75, 107-109} As informações obtidas pela combinação dessas duas técnicas são muito importantes para a determinação da estabilidade de fases, polimorfos e reatividade em função do tamanho de partícula, uma vez que sistemas constituídos por

partículas nanométricas podem apresentar propriedades diferentes daquelas observadas para o mesmo material mas com partículas em escala micrométrica.¹¹⁰ No entanto, neste trabalho foi proposto o estudo das soluções sólidas de BZY_x, com $x = 10$ a 30 mol% de ítrio, por uma diferente abordagem da calorimetria de adsorção de água, para a determinação da quantidade de água absorvida e das entalpias de hidratação (preenchimento das vacâncias de oxigênio) em função da temperatura e da concentração de dopante.

Serão apresentados os principais resultados obtidos por calorimetria de adsorção de água para as soluções sólidas de zirconato de bário dopado com ítrio.

Parte experimental

As amostras escolhidas para os experimentos de calorimetria foram os pós de BZY_x, $x = 10 - 30\text{mol\% Y}$, sintetizados pelo OPM com controle da atmosfera, calcinados a 1200 °C/24 h e caracterizados por meio de diversas técnicas, que foram descritos nas seções 3.2 e 3.3.2. Adicionalmente, essas amostras também foram caracterizadas por meio das técnicas descritas a seguir.

Análises de termogravimétricas (ATG) foram feitas com o calorímetro Netzsch STA 449. Foram analisadas as composições BZY_x, com $x = 10$ a 30 mol% de Y³⁺. Os ensaios foram feitos com ~ 20 mg em cadinhos de platina com tampa, faixa de temperatura de 25 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de argônio.

Foram determinadas as áreas de superfície específica das amostras de BZY_x, com $x = 10$ a 30 mol% de Y³⁺ com o método BET (Brunauer–Emmett– Teller) em instrumento analisador Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram submetidas a tratamento térmico em 400 °C por 20 h sob vácuo, previamente às análises. Os ensaios foram feitos com nitrogênio líquido como gás adsorvente. Isotermas de adsorção de nitrogênio (10 pontos) foram coletadas na faixa de pressão 0,01–0,03 P/P₀ (P₀ = pressão de saturação). A área de superfície específica foi calculada usando a área de secção transversal da molécula de N₂ (16,2 Å²).

Os experimentos de calorimetria de adsorção de água nas amostras de BZY_x, com $x = 10, 20$ e 30 mol% de Y³⁺, em diferentes temperaturas foram feitos em analisador de área de superfície (Micromeritics, ASAP2020) equipado com um sistema volumétrico de dosagem de água e acoplado à um microcalorímetro do tipo Calvet Setaram Sensys DSC111¹⁰⁶, mostrado na FIG. 34.

FIGURA 34 - Fotografia do equipamento de calorimetria de adsorção de água.

Esta técnica possibilita a precisa dosagem de vapor, detecção volumétrica da quantidade de água adsorvida e simultânea medida da entalpia de adsorção associada a cada evento termodinâmico, e necessita de pequena quantidade de amostra.¹⁰⁶ A FIG. 35 mostra um exemplo da curva calorimétrica obtida durante os experimentos de calorimetria de adsorção de água.

FIGURA 35 - Curva de fluxo de calor obtida durante o experimento de calorimetria de adsorção de água.

Cada pico mostrado na FIG. 35 equivale a uma dose de vapor d'água. A entalpia de adsorção diferencial obtida a cada dose pode ser calculada com a seguinte equação 16.

$$\Delta H_i^{\text{dif}} = \frac{Q_i}{w_i m} \quad (\text{Eq. 16})$$

na qual Q_i é o calor medido, w_i é a quantidade de água adsorvida (em cm^3/g de amostra) e m é a massa da amostra.

A entalpia integral de adsorção em uma dada cobertura da superfície j é dada pela equação 17.

$$\Delta H_i^{int} = \sum_1^j Q_i / \sum_1^j w_i m \quad (\text{Eq. 17})$$

No entanto, como não foram aplicadas correções com relação à condensação de água nas paredes do tubo de quartzo em temperaturas a partir de 200 °C, as ΔH^{inf} , ainda não foram calculadas. A ΔH^{dif} também pode ser relacionada com a cobertura da superfície (θ) da partícula por moléculas $\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ superfície, e pode ser calculada por meio da equação 18:

$$\theta = \frac{\sum_1^j w_i m N_A}{SA} \quad (\text{Eq. 18})$$

na qual, N_A é a constant de Avogadro e SA é a área de superfície em nm^2 .

Devido a baixa área de superfície específica das amostras calcinadas de BZYx, e devido aos experimentos ter sido feitos acima de 200 °C, as ΔH^{dif} foram dadas em função da quantidade de água absorvida, e não em função do recobrimento da superfície.

Cada amostra foi medida em 25 °C e de 200 a 600 °C com incremento de 100 °C. O calorímetro foi calibrado usando-se a entalpia de fusão do gálio metálico. Cerca de 150 mg de amostra foi previamente conformada em molde de tungstênio (ϕ 3mm), sua massa foi aferida e então colocada em um dos lados de um tubo de quartzo em formato de garfo, que é encaixado nas câmaras gêmeas do microcalorímetro do tipo Calvet. O lado vazio do tubo agiu como referência. O experimento compreende três etapas. A primeira consiste em fazer a dessorção da amostra sob vácuo a 600 °C por 3 h (condição determinada pelas análises de termogravimetria do BZYx). Na segunda etapa a amostra é colocada na temperatura de medida e em seguida é feita a medida do volume livre do tubo utilizando-se gás hélio. Na terceira etapa, o experimento foi programado para fornecer doses, de 10 μmol de H_2O cada, até que fosse atingida a pressão de saturação ($\sim 0,021$ atm). Após a saturação, a amostra foi novamente dessorvida sob vácuo na respectiva temperatura de medida. Após este passo, o ciclo foi repetido para todas as temperaturas desejadas. O calor transferido associado a cada dose

foi registrado pelo calorímetro. Assim, a pressão relativa de equilíbrio após cada dose de vapor e a entalpia de absorção foram registradas.

Resultados e Discussão

As amostras de BZY_x, x = 10, 20 e 30 mol% de Y³⁺, calcinadas a 1200 °C por 24 h, discutidas na seção 4.3 foram submetidas à medidas de adsorção de água em diferentes temperaturas. Para que esses experimentos resultem em valores confiáveis as amostras devem ser estáveis e não devem conter fases adicionais, principalmente que se decompõem na temperatura de medida durante os experimentos. Além disso, a estequiometria, a temperatura de completa desidratação e a área de superfície específica das amostras devem ser conhecidas.¹¹¹ Para este fim, análise termogravimétrica das amostras de BZY_x foram feitas e os perfis térmicos obtidos estão mostrados na FIG. 36.

FIGURA 36 - Curvas termogravimétricas dos pós precursores de BZY_x, com x = 10, 20 e 30 mol% de Y³⁺, produzidos pelo método dos peróxidos oxidantes em atmosfera controlada.

As curvas termogravimétricas das três amostras são similares e é possível identificar quatro regiões distintas. Além disso, o comportamento dessas amostras é semelhante ao já observado para as amostras produzidas sem atmosfera controlada, discutido anteriormente (seção 4.2). No entanto, foi observado que o BZY30 desidrata mais lentamente do que as demais composições. Este comportamento pode ser relacionado com a maior estabilidade dos defeitos protônicos dessa composição.⁸⁸ Foi

possível confirmar que em $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a total desidratação das amostras. Desta forma, foi definida a condição de dessorção das amostras a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h.

Para confirmação da ausência de espécies carbonato as amostras de BZY_x, x= 10 a 30 mol% de Y³⁺, calcinadas a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, foram submetidas a análises por espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho. A FIG. 37 mostra os espectros obtidos comparados ao espectro do carbonato de bário.

FIGURA 37 - Espectros de absorção óptica na região do infravermelho dos pós de BZY_x, x = 10, 20 e 30 mol% de Y³⁺, após tratamento térmico a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h comparados ao espectro do carbonato de bário.

As bandas referentes ao carbonato de bário (692 , 858 e 1440 cm^{-1}) não foram identificadas nas amostras de BZY_x. A banda referente aos estiramentos da ligação M-O do octaedro BO₆ foi observada em 545 cm^{-1} para todas as amostras.

A área de superfície específica das amostras de BZY_x, x =10, 20 e 30 mol% de ítrio, foram determinadas por medidas de adsorção gasosa de N₂ e os valores obtidos estão descritos na TAB. 16. Nota-se que a A_{BET} das amostras diminui quando a quantidade de Y na solução sólida aumenta.

TABELA 16 - Área de superfície específica das amostras de BZY_x, com x = 10, 20 e 30 mol% de Y³⁺, calcinados a 1200 °C por 24 h.

Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)
BZY10	2,7
BZY20	1,7
BZY30	1,0

A TAB. 16 mostra que todas as composições apresentam pequena área de superfície ($< 3 \text{ m}^2/\text{g}$), o que significa que o tratamento térmico promoveu o crescimento e aglomeração das partículas do pó precursor. Os efeitos de adsorção espontânea de água por essas amostras podem ser considerados desprezíveis.

As medidas de adsorção de água foram feitas a fim de se obter as entalpias de hidratação (ΔH^{hid}), que está relacionada com a ocupação das vacâncias de oxigênio por grupos hidroxila e, a estabilidade da ligação de hidrogênio em função da temperatura e concentração de dopante presente na solução sólida.

A FIG. 38 mostra os resultados da quantidade de água adsorvida em função da pressão absoluta (P) para as soluções sólidas de BZY_x. Observou-se que o formato da curva muda em função da quantidade de dopante.

FIGURA 38 - Quantidade de de água absorvida (em mmol) em função da pressão absoluta da medida de calorimetria de adsorção de água para as amostras BZY_x, com x = 10, 20 e 30 mol% de ítrio.

Notou-se que a inclinação das curvas também muda com a temperatura para as composições BZY20 e BZY30. Estes efeitos podem estar relacionados com os diferentes processos de adsorção e absorção de água, ou seja, podendo ocorrer na superfície das partículas ou nas vacâncias do material, respectivamente.

A FIG. 39 mostra os gráficos das entalpias de absorção diferencial em função da quantidade de água absorvida para as composições de BZY_x de 25 a 600 °C. Foi observado para todas as amostras que os valores de ΔH^{dif} começam a mudar mais lentamente quando atingem valores menos negativos do que -44 kJ/mol, e se estabilizam mesmo com o aumento da quantidade de água no sistema. Quando os experimentos são feitos a temperatura ambiente, a entalpia de condensação da água é -44 kJ/mol. Assim, é possível diferenciar a água adsorvida na superfície ($\Delta H^{dif} < -44$ kJ/mol) e absorvida na estrutura ($\Delta H^{dif} > -44$ kJ/mol). Ainda são necessários experimentos de correção do ponto de condensação da água no sistema quando a temperatura é maior do que 25 °C. Por ora, a entalpia de condensação da água em

temperatura ambiente será considerada somente para uma análise qualitativa dos resultados. Assim, não foram calculadas as entalpias de adsorção integral (ΔH^{Int}).

FIGURA 39 - Entalpia de absorção diferencial (ΔH^{dif}) em função da quantidade de água absorvida (mmol) das soluções sólidas de BZY_x, x = 10, 20 e 30 mol% de ítrio.

A quantidade de água absorvida, antes de atingir a entalpia -44 kJ/mol, é um pouco maior quando a concentração de dopante aumenta nas soluções sólidas de BZY_x, sugerindo que maiores concentrações de ítrio existem mais vacâncias de oxigênio, no entanto este aumento não está de acordo com uma estrutura com a totalidade de vacâncias de oxigênio livres. A TAB. 17 os valores obtidos da quantidade de água absorvido por cada amostra em função da temperatura de medida. Em geral, a concentração de prótons aumenta de 25 a 200 °C e gradualmente diminui a partir de 300 °C. A composição BZY10 tem o máximo de adsorção a 300 °C e as demais em 200 °C.

TABELA 17 - Quantidades máximas de água adsorvidas pelas soluções sólidas de BZY_x, com x = 10, 20 e 30 mol% de Y³⁺, em função da temperatura.

Máxima quantidade adsorvida (mmol H₂O/ mol BZY_x)			
Temperatura (°C)	BZY10	BZY20	BZY30
25	0,100	0,144	0,093
200	0,109	0,164	0,176
300	0,110	0,156	0,131
400	0,103	0,122	0,122
500	0,098	0,111	0,112
600	0,098	0,116	0,080

A quantidade de água absorvida pode ser correlacionada com a quantidade de vacâncias de oxigênio disponíveis para a reação de hidratação. Para o caso de completa saturação da estrutura por prótons, seria esperado que as composições BZY10, BZY20 e BZY30 absorveriam 0,1, 0,2 e 0,3 mol de H₂O, respectivamente. Somente o BZY10 apresentou valores próximos à completa saturação. As composições BZY20 e BZY30 apresentaram 0,164 e 0,176 mol de H₂O em 200 °C. Este resultado sugere que o dopante pode estar ocupando ambos os sítios A e B da perovskita, ou que está ocorrendo a interação entre as vacâncias. Ambos os efeitos diminuem a quantidade de vacâncias de oxigênio efetivas para a reação de hidratação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por calorimetria de dissolução a alta temperatura, discutidos anteriormente.¹¹²

Foram coletados os difratogramas de raios X após as medidas de adsorção de água e estão mostrados na FIG. 40. O composto manteve a estrutura perovskita cúbica. A exposição das soluções sólidas ao vapor d'água não induziu a formação de fases adicionais.

FIGURA 40 - Difratomogramas de raios X das soluções sólidas de BZY_x, com $x = 10, 20$ e $30 \text{ mol\% de } Y^{3+}$, após os experimentos de calorimetria de adsorção de água.

Os parâmetros de rede das soluções sólidas de BZY_x após experimentos de calorimetria de adsorção de água (WA) foram calculados e estão mostrados na TAB. 18.

TABELA 18 - Parâmetros de rede das soluções de BZY_x, com $x = 10, 20$ e $30 \text{ mol\% de } Y^{3+}$, antes e após os experimentos de calorimetria de adsorção de água (W_{abs} – water absorption).

Composição	Parâmetro de rede (Å)	
	Antes W_{Abs} $\pm 0,001$	Depois W_{Abs} $\pm 0,001$
BZY10	4,205	4,204
BZY20	4,221	4,215
BZY30	4,227	4,212

Não foram observadas mudanças significativas nos valores de parâmetros de rede após adsorção de água, portanto, não foi possível verificar se houve relaxação da estrutura.

Conclusões

Foram feitos experimentos de calorimetria de adsorção de água em amostras de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 10, 20$ e $30 \text{ mol\% de ítrio}$, pela primeira vez.

A exposição das composições de BZY_x ao vapor d'água durante os experimentos de calorimetria não proporcionou a formação de fases adicionais.