

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

MATHEUS CARVALHO CRUZ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO  $Ba_5Nb_4O_{15}$   
PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA  
2019

MATHEUS CARVALHO CRUZ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO  $Ba_5Nb_4O_{15}$   
PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Adriana Scoton  
Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA  
2019

Cruz, Matheus Carvalho

C957 Síntese e caracterização elétrica do eletrólito sólido Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> para utilização em células a combustível / Matheus Carvalho Cruz. Ponta Grossa, 2019

94 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.  
Coorientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

1. Condutividade protônica. 2. Perovisquitas hexagonais. 3. Niobato de bário. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Chinelatto, Adilson Luiz. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

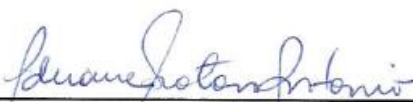
CDD: 620.11

MATHEUS CARVALHO CRUZ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO ELETRÓLITO SÓLIDO  $Ba_5Nb_4O_{15}$   
PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

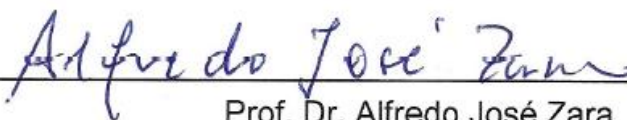
Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência dos Materiais.

Ponta Grossa, 29 de Agosto de 2019.



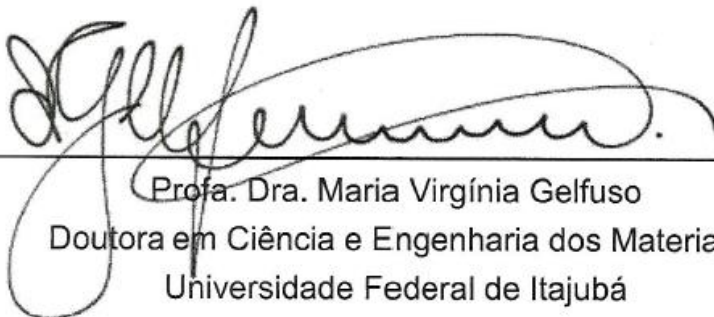
---

Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora  
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Prof. Dr. Alfredo José Zara  
Doutor em Química  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso  
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Universidade Federal de Itajubá

---

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais pelo apoio, confiança e carinho.

À orientadora Adriana, pela confiança, apoio e orientação concedidos durante a realização deste trabalho.

Ao professor Adilson e ao Edson, pela paciência e ensinamentos compartilhados durante a elaboração deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao LABMU pelas análises realizadas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGCEM-UEPG, pelo apoio e colaboração. Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais.

A todos que contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

“Esclarecimento é a saída do homem  
da menoridade pela qual é o próprio culpado.”

(Immanuel Kant)

## RESUMO

Uma alternativa para se reduzir a temperatura de operação das células a combustível de óxido sólido (CaCOS) é a utilização de eletrólitos condutores protônicos. Dessa forma, este trabalho avaliou a viabilidade do composto  $Ba_5Nb_4O_{15}$  (BNO) como possível candidato a eletrólito para CaCOS, o qual possui estrutura de perovisquita hexagonal e possibilidade de apresentar condutividade protônica. Para isso, comparou-se a sinterabilidade do niobato de bário através da densificação, após serem sintetizados via mistura de óxidos, conformados e sinterizados em duas temperaturas: 1250 e 1450 °C. Além disso, analisou-se a influência da adição de dopantes de menor valência (titânio e zircônio) na estrutura e nas propriedades elétricas da fase pura. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. As medidas elétricas foram realizadas na faixa de 350 °C a 550 °C, em atmosfera de ar seco e ar úmido. Em geral, a melhor temperatura de sinterização para a obtenção da fase pura de BNO é a de 1250 °C, devido ao processo de dessinterização, no qual acima dessa temperatura não há mais densificação. As energia de ativação obtidas e as condutividades foram as seguintes: 0,78 eV e  $2,03 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (BNO); 0,48 eV e  $7,81 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (0,3 % mol de Ti); e 0,76 eV e  $8,71 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (0,5 % mol de Zr). Apesar das amostras não terem densificado o suficiente os resultados corrigidos pela lei de Archie mostraram que a dopagem do BNO melhora suas propriedades elétricas.

**Palavras-chave:** Condutividade protônica. Perovisquitas hexagonais. Niobato de bário.

## ABSTRACT

An alternative to reducing the operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFC) is the use of proton conductive electrolytes. Thus, this work evaluated the viability of the compound  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  (BNO) as a possible electrolyte candidate for SOFC, which has a structure of hexagonal perovskite and possibility of proton conductivity. For this, the sinterability of barium niobate was compared by densification after being synthesized via solid state reaction, pressed and sintered at two temperatures: 1250 and 1450 °C. In addition, the influence of the addition of lower valence dopants (titanium and zirconium) on the structure and electrical properties of the pure phase was analyzed. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. The electrical measurements were performed in the range of 350 °C to 550 °C, in atmosphere of dry air and humid air. In general, the best sintering temperature for obtaining the pure BNO phase is 1250 °C, due to the desintering process, where above that temperature there is no more densification. The activation energy obtained and the conductivities were: 0.78 eV and  $2,03 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (BNO); 0.48 eV and  $7,81 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (0.3 mol% of Ti); and 0.76 eV and  $8,71 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (0.5 mol% of Zr). Although the samples did not densify sufficiently the results corrected by Archie's law showed that BNO doping improves its electrical properties.

**Keywords:** Protonic conduction. Hexagonal perovskites. Barium niobate.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível unitária tanto com eletrólito condutor de íons positivos quanto de íons negativos .....	20
Figura 2 – Resumo do funcionamento dos diferentes tipos de célula a combustível.....	26
Figura 3 – Posição dos íons em uma estrutura ideal da perovisquita. (a) representa a célula unitária cúbica com o cátion central B, (b) representa a rede tridimensional de octaedros e a célula cúbica com o cátion central A e (c) representa a coordenação dodecaédrica do cátion A.....	33
Figura 4 – Uma camada $\text{SrO}_3$ de plano (111) do $\text{SrTiO}_3$ . Os íons $\text{Ti}^{4+}$ , acima e abaixo da camada de $\text{SrO}_3$ , ocupam interstícios octaedrais ligando-se a 6 íons $\text{O}^{2-}$ .....	34
Figura 5 – Representação do mecanismo de condução protônica no $\text{BaZrO}_3$ , (a) próton ligado a um oxigênio, (b) transferência do próton de um oxigênio para outro adjacente de outro octaedro (c) rompimento da ligação com o primeiro octaedro.....	38
Figura 6 – (a) Gráfico da aplicação de voltagem e da resposta da corrente para um capacitor e (b) Representação vetorial da impedância complexa.....	40
Figura 7 – (a) Gráfico de Nyquist de um resistor e capacitor em paralelo e (b) Esquema de um espectro de impedância com arco duplo .....	41
Figura 8 – Representação teórica de um diagrama de Nyquist para uma $\text{CaCO}_3$ ...	42
Figura 9 – Representação esquemática (a) do modelo de camadas de tijolos, (b) da simplificação do modelo, sem a representação do eletrodo, e (c) do circuito equivalente .....	43
Figura 10 – Diagrama de fases binário do sistema $\text{BaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	45
Figura 11 – Estrutura da perovisquita ideal $\text{ABO}_3$ . (a) Vista ao longo do plano (110) para destacar o empilhamento cúbico das camadas $\text{AO}_3$ e compartilhamento resultante de vértices dos octaedros $\text{BO}_6$ (cátions A foram omitidos). (b) Vista com destaque para o compartilhamento de vértices dos octaedros .....	46
Figura 12 – Projeção esquemática da estrutura do $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , linhas horizontais representam o empilhamento <i>ccchh</i> dos planos $\text{BaO}_3$ .....	48

Figura 13 – A estrutura do Ba <sub>5</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> vista ao longo da direção [110]. Esferas grandes representas os átomos de Ba, as menores os de oxigênio. Camada de octaedros deficientes está localizada ao meio da figura (Z=1/2) .....	49
Figura 14 – Micrografia do BNO sinterizado em 1250 °C polida e atacada termicamente em 1200°C para revelar os contornos de grão.....	51
Figura 15 – Difratoograma normalizado do pó de BNO calcinado à 1000 °C por 4 horas.....	57
Figura 16 – Difratoogramas normalizados das amostras calcinadas e dopadas com (a) Ti e (b) Zr.....	58
Figura 17 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras dopadas com (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Ti .....	59
Figura 18 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras dopadas e calcinadas com (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Zr .....	60
Figura 19 - Micrografia das partículas do pó de BNO após a calcinação em 1000 °C.....	61
Figura 20 - Difratoogramas das amostras de BNO sinterizadas em 1250 °C e 1450 °C.....	63
Figura 21 - Micrografias das amostras de BNO sinterizadas em 1250 °C (a) e (b) e 1450 °C (c) e (d) .....	64
Figura 22 – Difratoogramas normalizados das amostras de BNTiO e sinterizadas a (a) 1250 °C e (b) 1450 °C .....	66
Figura 23 – Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras sinterizadas a 1250 °C e dopadas com: (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Ti e das sinterizadas a 1450 °C e dopadas com: (e) 0,3% (f) 0,5% (g) 1,0% e (h) 2,5% de Ti....	68
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNTiO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com (a) 0,3 % e (b) 0,5 % de Ti; e das amostras sinterizadas a 1450 °C e dopadas com (c) 0,3 % de Ti e (d) 0,5 % de Ti.....	69
Figura 25 - Difratoogramas normalizados das amostras de BNZO e sinterizadas a (a) 1250 °C e (b) 1450 °C .....	70

Figura 26 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras sinterizadas a 1250 °C e dopadas com: (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Zr e das sinterizadas a 1450 °C e dopadas com: (e) 0,3% (f) 0,5% (g) 1,0% e (h) 2,5% de Zr ...	72
Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com (a) 0,3 %, (b) 0,5 % (c) 1,0 % e (d) 2,5% de Zr.....	73
Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNZO sinterizadas a 1450 °C e dopadas com (a) 0,3 %, (b) 0,5 % (c) 1,0 % e (d) 2,5% de Zr.....	74
Figura 29 – Refinamento de Rietveld da amostra de BNO sinterizada em 1250 °C: (a) sem dopante, (b) dopada com 0,3% de Ti, e (c) dopada com 0,5 % de Zr .....	76
Figura 30 – Diagramas de Nyquist, com o circuito equivalente utilizado no <i>fitting</i> , comparando as impedâncias das amostras dopadas com 0,3 % de dopante em atmosfera úmida (H <sub>2</sub> O), na temperatura de 550 °C .....	79
Figura 31 – Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNT0 sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3 e 0,5 % de Ti, numa atmosfera úmida (H <sub>2</sub> O) .....	80
Figura 32 - Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3, 0,5, e 1,0 % de Zr, numa atmosfera úmida (H <sub>2</sub> O).....	82
Figura 33 - Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3, % de Ti e 0,5 % de Zr, numa atmosfera úmida (H <sub>2</sub> O).....	84

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: célula a combustível alcalina (CaCA); célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP); célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF); célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) e célula a combustível de óxidos sólidos (CaCOS) ..28
- Tabela 2 – Densidade aparente (DA), % densidade teórica (DT), porosidade aparente (PA) e porosidade total (PT), com seus respectivos desvios-padrões, das amostras de BNO dopadas com Ti (0,3 % e 0,5 %) e Zr (0,3; 0,5; 1,0 e 2,5%) sinterizadas em 1250 °C e 1450 °C.....62
- Tabela 3 – Parâmetros obtidos no refinamento para as amostras sinterizadas em 1250 °C.....75
- Tabela 4 – Comparação das condutividades elétricas e energias de ativação em atmosfera seca e úmida, com os dados corrigidos pela lei de Archie ....78
- Tabela 5 – Contribuição do grão e contorno de grão na energia de ativação das amostras sinterizadas em 1250 °C, medidas na faixa de 350 °C – 650 °C em atmosfera úmida .....83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BNO** - Perovisquita Hexagonal  $Ba_5Nb_4O_{15}$
- BNT0** - Perovisquita Hexagonal  $Ba_5Nb_{4-x}Ti_xO_{15-\delta}$
- BNZO** - Perovisquita Hexagonal  $Ba_5Nb_{4-x}Zr_xO_{15-\delta}$
- C** - Capacitância
- CaCA** - Célula a combustível alcalina
- CaCAF** - Célula a combustível de ácido fosfórico
- CaCCF** - Célula a combustível de carbonato fundido
- CaCMP** - Célula a combustível de membrana polimérica
- CaCOS** - Célula a combustível de óxido sólido
- CPE** - Elemento capacitivo (do inglês Constant Phase Element)
- D<sub>A</sub>** - Densidade Aparente
- DRX** - Difractometria de raios X
- D<sub>T</sub>** - Densidade Teórica
- E<sub>a</sub>** - Energia de ativação
- E<sub>a,t</sub>** - Energia de ativação total
- E<sub>a,g</sub>** - Energia de ativação do grão
- E<sub>a,cg</sub>** - Energia de ativação do contorno de grão
- EI** - Espectroscopia de Impedância no Estado Sólido
- eV** - Elétron-volt, corresponde a  $1,60218 \cdot 10^{-19}$  Joules
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- P<sub>A</sub>** - Porosidade Aparente
- P<sub>T</sub>** - Porosidade Teórica
- R** - Resistência de um Sistema
- Z** - Impedância de um sistema
- ZEI** - Zircônia Estabilizada com Ítrio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$  - Condutividade Elétrica

$\sigma_{total}$  - Condutividade Elétrica

$\omega$  - Frequência em que um campo elétrico AC se alterna

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>CONCEITOS FUNDAMENTAIS</b> .....	<b>18</b>
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	18
3.1.1	Funcionamento .....	19
3.2	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	21
3.2.1	Resumo dos Diferentes Tipos de Células.....	25
3.3	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CaCO <sub>3</sub> ).....	28
3.4	COMPONENTES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO .....	29
3.5	PEROVISQUITAS .....	32
3.6	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	34
3.6.1	Condutividade Iônica .....	35
3.6.2	Condutividade Protônica.....	36
3.7	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NO ESTADO SÓLIDO.....	39
3.7.1	Impedância .....	40
3.7.2	Modelo de Camada de Tijolos .....	43
<b>4</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>45</b>
4.1	O SISTEMA BaO - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	45
4.1.1	Perovisquitas Hexagonais do Tipo A <sub>n</sub> B <sub>(n-1)</sub> O <sub>3</sub> .....	46
4.1.2	O Composto Ba <sub>5</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (BNO).....	49
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>52</b>
5.1	SÍNTESE DOS PÓS DE BNO .....	52
5.2	CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS.....	52
5.2.1	Sinterização das Amostras .....	52
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	53

5.3.1	Difração de Raios X.....	53
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.3.3	Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	54
5.3.4	Espectroscopia de Impedância no Estado Sólido.....	55
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SINTETIZADO.....	57
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS .....	61
6.2.1	Densidade Aparente e Porosidade Aparente.....	61
6.2.2	Caracterização do BNO .....	63
6.2.3	Caracterização das Amostras de BNO dopadas com Ti (BNTO) .....	66
6.2.4	Caracterização das amostras de BNO dopadas com Zr (BNZO) .....	70
6.2.5	Refinamento Rietveld.....	75
6.2.6	Espectroscopia de Impedância.....	77
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A demanda de energia elétrica está em crescente aumento, entretanto uma grande parte dessas fontes de energia não são renováveis, possuem baixa eficiência e geram impactos ambientais. Com o propósito de obter fontes de energia renováveis e sustentáveis, diferentes tecnologias foram desenvolvidas, entre elas as células a combustível têm ganhado destaque como uma alternativa aos métodos convencionais de obtenção de energia. As células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química diretamente em energia elétrica, e está em evidência devido a sua alta eficiência, baixa ou nenhuma geração de poluentes, baixa poluição sonora, simplicidade no sistema de operação, capacidade de fornecimento contínua e, ainda mais, possui uma grande versatilidade quanto aos combustíveis possíveis de serem utilizados. Portanto, a otimização das células ou a sua associação com outras fontes sustentáveis são opções para, no futuro, cobrir parte da demanda energética e podem, também, ajudar a diminuir a dependência em relação aos combustíveis derivados de petróleo.

As células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são um dos diferentes tipos desses dispositivos. Elas são constituídas basicamente de um ânodo e um cátodo separados por um eletrólito sólido condutor iônico ou protônico. São produzidas com materiais cerâmicos e apresentam algumas vantagens sobre os outros tipos de células, sendo a principal delas a possibilidade de fornecer alta eficiência em aplicações com cogeração de energia (podendo chegar a 90%). Entretanto, devido à alta temperatura de operação desse tipo de célula (entre 700 e 1000°C), existem algumas desvantagens como, a limitação na escolha de materiais, problemas de compatibilidade na expansão térmica e alto custo de fabricação [2].

Dessa forma, para aumentar a aplicabilidade das CaCOS é necessário a produção de células que operem em temperaturas intermediárias (entre 400 – 700°C) [2]. Uma alternativa é a utilização de eletrólitos sólidos condutores protônicos, que precisam de menor energia de ativação para o transporte de prótons em comparação com os eletrólitos de condutividade iônica. Isso é importante uma vez que a função básica dos eletrólitos nas células a combustível é a condução de íons. Com isso, além de possibilitarem a redução na temperatura de operação, excluem a necessidade da eliminação de umidade do combustível, a qual pode diluí-lo. A possibilidade da utilização de óxidos condutores protônicos como eletrólito em células a combustível

começou no início de 1980. Nessa época, foram descobertos vários óxidos com condutividade protônica em temperaturas intermediárias e, desde então, o estudo desses e de novos materiais condutores protônicos aumentou, sendo os mais comuns os ceratos de bário e os zirconatos de bário.

Os óxidos condutores protônicos normalmente apresentam estrutura do tipo perovisquita ou derivada dela, e para possibilitar a condutividade protônica nesses materiais, faz-se a substituição parcial de átomos (dopagem) com átomos de diferentes valências, gerando defeitos na estrutura, normalmente vacâncias de oxigênio, que aumentam a mobilidade de íons pelo material.

Dentre os materiais que estão sendo estudados para aplicações em que se faz necessária a condução protônica, as perovisquitas hexagonais do sistema  $Ba_5Nb_4O_{15}$  podem se tornar candidatas a serem utilizadas como eletrólitos sólidos nas CaCOS. O  $Ba_5Nb_4O_{15}$  possui boas propriedades dielétricas próximo à temperatura ambiente e é um condutor iônico em elevadas temperaturas devido as características da sua estrutura; também já foi verificado certo nível de condução protônica nesse composto, assim como, em outras perovisquitas hexagonais. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar as perovisquitas hexagonais  $Ba_5Nb_4O_{15}$  dopadas com cátions de diferentes valências, quanto a condução protônica, com o intuito de verificar a possibilidade de uso desses materiais, como eletrólito, em célula a combustível de óxido sólido.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese do  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  (BNO), e verificar a influência da dopagem com cátions de diferentes valências (zircônio e titânio), com o intuito de obter uma cerâmica com alta densificação, alta condutividade protônica e boa estabilidade química, visto que essas são as características necessárias para utilizar o material como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Avaliar a influência de diferentes temperaturas de sinterização na formação da fase, microestrutura e propriedades elétricas do  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ;
- Estudar o efeito da dopagem com diferentes concentrações de titânio e zircônio na formação da fase e na condutividade elétrica no  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ;
- Realizar a Espectroscopia de Impedância para determinar a condutividade elétrica e o portador de carga predominante.

### 3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

#### 3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos capazes de converterem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica [1]. Diferente de uma bateria, células a combustível não são consumidas ao produzirem eletricidade, além disso, podem ser continuamente alimentadas com combustível e produzir eletricidade continuamente, ou seja, as células a combustível apenas catalisam as reações eletroquímicas [1-3]. A principal característica de uma célula a combustível é a sua alta eficiência de conversão, a qual é maior do que qualquer sistema termomecânico convencional [4]. Além disso, as células a combustível não têm seu funcionamento limitado pelo ciclo de Carnot, visto que a conversão é realizada sem a intermediação de energia térmica [1,2].

O princípio das células a combustível foi descoberto por Sir William Robert Grove em 1839. Enquanto investigava a eletrólise reversa da água, Grove observou que ao se trocar o sentido da corrente surgia uma pequena corrente de sentido contrário no circuito, como resultado da reação entre os produtos da eletrólise, hidrogênio e oxigênio, catalisados por eletrodos de platina. Utilizando este princípio, construiu uma célula que utilizava ácido sulfúrico diluído como eletrólito e operava em temperatura ambiente para produzir eletricidade a partir de reações eletroquímicas. Grove designou o aparelho descoberto com o nome de bateria gasosa, o que mais tarde seria considerado a primeira célula a combustível [1,5]. O termo célula a combustível surgiu 50 anos depois, em 1889, por Mond e Langer [5].

Uma célula a combustível unitária é composta por um eletrólito condutor de íons e dois eletrodos, o ânodo (polo negativo) e o cátodo (polo positivo). O combustível, normalmente hidrogênio na forma de gás, entra pelo lado do ânodo onde, sob ação de um catalisador, é oxidado e libera elétrons para o circuito externo. O oxidante, normalmente ar ou oxigênio, entra pelo lado do cátodo onde se reduz utilizando os elétrons do circuito externo. O fluxo de elétrons no circuito externo do ânodo para o cátodo produz energia elétrica [4,6,7].

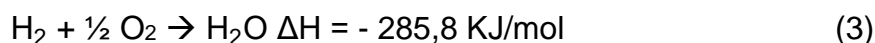
### 3.1.1 Funcionamento

O processo de obtenção de energia das células a combustível pode variar de acordo com o tipo de célula utilizada, mas o princípio de operação é basicamente o mesmo, que é a conversão da energia química diretamente em eletricidade, tendo como subprodutos água e calor. O combustível é um parâmetro importante, mas independente de qual seja o combustível escolhido, na maioria das vezes, ele é convertido em hidrogênio [4].

A função principal do eletrodo é possibilitar a reação entre o reagente (combustível ou oxidante) e o eletrólito sem ser consumido ou corroído. O catalisador é um material especial que é usado para facilitar a reação do combustível e do oxidante, nele as moléculas gasosas são adsorvidas e suas ligações são rompidas ou enfraquecidas. O ânodo dispersa o combustível igualmente sobre toda a superfície do catalisador e conduz os elétrons, que são separados da molécula de hidrogênio, para serem utilizados como energia útil no circuito externo conforme, apresentado na reação (1). O cátodo distribui o oxidante na superfície do catalisador e conduz os elétrons vindos do circuito externo, os quais reagem com o hidrogênio oxidado e com o oxigênio para formar água conforme reação (2) [2,4].



A entalpia de formação da molécula de água líquida, na temperatura de 25 °C, é negativa, pois esta é uma reação exotérmica a qual está representada pela reação (3) [3].

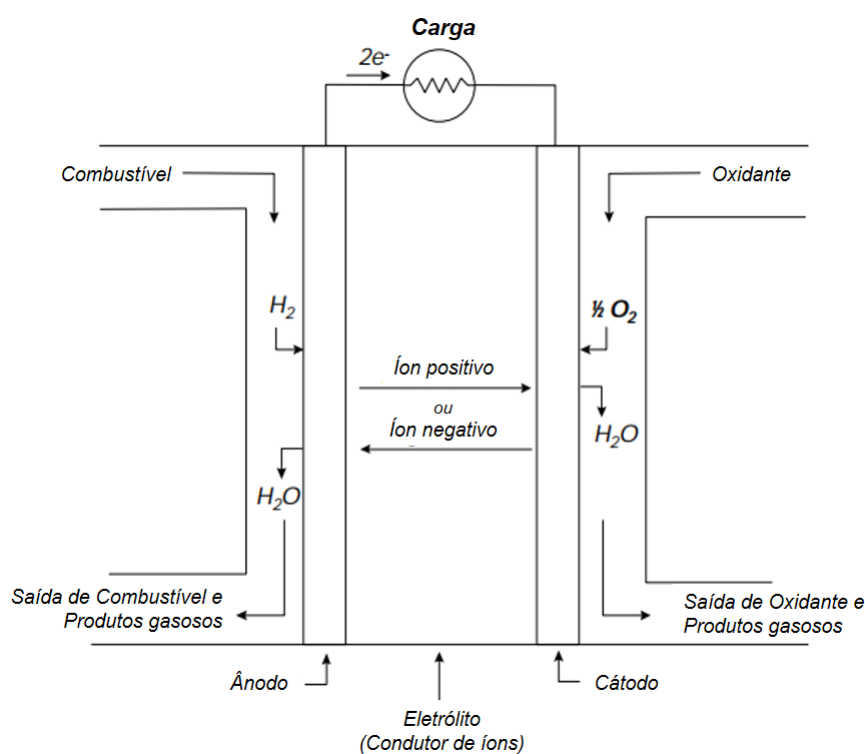


A natureza do eletrólito, líquida ou sólida, determina a temperatura de operação da célula a combustível. A função do eletrólito é separar os dois eletrodos impedindo a condução eletrônica, permitindo, somente, o fluxo de íons de um eletrodo a outro. O eletrólito pode ser tanto condutor iônico ou protônico. A grande diferença entre os dois tipos é o lado onde a água é produzida: no lado oxidante (condutor

protônico) ou no lado do combustível (condutor iônico) [4]. O eletrólito é o componente responsável pela condução dos íons de um eletrodo a outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons através do circuito externo [6].

Todas as células a combustível irão gerar, além da eletricidade, alguma espécie de produto. As células que funcionam em  $H_2-O_2$  puros geram água e as células a combustíveis de hidrocarboneto geram água e  $CO_2$  [3]. Uma representação esquemática de uma célula com os gases reagentes e produtos, assim como a direção do fluxo da condutividade iônica no interior da célula é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de funcionamento de uma célula a combustível unitária tanto com eletrólito condutor de íons positivos quanto de íons negativos

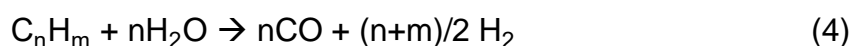


Fonte: Adaptado de [1].

Na prática, para produzir maiores potências, células a combustível são combinadas formando um empilhamento. As células são conectadas em série, paralelo ou em circuito misto. Para isto, é necessário um componente, chamado de interconector, que faz a interligação entre as células unitárias, conectando o ânodo de uma célula ao cátodo de outra. O número de células em um empilhamento determina a voltagem total e, a superfície de cada célula, a corrente total [1,4]. Dependendo do

design das células a combustível, também é necessário um componente que não permita a mistura dos gases ou vazamentos, denominado de selante [3].

As células a combustível utilizam hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade. O oxigênio é facilmente obtido do ar (aproximadamente 21 %), diferente do hidrogênio que é difícil de armazenar e distribuir. Essa é a razão pela qual, normalmente, hidrocarbonetos ou álcoois são utilizados como combustíveis. Um reformador é necessário para, através da reação chamada de reforma, transformar esses combustíveis em hidrogênio (assim como outros produtos como por exemplo CO e CO<sub>2</sub>) segundo as reações (4) e (5), o qual alimenta a célula a combustível e é eletroquimicamente oxidado [1,4].



Células a combustível que operam em altas temperaturas (acima de 700 °C) não necessitam de um reformador externo para os combustíveis carbonados, podendo ser diretamente alimentadas com combustíveis carbonados. Por associar a reação de reforma do combustível e a oxidação eletroquímica dentro da célula, o conceito de reforma interna é obtido. Dessa forma, células que operam em altas temperaturas tendem a fornecer maiores eficiências, simplicidade, confiabilidade e custo benefício.

### 3.2 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

No ânodo é onde ocorrem as reações com o hidrogênio. Porém, a célula só produzirá corrente e energia elétrica se a energia de ativação para a reação do hidrogênio for atingida. Caso a probabilidade de uma molécula de hidrogênio atingir a energia de ativação seja baixa, então a reação será lenta. Isso é um dos problemas que devem ser contornados na utilização de células a combustível, exceto naquelas que operam em altas temperaturas. As principais maneiras de se facilitar as reações com o hidrogênio no ânodo são: usar catalisadores, aumentar a temperatura de operação e aumentar a área do eletrodo [8].

Para contornar esse problema, vários tipos de células a combustível foram desenvolvidos. Os diferentes tipos de células a combustível são, normalmente, classificados pelo tipo de eletrólito utilizado e incluem: (1) célula a combustível alcalina (CaCA), (2) célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF), (3) célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP), (4) célula a combustível de carbonato fundido (CaCCF) e (5) célula a combustível de óxido sólido (CaCOS). O cátodo e o ânodo das células devem ser porosos para aumentar a área de reação e, com isso, ocorrer o aumento da corrente total gerada [1,9].

A temperatura de operação e vida útil de uma célula regem as propriedades físico-químicas e termomecânicas dos materiais utilizados nos componentes das células (eletrodos, eletrólitos e interconectores). Além disso, a temperatura de operação define o tipo de combustível que pode ser utilizado pela célula [1].

#### 1) Célula a Combustível Alcalina (CaCA)

As células a combustível alcalinas foram as primeiras células a serem utilizadas. Elas utilizam uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), ou de sódio (NaOH), como eletrólito e trabalham em uma faixa de temperatura entre 60 e 220 °C. Os eletrodos, altamente porosos, são feitos a partir de carbono e os catalisadores de platina [2,5].

Se o excesso de água não for removido do sistema, ela pode diluir o eletrólito alcalino, levando a uma degradação na eficiência. Além disso, apesar das CaCA serem a tecnologia mais antiga de células a combustível, elas necessitam de uma fonte de hidrogênio puro como combustível e de oxigênio puro como oxidante, uma vez que são intolerantes ao CO<sub>2</sub>, o qual, mesmo em níveis atmosféricos, leva a degradação do eletrólito de KOH proveniente da reação entre o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com o eletrólito alcalino, como mostrado na reação (6) [2,5].



As CaCA não são economicamente viáveis para a maioria das aplicações terrestres, pois além de utilizarem hidrogênio e oxigênio puros é necessário realizar um complicado processo de remoção de água do eletrólito. Entretanto, devido às suas altas eficiências e densidades de carga, apresentam aplicações militares e na



indústria aeroespacial. As CaCA foram utilizadas, por exemplo, nas missões Apollo e em ônibus espaciais [2,10].

## 2) Célula a Combustível de Membrana Polimérica (CaCMP)

A célula a combustível de membrana polimérica, também conhecida como membrana condutora de prótons ou célula a combustível de polímero sólido, utiliza uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito, eletrodos de carbono com catalisadores de platina [5].

A membrana polimérica deve ser mantida hidratada com água líquida para manter a condutividade adequada. Os problemas com corrosão são mínimos, entretanto, isso limita a faixa de temperatura de trabalho a 80-90 °C [1,2]. As CaCMP possuem tolerância negligenciável ao CO e enxofre (S). Para evitar o envenenamento, necessita da utilização de um reformador externo para converter combustíveis de hidrocarbonetos em hidrogênio e dióxido de carbono. Além disso, são removidos todos os traços de monóxido de carbono (CO), aumentando consideravelmente o custo, complexidade e tamanho do sistema da célula a combustível [2,5].

As células CaCMP são flexíveis quanto ao combustível utilizado, isto é, podem operar com H<sub>2</sub> quase puro, etanol ou ácido fórmico. Existe também a possibilidade de substituir o hidrogênio por metanol como combustível, transformando-a na célula a combustível com alimentação direta de metanol [8].

Essas células são as mais indicadas para aplicações em transporte, por possuírem curtos tempos de aquecimento e resfriamento, além de não apresentarem problemas com ciclos térmicos [5].

## 3) Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (CaCAF)

As células a combustível de ácido fosfórico utilizam ácido fosfórico líquido (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como eletrólito contido em uma matriz de carbetto de silício (SiC), eletrodos de grafita com catalisadores de platina, hidrogênio quase puro como combustível, ar ou oxigênio como oxidante e trabalham em uma faixa de temperatura entre 180-210 °C [2,5].

A obtenção do hidrogênio é feita a partir de um reformador externo, o qual reforma o gás natural (predominantemente metano) em hidrogênio e CO<sub>2</sub>, visto que

diferente das CaCMP as CaCAF são mais tolerantes ao CO e S, devido à maior temperatura de operação, são capazes de funcionar com hidrogênio mais contaminado [5,8].

#### 4) Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (CaCCF)

A célula a combustível de carbonatos fundidos utiliza como eletrólito uma mistura de carbonatos alcalinos de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) fundidos, imobilizados em uma matriz de  $\text{LiO-AlO}_2$  [3]. Devido a temperatura de operação de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , altas taxas de reação são obtidas mesmo utilizando-se um catalisador comparativamente barato, o níquel. Os eletrodos também são a base de níquel [2,8]. Além disso, devido a temperatura de utilização, gases como metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás de carvão ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) podem ser usados como combustível (os gases são reformados dentro da célula), sem a necessidade de um reformador externo [2,5,8].

As CaCCF necessitam de  $\text{CO}_2$  para funcionar. O  $\text{CO}_2$  produzido no ânodo é consumido no cátodo, portanto, o sistema deve extrair  $\text{CO}_2$  do ânodo e recircular para o cátodo. Geralmente o fluxo de resíduos do ânodo alimenta um queimador, para que o excesso de combustível seja queimado. A mistura resultante de vapor e  $\text{CO}_2$  é misturada com o ar atmosférico e fornecido ao cátodo. O calor libertado na combustão pré-aquece o ar reagente, aumentando assim a eficiência e manutenção da temperatura [2,8].

#### 5) Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (CaCOS)

A célula a combustível de óxidos sólidos utiliza um óxido sólido cerâmico como eletrólito, geralmente a zircônia estabilizada com ítrio (ZEI), o qual é um condutor iônico de oxigênio. Necessitam de alta temperatura de operação, de  $700$  até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , para que os processos de condução iônica possam atuar. Nessas temperaturas, altas taxas de reação podem ser alcançadas sem o uso de caros catalisadores, além disso, essas células são tolerantes à hidrocarbonetos, CO e  $\text{CO}_2$ , os quais podem ser usados diretamente como combustível [2,5,8].

O material mais utilizado em uma CaCOS como ânodo é o cermeto de ZEI com níquel (ZEI-Ni) e como cátodo é usado a manganita de lantânio dopada com

estrôncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ). O mais utilizado como interconector é a cromita de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) [1,11].

As altas temperaturas de operação fornecem tanto desafios como vantagens. Os desafios incluem: dificuldades na associação, selagem e problemas com interconectores. A alta temperatura torna o desafio de atender os requisitos dos materiais como resistência mecânica, confiabilidade e expansão térmica mais desafiador. Entretanto, há vantagens como a de maior flexibilidade de combustíveis, alta eficiência e a capacidade de empregar a cogeração, utilizando os resíduos com alta qualidade de calor que é gerado. A eficiência de uma CaCOS em aplicações que combinam calor e energia (cogeração) pode chegar a 90% [2].

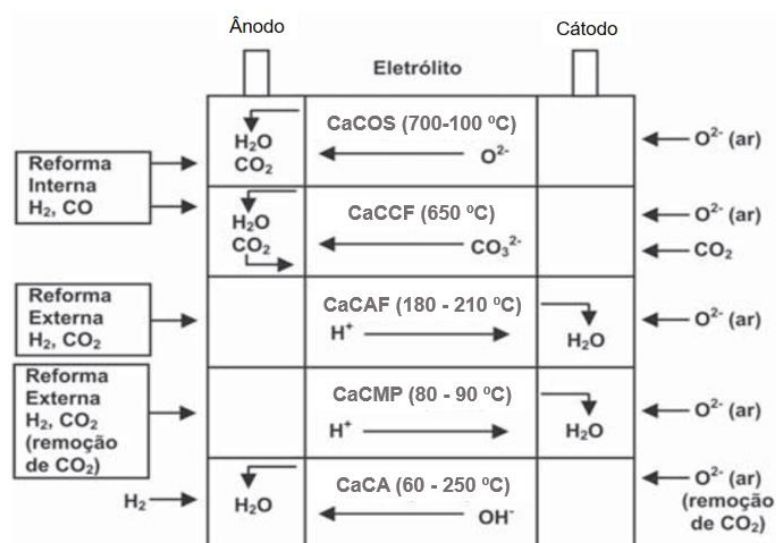
A capacidade de reforma interna de combustíveis de hidrocarbonetos e a maior tolerância a impurezas são vantagens significativas. A alta temperatura produz calor que pode ser reaproveitado, além de aumentar a eficiência e ajudar a reduzir a complexidade do sistema através da eliminação do reformador externo [5].

Esse tipo de célula a combustível resolve todos os problemas inerentes para a obtenção de energia a partir de uma célula a combustível, possuindo várias vantagens sobre os outros tipos de células a combustível, como o uso de materiais não preciosos, não possuem partes móveis (tornando-as silenciosas), são inteiramente sólidas (o que representa um ganho em resistência mecânica), e o uso de eletrólitos cerâmicos elimina problemas de corrosão e manutenção do eletrólito, visto que, não há presença de fluidos. No entanto, os materiais cerâmicos utilizados em sua produção são difíceis de serem obtidos, portanto são caros para produzir. O desenvolvimento de materiais de baixo custo e adequados a fabricação de estruturas cerâmicas são os principais desafios técnicos enfrentados nas CaCOS [1,2,8].

### 3.2.1 Resumo dos Diferentes Tipos de Células

Os produtos de reação são, normalmente, formados no ânodo nas células dos tipos CaCOS, CaCCF e CaCA, e no cátodo nas células dos tipos CaCAF e CaCMP. Essa diferença afeta em todo o projeto de construção da célula a combustível, incluindo bombas e trocadores de calor [12]. A Figura 2 traz um esquema do funcionamento dos principais tipos de células a combustível.

Figura 2 – Resumo do funcionamento dos diferentes tipos de célula a combustível

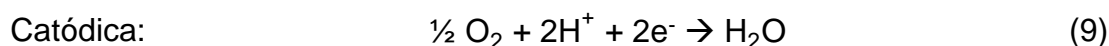
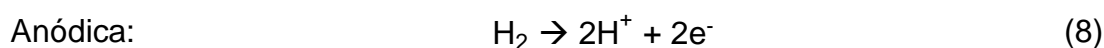


Fonte: Adaptado de [11].

Além de produzir energia elétrica e produtos de reação (por exemplo, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>), as reações na célula a combustível também produzem calor. Todas as células, de maneira geral, apresentam uma reação total igual a representada pela reação (7):

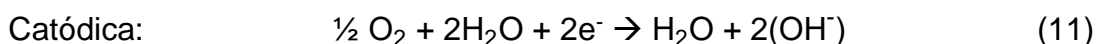
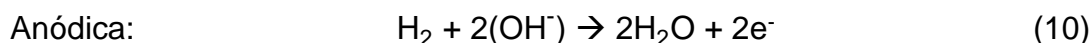


As reações anódicas e catódicas, por sua vez, mudam de célula para célula em função do portador de carga utilizado. Devido a CaCAF e a CaCMP utilizarem H<sup>+</sup> como portador de carga as reações anódicas e catódicas, representadas nas equações (8) e (9), são as mesmas para ambas as células [1,2].

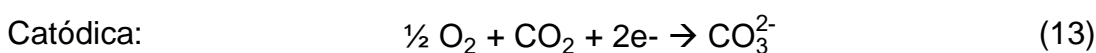
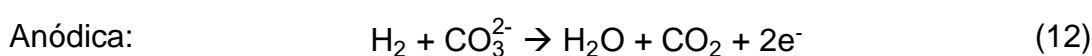


Nas células ácidas, aquelas que utilizam o H<sup>+</sup> como portador de carga, a condução se dá a partir do ânodo em direção ao cátodo, oferecendo a vantagem da água se formar no cátodo das células, assim, não há mistura entre a água e o combustível. Em contraste com as células ácidas, nas CaCA, o OH<sup>-</sup> é portador de carga, dessa forma, a condução iônica é de sentido contrário, ocasionando a mistura

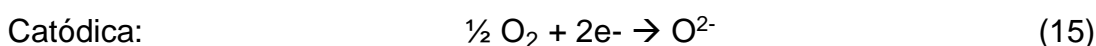
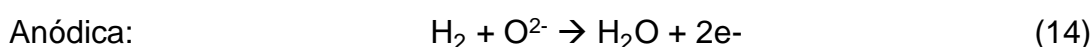
do combustível com a água [2]. As reações anódicas e catódica das CaCA estão representadas nas reações (10) e (11):



Nas CaCCF o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) atua como portador de carga [2], portanto as reações anódica (12) e catódica (13) são:



As reações anódicas e catódicas das CaCOS que utilizam eletrólitos condutores de íons oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) como portador de carga são as seguintes:



Existe ainda a possibilidade das CaCOS utilizarem eletrólitos condutores protônicos, nesse caso as reações anódicas e catódicas são as mesmas das CaCA e CaCMP.

A Tabela 1 mostra um resumo das principais características dos diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 1 – Principais características das cinco células a combustível mais estudadas atualmente: célula a combustível alcalina (CaCA); célula a combustível de membrana polimérica (CaCMP); célula a combustível de ácido fosfórico (CaCAF); célula a combustível de carbonatos fundidos (CaCCF) e célula a combustível de óxidos sólidos (CaCOS)

	CaCA	CaCMP	CaCAF	CaCCF	CaCOS
Eletrólito	KOH	Membrana polimérica condutora de prótons	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> líquido Imobilizado em matriz de SiC	Carbonatos fundidos imobilizados em LiAlO <sub>2</sub>	ZEI e perovisquitais
Temperatura de operação	60-220 °C	80-90 °C	180-210 °C	650 °C	700-1000 °C
Combustível	Hidrogênio puro ou Hidrazina	Hidrogênio de hidrocarbonetos ou metanol	Hidrogênio de hidrocarbonetos e álcoois	H <sub>2</sub> , CO, Gás natural, Propano	Gás natural ou propano
Portador de carga	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Reforma Externa de combustíveis carbonados	Sim	Sim	Sim	Não, para alguns combustíveis	Não, para alguns combustíveis
Reforma Interna	Não	Não	Não	Sim	Sim
Vantagens	Alta eficiência	Alta densidade de corrente e operação flexível	Maior desenvolvimento tecnológico	Tolerante a CO/CO <sub>2</sub> e eletrodos a base de Ni	Alta eficiência
Desvantagens	Sensível a CO <sub>2</sub> e necessita de gases puros	Custo da membrana e sensível a CO	Sensível a CO e alta susceptibilidade a corrosão	Reciclagem de CO <sub>2</sub> e difícil controle da interface trifásica	Alta exigência dos materiais
Aplicações	Espaçonaves e militares	Veículos	Unidades estacionárias e cogeração	Unidades estacionárias e cogeração	Unidades estacionárias e cogeração

Fonte: [1,2,3,5,8,10].

Em resumo, na prática não são utilizados gases puros como combustível nas células a combustível, normalmente são utilizados gás natural ou metanol; e, como agente oxidante, o ar atmosférico [3]. Porém, várias desvantagens decorrem disso (vide Tabela 1). É nesse cenário que se inserem as CaCOS, por um lado elas são um dos tipos de célula a combustível que oferece maior flexibilidade no uso de combustíveis, por outro, ainda há um longo caminho a se percorrer para abaixar sua temperatura de funcionamento.

### 3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (CaCOS)

A primeira CaCOS foi construída em 1899 por Nernst [5]. Nernst descobriu que, ao misturar óxidos metálicos, a condutividade aumentava quando comparada aos óxidos puros e que este resultado estava de acordo com o que se sabia na época para

eletrólitos líquidos, isto é, a condutividade de uma solução salina é maior o que a de água pura e sal comum puro [5].

Logo após, em 1905, Haber escreveu a primeira patente sobre células a combustível com um eletrólito sólido, utilizando vidro e/ou porcelana como eletrólitos - dependendo da temperatura de operação -, e platina e ouro como eletrodos; depois, em 1916, Baur e Treadwell escreveram uma patente sobre células a combustível com óxidos metálicos como eletrodos e cerâmicas sólidas como eletrólito [5]. Ainda, somente em 1935 Schottky sugeriu a utilização de zircônia estabilizada com ítrio (ZEI) para utilização como eletrólito; pouco depois, a primeira CaCOS, operando a 1000 °C, foi construída em 1937 por Baur e Preis [5]. Então, em 1943, Wagner explicou a existência das vacâncias na rede dos ânions de soluções sólidas de óxido e o mecanismo de condução previamente observado por Nernst [5,13].

Nos últimos anos, a célula a combustível de óxido sólido tem atraído muita atenção, devido a sua alta eficiência na conversão de energia dentre todas as células a combustível, principalmente quando em cogeração. Assim, as células a combustível de óxido sólido são consideradas uma das tecnologias mais promissoras para geração de energia para o futuro [13]. No entanto, o seu custo para produção e o tempo demandado para atingir as altas temperatura de operação para início de funcionamento, tornam-nas economicamente viáveis em apenas alguns setores específicos. Além disso, necessitam de materiais que suportem altas temperaturas de operação (de 600 até 1000 °C) [3,14]. Uma possível alternativa é o uso de células a combustível de óxido sólido com eletrólito condutor protônico, por apresentarem menores temperaturas de operação, diminuindo assim os problemas envolvidos com este parâmetro.

### 3.4 COMPONENTES DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Uma célula a combustível de óxido sólido é composta por um eletrólito sólido, dois eletrodos (ânodo e cátodo), interconectores e em alguns casos selantes. Cada componente deve possuir apropriada estabilidade (química, de fase, morfológica e dimensional) em atmosferas redutoras e/ou oxidantes, compatibilidade química com os outros componentes e apropriada condutividade. Os componentes para uma CaCOS também precisam apresentar próximos coeficientes de expansão térmica

para evitar trincas ou a separação/descamação dos componentes durante a fabricação ou operação. O eletrólito e o interconector devem ser densos para evitar a mistura dos gases, enquanto os eletrodos devem ser porosos para permitir o transporte dos gases até os pontos de reação [1,15].

### 1) Ânodo

O material mais comumente utilizado como ânodo é o cermeto ZEI-Ni. Para exercer a função de ânodo (eletrodo que faz a interface entre o combustível e o eletrólito) o material deve ser um condutor misto (iônico e eletrônico) na temperatura de operação, possuir alta atividade catalítica para oxidação do combustível, alta porosidade (de 20 a 40%) para permitir a permeabilidade do gás, formando, assim, a interface trifásica na qual poros, eletrodo e eletrólito estão em contato; ademais, ter compatibilidade química e térmica com os componentes da célula em que está em contato; ser estável em atmosferas altamente redutoras e ter apreciável resistência mecânica. O ânodo deve permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos da interface facilitando a conversão do combustível em corrente elétrica, transportar para o interconector os elétrons que são gerados no circuito externo e prover sítios para reações eletroquímicas da oxidação do gás combustível [1,11,15].

### 2) Cátodo

O material mais comumente utilizado com cátodo é a manganita de lantânio dopado com estrôncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ). Para ser utilizado como cátodo (componente que faz a interface entre o oxidante e o eletrólito), o material deve ser estável em atmosferas altamente oxidantes e possuir alta atividade catalítica para redução do oxidante. Além disso, assim como o ânodo, deve possuir alta condutividade mista na temperatura de operação, alta porosidade e compatibilidade tanto térmica quanto química com os componentes da célula em que está em contato [1,11].

### 3) Interconectores

Para se obter elevadas potências em uma célula a combustível de óxido sólido, é necessário um empilhamento de várias células unitárias. Nesse caso, a



conexão é realizada através do interconector, ou placa bipolar. O material mais comumente utilizado como interconector é a cromita de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ). Suas principais funções são fazer o contato elétrico entre as células unitárias de um empilhamento e distribuir o combustível para o ânodo, assim como, o oxidante para o cátodo impedindo o cruzamento dos gases. Isso requer uma alta condutividade eletrônica em atmosferas oxidante e redutoras; estabilidade em ambas atmosferas a altas temperaturas e alta densidade para manter os gases de combustível e de oxidante separados durante o funcionamento, ou seja, possuir excelente impermeabilidade. Além disso, deve possuir compatibilidade tanto química quanto térmica com os outros componentes da célula, boas propriedades mecânicas e não pode reagir com os outros componentes [1,11,13].

#### 4) Eletrólito Sólido

A principal propriedade de um eletrólito sólido é ser um isolante eletrônico, ou seja, possuir uma condutividade eletrônica desprezível, mas deve ter uma alta condutividade iônica na temperatura de operação da célula. Sendo um isolante eletrônico ele faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a fluir no circuito externo, a qual é balanceada pela corrente iônica dentro do eletrólito, por isso, deve ser impermeável aos gases combustível e oxidante. O eletrólito sólido deve, assim como os interconectores, ser denso para evitar a mistura dos gases combustível e oxidante, ser estável em ambas as atmosferas (redutoras e oxidantes), ainda, ser quimicamente inerte para os outros componentes da célula. Obviamente precisa, também, ser tanto quimicamente quanto termicamente compatível com os eletrodos [5,6,13].

Um eletrólito com alta tenacidade a fratura é o mais indicado. Um eletrólito tenaz é menos sensível à presença de falhas e fornece maior resistência à fratura para a célula a combustível durante a fabricação e operação. Fraturas no eletrólito permitem o contato entre o combustível e o oxidante, reduzindo a eficiência da célula ou até mesmo tornando-a inoperante [1].

Eletrólitos para células a combustível de óxido sólido podem ser divididos em dois tipos, devido às espécies portadoras de carga que fazem a condução. Aqueles que conduzem íons óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), chamados de condutores iônicos, e aqueles que conduzem prótons ( $\text{H}^+$ ), chamados de condutores protônico [1].

### 5) Eletrólito sólido condutor protônico

No início dos anos 80, Iwahara et al. [16] descobriu que o cerato de estrôncio ( $\text{CeSrO}_3$ ) dopado com elementos trivalentes apresentava alta condutividade protônica em atmosferas de hidrogênio em temperaturas intermediárias. Iwahara et al. [17] propôs a utilização do cerato de estrôncio dopado com itérbio ou escândio como eletrólito sólido em CaCOS. Entretanto, apesar desses óxidos apresentarem condutividade protônica não era o suficiente para aplicação em CaCOS.

Uma célula a combustível que utilize um eletrólito sólido condutor protônico, não só possui todas as vantagens, mencionadas anteriormente, de uma CaCOS com eletrólito condutor iônico, mas também a formação das moléculas de água será no lado do cátodo, uma vez que os prótons migram do eletrodo do hidrogênio (ânodo) em direção ao eletrodo do oxidante (cátodo), assim eliminando a necessidade da remoção de excesso de água do combustível. Além disso, oferece a possibilidade de redução na temperatura de operação, diminuindo custos de produção [17].

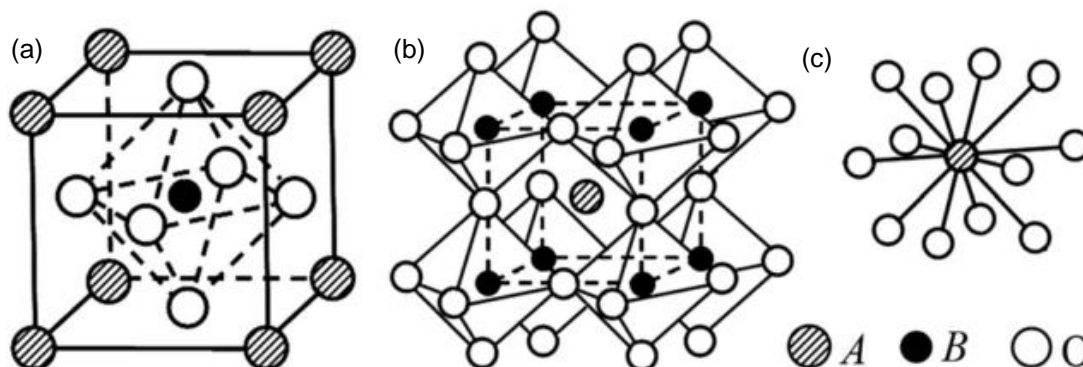
### 3.5 PEROVISQUITAS

O mineral perovisquita foi descoberto em 1839, nos Montes Urais, por Gustav Rose e nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Von Perovski [18]. Originalmente o nome perovisquita era utilizado para descrever o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), hoje em dia nomeia o grupo de óxidos com fórmula geral ( $\text{ABO}_3$ ). [18]. Inicialmente acreditou-se que a estrutura cristalina do  $\text{CaTiO}_3$  era cúbica, porém mais tarde foi descoberto que era, na verdade, romboédrica [19,20]. O nome perovisquita foi atribuído a uma família de compostos, os quais tem essa fórmula geral ou suas derivações. De maneira geral, pode-se assumir que perovisquitas são compostos iônicos em que o cátion A é, normalmente, grande e o B, normalmente, de tamanho médio [19-22].

Em um composto  $\text{ABO}_3$ , que possui a estrutura cúbica (considerada ideal), um íon A e três  $\text{O}^{2-}$  se combinam ( $\text{AO}_3$ ) para formar uma rede cúbica de face centrada com os íons  $\text{O}^{2-}$  localizados nos vértices (formando uma rede primitiva cúbica de A). Dessa forma, a neutralidade de carga é atingida ao se preencher os interstícios octaédricos com o cátion menor B. A Figura 3 (a) ilustra a célula unitária de um

composto  $ABO_3$ , é possível notar que os íons A e B estão separados pelos íons de oxigênio. Cada  $O^{2-}$  é coordenado por quatro A e dois B; cada A é coordenado por 12  $O^{2-}$  (Figura 3 (c)) e cada B possui coordenação octaédrica com 6  $O^{2-}$  [20,22,23].

Figura 3 – Posição dos íons em uma estrutura ideal da perovisquita. (a) representa a célula unitária cúbica com o cátion central B, (b) representa a rede tridimensional de octaedros e a célula cúbica com o cátion central A e (c) representa a coordenação dodecaédrica do cátion A.

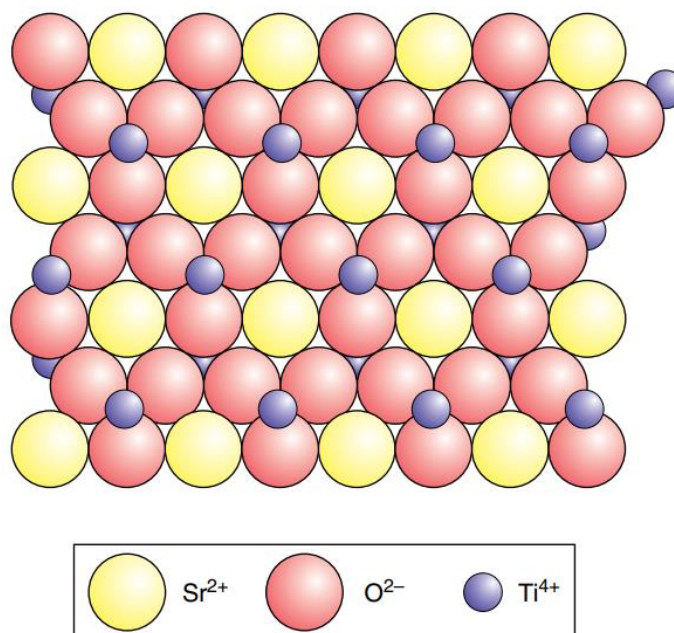


Fonte: Adaptado de [23].

A estrutura das perovisquitas ideais pode ser descrita em termos do empacotamento das camadas de  $AO_3$ , no qual os cátions B ocupam todos os octaedros  $BO_6$  resultantes. Quando as camadas de  $AO_3$  estão arranjadas em um empilhamento cúbico, os octaedros  $BO_6$  são ligados exclusivamente pelos vértices, dessa forma a estrutura pode, também, ser visualizada como uma rede tridimensional de octaedros  $BO_6$  compartilhando vértices (Figura 3 (b)) [23,24].

Para ilustrar, no caso do  $SrTiO_3$  sua estrutura, considerada ideal, pode ser imaginada como um empilhamento de camadas do plano (111) contendo íons  $Sr^{2+}$  e  $O^{2-}$  que estão perpendiculares a diagonal do cubo da célula unitária [111]. O balanço de cargas necessário para manter a neutralidade de carga na estrutura é alcançado a partir da distribuição de íons  $Ti^{4+}$  nos interstícios octaédricos disponíveis, ligando-se somente a íons  $O^{2-}$ . A formação dessa camada, assim como o posicionamento dos íons  $O^{2-}$ , está exemplificado na Figura 4. É possível notar que cada  $Sr^{2+}$  está rodeado por 6 íons  $O^{2-}$  e que os ânions separam os cátions uns dos outros [19].

Figura 4 – Uma camada  $\text{SrO}_3$  de plano (111) do  $\text{SrTiO}_3$ . Os íons  $\text{Ti}^{4+}$ , acima e abaixo da camada de  $\text{SrO}_3$ , ocupam interstícios octaédricos ligando-se a 6 íons  $\text{O}^{2-}$ .



Fonte: Adaptado de [19].

### 3.6 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE MATERIAIS CERÂMICOS

Durante a primeira metade do século XX, as cerâmicas começaram a ser utilizadas na indústria eletrônica, a qual tirou vantagem da sua estabilidade quando exposta a condições extremas, tanto de clima, quanto de temperatura e sua alta resistividade elétrica. Entretanto, era evidente a ampla faixa de propriedades que as cerâmicas podiam ter nessa área [25].

A condutividade elétrica em cerâmicas pode ocorrer tanto pelo movimento de portadores eletrônicos (elétrons) como de portadores iônicos (cátions e ânions). A faixa de condutividade eletrônica que os materiais cerâmicos podem possuir varia em 25 ordens de grandeza, dos sólidos conhecidos mais isolantes para os mais condutores (supercondutores). A condutividade elétrica devido ao movimento de espécies iônicas, isto é, condutividade iônica, é proporcional à difusividade e cobre uma faixa similar de valores [22].

### 3.6.1 Condutividade Iônica

Os íons presentes em materiais cristalinos como as cerâmicas são um tipo de portador de carga e podem contribuir para a condução elétrica. Para um íon se movimentar através da rede cristalina sob a ação da força de arraste, ele deve possuir energia térmica suficiente para vencer uma barreira de energia que é a posição intermediária entre duas posições de rede [20]. A mobilidade de um íon é definida como a velocidade por unidade de força de arraste, e a força de arraste pode ser um gradiente de potencial químico, elétrico, de energia interfacial, entre outros. Visto que a mobilidade dos portadores eletrônicos é maior do que a dos portadores iônicos, somente quando a concentração de defeitos iônicos é suficientemente alta, a corrente iônica atinge valores significativos, podendo o material se tornar um condutor exclusivamente iônico [22].

A condução iônica depende da presença de vacâncias pelas quais os íons podem se movimentar. Na ausência de uma força de arraste, vibrações térmicas fazem os íons e vacâncias trocarem de lugar sem uma direção preferencial. Alguns fatores podem contribuir na mobilidade iônica como baixa carga, tamanho pequeno e geometria da rede [25]. A concentração de defeitos intrínsecos aumenta com a temperatura, porém, em muitos casos a energia de formação de defeitos intrínsecos é muito alta e a concentração resultante muito baixa [22]. Entretanto, vacâncias podem ser extrinsecamente introduzidas em um cristal pela adição de impurezas (dopagem). Sob essas circunstâncias, e dependendo do nível de dopagem e da temperatura, a concentração de defeitos extrínsecos pode ser ordens de grandeza maior do que a de defeitos intrínsecos e independentes da temperatura [25].

A introdução de vacâncias ocorre pela dopagem do material com cátions de valências diferentes. Vacâncias se formam para preservar a neutralidade elétrica na estrutura do material. Além disso, vacâncias formam um caminho preferencial (de menor energia) pelo qual os íons, normalmente oxigênio, irão se movimentar pela estrutura. Em temperaturas suficientemente elevadas, o ânion  $O^{2-}$  move-se para o sítio vacante adjacente deixando vacante o sítio no qual se encontrava. A reação de formação (utilizando-se a notação proposta em [26] por Kröger-Vink) de uma vacância na rede do oxigênio em um óxido, pode ser expressa pela reação (16) [22].



O acréscimo na condutividade, devido a dopagem, ocorre até um limite máximo de defeitos, no qual acima desse valor, se dá início à interação e aniquilação dos defeitos, os quais deixam de contribuir na mobilidade dos portadores de carga, diminuindo a condutividade [20,25].

A condutividade iônica de materiais policristalinos também depende das características da microestrutura. A condutividade do grão normalmente independe do tamanho no grão, entretanto os contornos de grãos costumam ser mais resistivos à passagem dos íons e sua área varia em função do tamanho médio dos grãos. A maior resistividade dos contornos de grão pode estar atrelada ao nível de impurezas nas regiões de contorno, e o efeito das cargas espaciais [27].

### 3.6.2 Condutividade Protônica

Como mencionado anteriormente, no início da década de 80 Iwahara et al. [16] comprovou que o  $\text{SrCeO}_3$ , com estrutura do tipo perovisquita cúbica ( $\text{ABO}_3$ ), ao ser dopado com cátions trivalentes apresentava condução protônica. E, em 1988, demonstrou que o cerato de bário ( $\text{BaCeO}_3$ ) dopado com cátions trivalentes mostrava maiores níveis de condutividade protônica do que o  $\text{SrCeO}_3$  em atmosferas de vapor de água ou hidrogênio [28]. Nowick et al. [29] reportou a condução protônica em óxidos com estrutura do tipo perovisquita complexa  $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_6$  e  $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_9$ , nas quais os íons A sempre possuem carga +2. Nos óxidos com estrutura  $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_6$ , os íons  $\text{B}'$  e  $\text{B}''$  possuem, respectivamente, carga +3 e +5. E, nos óxidos  $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_9$ , os íons  $\text{B}'$  e  $\text{B}''$  possuem carga de +2 e +5 nesta. Como exemplo, o  $\text{Ba}_3(\text{CaNb}_2)\text{O}_9$  exibe condutividade protônica tão alta quanto os  $\text{BaCeO}_3$ .

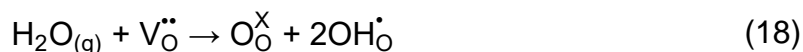
Esses óxidos são eletrólitos sólidos únicos no que diz respeito ao fato deles não possuírem constituintes que liberem prótons. Os óxidos, segundo o mecanismo mais comum, recebem/adsorvem prótons em atmosferas de vapor de água ou moléculas de hidrogênio como resultado de um equilíbrio com os defeitos na rede do óxido. Portanto, a dopagem com cátions de menor valência é indispensável para o aparecimento da condução protônica. A dopagem cria defeitos de carga negativa e, para manter a neutralidade de cargas da estrutura, os defeitos são compensados ou

pela formação de vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) ou buracos eletrônicos ( $h^{\bullet}$ ), os quais têm papel importante na formação dos prótons [29-31]. Supondo-se que a condução protônica nesses óxidos de estrutura do tipo perovisquita ocorre em uma atmosfera rica de hidrogênio, esses hidrogênios podem ser incorporados na estrutura do óxido ( $H_i^{\bullet}$ ) mantendo o equilíbrio eletrônico. Nesse caso, a condução pode ser descrita em 3 etapas [29]:

- 1) Entrada de hidrogênio na rede do óxido a partir da reação (em notação de Kröger-Vink) com o vapor de água pela troca com vacâncias de oxigênio (também é possível a troca com  $2h^{\bullet}$ ), de acordo com a reação (17):



- 2) Associação do hidrogênio com oxigênio da rede formando um íon  $\text{OH}^{\bullet}$  ( $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ ), ao invés de prótons intersticiais ( $H_i^{\bullet}$ ), e preenchimento de uma vacância com o íon  $\text{OH}^{\bullet}$ , dessa forma a reação (17) pode ser reescrita da seguinte maneira:

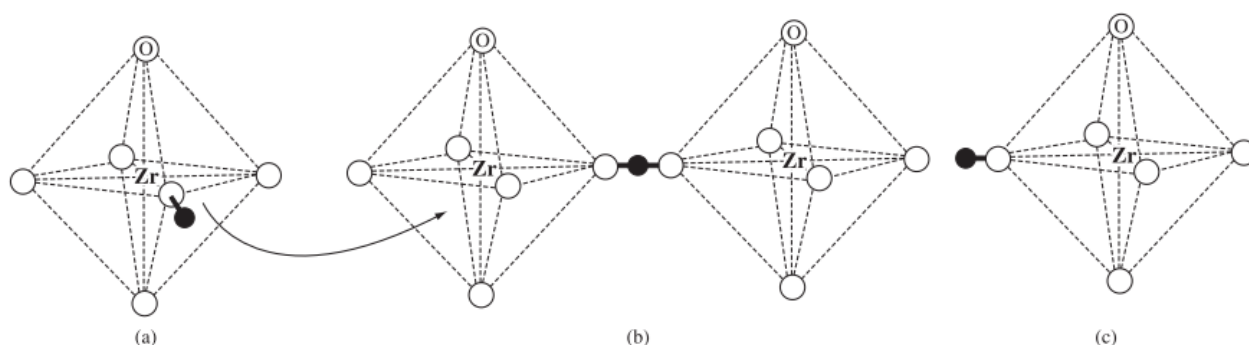


- 3) Prótons migram por saltos de um íon  $\text{O}^{2-}$  para outro vizinho mais próximo na rede, segundo o mecanismo de Grotthuss.

De acordo com a equação (18), dois prótons são incorporados junto com um íon oxigênio, assegurando a neutralidade de carga total, formando os ânions  $\text{OH}^{\bullet}$ , que estão nas posições do oxigênio, esses oxigênios possuem fracas ligações com os prótons, permitindo os saltos entre íons vizinhos [32].

O mecanismo de Grotthuss está representado esquematicamente na Figura 5. De uma forma simplificada, nesse mecanismo os prótons são transportados/difundidos de um íon  $\text{O}^{2-}$  para outro adjacente pela reorganização das ligações entre os oxigênios e hidrogênio. Durante o salto do próton a ligação O-H de um sítio é mantida enquanto simultaneamente a ligação O-H com o íon oxigênio adjacente é formada (Figura 5 (b)). Assim, a transferência é realizada primeiramente pela formação de uma ligação seguida pelo rompimento de outra, e uma forte interação entre o próton e os outros dois oxigênios adjacentes evitam a necessidade de energia extra para quebrar a ligação O-H [18].

Figura 5 – Representação do mecanismo de condução protônica no BaZrO<sub>3</sub>, (a) próton ligado a um oxigênio, (b) transferência do próton de um oxigênio para outro adjacente de outro octaedro (c) rompimento da ligação com o primeiro octaedro



Fonte: Adaptado de [18].

No entanto, quando o próton é arrastado por algum íon ou molécula que contém prótons ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.), em difusão no interior do sólido, o mecanismo é chamado de mecanismo veicular. Esse mecanismo é mais comum de se encontrar em líquidos. Nos sólidos o mecanismo veicular é normalmente restrito a materiais com estruturas abertas que permitam a passagem dos grandes íons ou moléculas [33]. Entretanto a maioria dos condutores protônicos, em que o mecanismo de transporte é o veicular, possui baixa estabilidade química e não resiste às intensas atmosferas redutoras e oxidantes na faixa de temperatura de 600-800°C [34].

Algumas variáveis que influenciam a condutividade protônica é a concentração de dopantes, temperatura, pressões parciais de água e oxigênio. Essas variáveis estão diretamente relacionadas à concentração de portadores de cargas (vacâncias de oxigênio, prótons, buracos eletrônicos) e, por exemplo, em altas temperaturas e sob atmosferas oxidantes os três portadores podem coexistir [18]. A condutividade protônica tem picos quando a concentração de dopantes é intermediária e maximizada quando os dopantes escolhidos possuem tamanho similar aos átomos da estrutura [3]. Além disso, óxidos dopados possuem apreciável condução protônica em atmosferas úmidas entre 5°C e pouco mais de 600°C. Em maiores temperaturas a condução protônica normalmente atinge um máximo e começa a decair, visto que a concentração de defeitos protônicos começa a diminuir ou as condutividades eletrônica ou iônica aumentam demais [33].



### 3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NO ESTADO SÓLIDO

A espectroscopia de impedância no estado sólido (EI) é um método eletroquímico de caracterização elétrica de materiais e suas interfaces envolvendo a dinâmica de cargas fixas ou móveis presentes no grão ou regiões interfaciais (ex.: contorno de grão) de amostras, de qualquer material sólido [35]. Esse método tem sido amplamente utilizado na pesquisa, principalmente no estudo de células a combustível, pois, os estudos envolvem uma medida elétrica relativamente simples que pode fornecer informações detalhadas sobre um sistema, como propriedades de transporte de massa, taxa de reações químicas, propriedades dielétricas e informações sobre defeitos, microestrutura, influência composicional, etc [36].

Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie na condutividade do sistema pode ser estudado por EI. Os parâmetros derivados do espectro de EI pertencem geralmente a duas categorias: aqueles inerentes ao material (grão), como condutividade, constante dielétrica, mobilidade dos portadores de carga, concentrações de equilíbrio de espécies; e os referentes à interface (contorno de grão), como taxas de adsorção-reação, capacitância desta região de interface e coeficientes de difusão de espécies neutras no eletrodo [35].

Amostras cerâmicas normalmente são policristalinas, ou seja, consistem em grãos separados por um contorno de grão relativamente fino. Entretanto, o grão e o contorno de grão têm diferentes respostas elétricas, tornando possível a separação das diferentes influências na condutividade total da amostra. Dessa forma, a EI é utilizada para separar os efeitos da condutividade do grão e do contorno de grão de cerâmicas policristalinas, uma vez que os contornos de grão frequentemente formam um semicírculo adicional nos gráficos resultantes [37,38].

Na técnica de EI, uma tensão alternada senoidal é aplicada em uma amostra de material entre dois eletrodos, e mede-se a resposta (defasagem e amplitude) da corrente dependente do tempo. As medidas elétricas podem ser realizadas dentro de uma ampla faixa de frequências, resultando na construção de um espectro de impedância [35,36]. Durante as medições, pode-se utilizar vácuo, atmosferas neutras (argônio) ou oxidante (ar úmido). Além disso, assume-se que as propriedades do sistema eletrodo-amostra não variam com o tempo [35]. A razão entre a voltagem dependente do tempo e a corrente dependente do tempo resulta na impedância [39].

### 3.7.1 Impedância

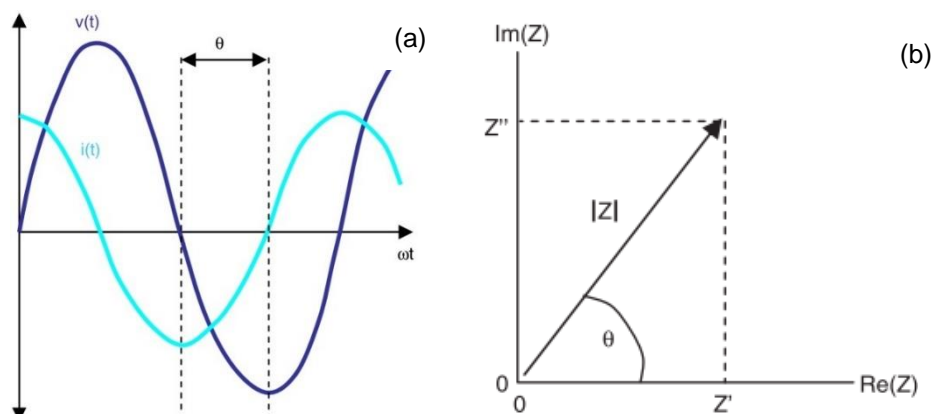
O conceito de impedância elétrica foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside, por volta de 1880, sendo posteriormente desenvolvido em termos de diagrama de vetores em notação complexa por A. E. Kennelly e especialmente por C. P. Steinmetz [35]. A impedância é um conceito mais geral que a resistência, pois descreve não apenas a relação entre as amplitudes dos sinais de tensão e corrente, mas também a diferença de fase entre esses sinais [39].

Em circuitos de corrente alternada, a impedância ( $Z^*$ ) possui dois componentes, resistência ôhmica e reatância, e é normalmente representada na notação de números complexos como:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (19)$$

Onde  $Z'$  é a resistência ôhmica (parte real) e  $Z''$  é a reatância (parte imaginária) [40]. A impedância pode ser representada como um vetor no plano complexo, tendo magnitude  $|Z|$  e sendo rotacionada no sentido anti-horário a partir do eixo real pela diferença de fase  $\Theta$  (entre a tensão e corrente), como mostrado na Figura 6 (b) [39].

Figura 6 – (a) Gráfico da aplicação de voltagem e da resposta da corrente para um capacitor e (b) Representação vetorial da impedância complexa

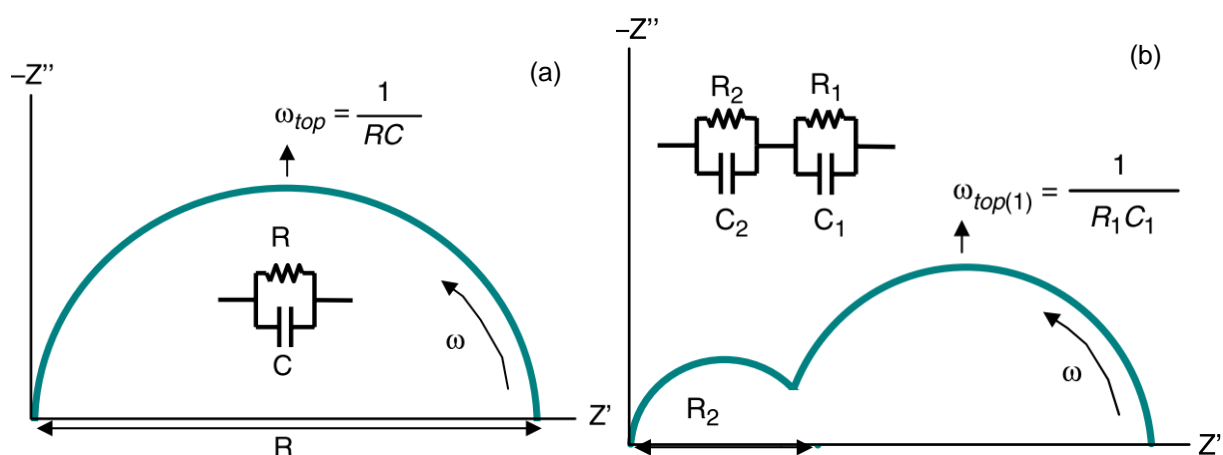


Fonte: Adaptado de [39].

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância. A impedância pode ser medida sob uma ampla faixa de frequência, formando, assim, o espectro de impedância no plano complexo, no qual cada ponto representa uma frequência [35]. A maioria das

eletrocerâmicas exibe maiores efeitos capacitivos do que indutores, resultando numa queda da impedância complexa abaixo do eixo real. Por essa razão, a maioria dos espectros de impedância são plotados como função da impedância imaginária negativa versus a impedância real (gráfico de Nyquist). O espectro de impedância de um resistor e capacitor em paralelo é um arco semicircular, no qual a frequência aumenta da direita para a esquerda. O diâmetro do arco (ao longo do eixo real) corresponde à resistência e a frequência angular no topo do arco ( $\omega_{top}$ ) é o inverso da constante de tempo para o circuito [39]. A Figura 7 (a) representa esse espectro de impedância e suas características.

Figura 7 – (a) Gráfico de Nyquist de um resistor e capacitor em paralelo e (b) Esquema de um espectro de impedância com arco duplo



Fonte: Adaptado de [39].

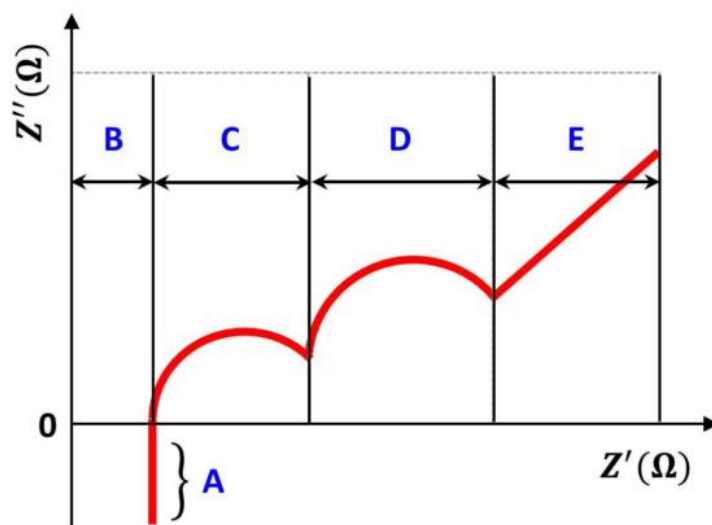
Realizar medidas sobre uma ampla faixa de frequências é útil, pois permite a separação de respostas de processos com diferentes tempos de relaxamento. Por exemplo, a condução no contorno de grão pode ter uma constante de tempo diferente da condução no interior do grão, portanto, essas respostas aparecem em diferentes frequências [39].

Considerando-se uma cerâmica policristalina com condutividade relativamente alta no interior do grão e baixa condutividade no contorno de grão não só essas regiões apresentam tempos de relaxação bem definidos, mas também com ao menos duas ordens de magnitude de diferença entre si. O espectro de impedância, na representação de Nyquist, possivelmente apresentará dois semicírculos bem definidos, um associado às propriedades do grão e outro associado ao contorno de grão, desde que a faixa de frequência utilizada seja suficientemente ampla. Para

separar o grão do contorno de grão, normalmente, utiliza-se as capacitâncias calculadas para cada uma das contribuições. No caso do grão a capacitância varia de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  F, do contorno de grão de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  F e o eletrodo de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  F [35,41]. Um esquema desse espectro de impedância está representado na Figura 7 (b) no qual cada arco pode ser aproximadamente modelado através de um circuito equivalente de Baurle (dois circuitos RC em paralelo em série entre si). A parte resistiva desse circuito corresponde a parte real ( $Z'$ ) e a parte capacitiva a parte imaginária ( $Z''$ ) [39].

Na Figura 8 é apresentado outro exemplo do diagrama de Nyquist, o qual representa um espectro de impedância para uma CaCOS, levando em consideração não apenas as respostas do eletrólito cerâmico (semicírculos) como também as repostas do eletrólito e interconexões metálicas. A linha (A) abaixo do eixo real representa a reatância indutiva causada pela geometria da amostra e interconectores metálicos; a região B representa uma resistência ôhmica devido aos coletores de corrente e ao movimento dos íons do eletrólito; a região C, ou primeiro semicírculo, está associada à interface entre o eletrólito sólido e o ânodo; a região D, ou segundo semicírculo, ocorre devido à capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga nos eletrodos; a região E representa os processos com longa constante de tempo associados com a difusão de espécies ativas dentro do eletrólito [42].

Figura 8 – Representação teórica de um diagrama de Nyquist para uma CaCOS



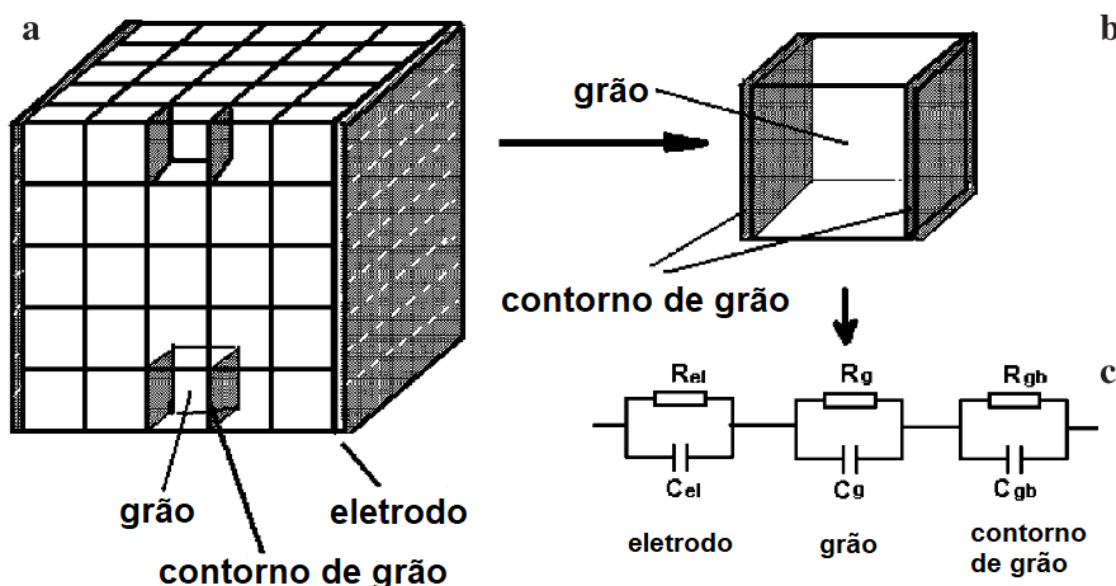
Fonte: Adaptado de [42].

### 3.7.2 Modelo de Camada de Tijolos

A fim de analisar e interpretar o espectro de impedância de eletrocerâmicas microcristalinas, é necessário aplicar um modelo criado por Beekmans e Heyne [43], ao qual foi atribuído o nome modelo de camadas de tijolos por Burgraaf et al. [38]. Esse modelo é baseado no trabalho de Baurle [37], que desenvolveu um circuito equivalente para representar cerâmicas condutoras com contornos de grãos resistivos.

Esse modelo considera os grãos como sendo cúbicos, regulares e condutores separados por um contorno de grão relativamente fino e uniforme. O contorno de grão consiste em uma camada homogênea e não há condução paralelamente ao longo da direção do contorno de grão [40]. A Figura 9 (a) representa o modelo de camada de tijolos. É possível simplificar ainda mais o modelo mesclando os grãos e os contornos de grão, representado na Figura 9 (b). O circuito equivalente mais utilizado (Baurle) está representado na Figura 9 (c).

Figura 9 – Representação esquemática (a) do modelo de camadas de tijolos, (b) da simplificação do modelo, sem a representação do eletrodo, e (c) do circuito equivalente



Fonte: Adaptado de [40].

Geralmente a condutividade macroscópica ( $\sigma_{cg}^{mac}$ ) do contorno de grão pode ser calculada, pela equação (20), a partir do gráfico da espectroscopia de impedância (obtem-se a resistência do contorno de grão  $R_{cg}$ ) e das dimensões da amostra (comprimento  $L$  e área da seção transversal  $A$ ) [38]. Seguindo-se as considerações

do modelo de camadas de tijolos, é possível obter uma estimativa da ordem de grandeza da condutividade microscópica ( $\sigma_{cg}^{mic}$ ) do contorno de grão, equação (21):

$$\sigma_{cg}^{mac} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (20)$$

$$\sigma_{cg}^{mic} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{\delta_{cg}}{d_g} \frac{L}{A} \quad (21)$$

na qual  $d_g$  e  $\delta_{cg}$  são o tamanho de grão e espessura do contorno de grão, respectivamente [44].

A condutividade pode ser calculada usando os valores de resistência, capacitância e permissividade a partir da equação (22) [44]:

$$\sigma_{cg}^{mic} = \frac{\epsilon_{cg} \epsilon_0}{R_{cg} C_{cg}} \quad (22)$$

na qual  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_{cg}$ ,  $R_{cg}$  e  $C_{cg}$  são a permissividade, a resistência e a capacitância do contorno de grão, respectivamente. Assumindo-se que a permissividade do contorno de grão é igual à do grão, a permissividade pode ser calculada pela equação (23) a partir dos dados de impedância (capacitância) e geometria da amostra [44],

$$\epsilon_g = \frac{C_g L}{\epsilon_0 A} \quad (23)$$

dessa forma a equação (24) torna-se:

$$\sigma_{cg}^{mic} = \frac{C_{cg}}{R_{cg} C_{cg}} \frac{L}{A} \quad (24)$$

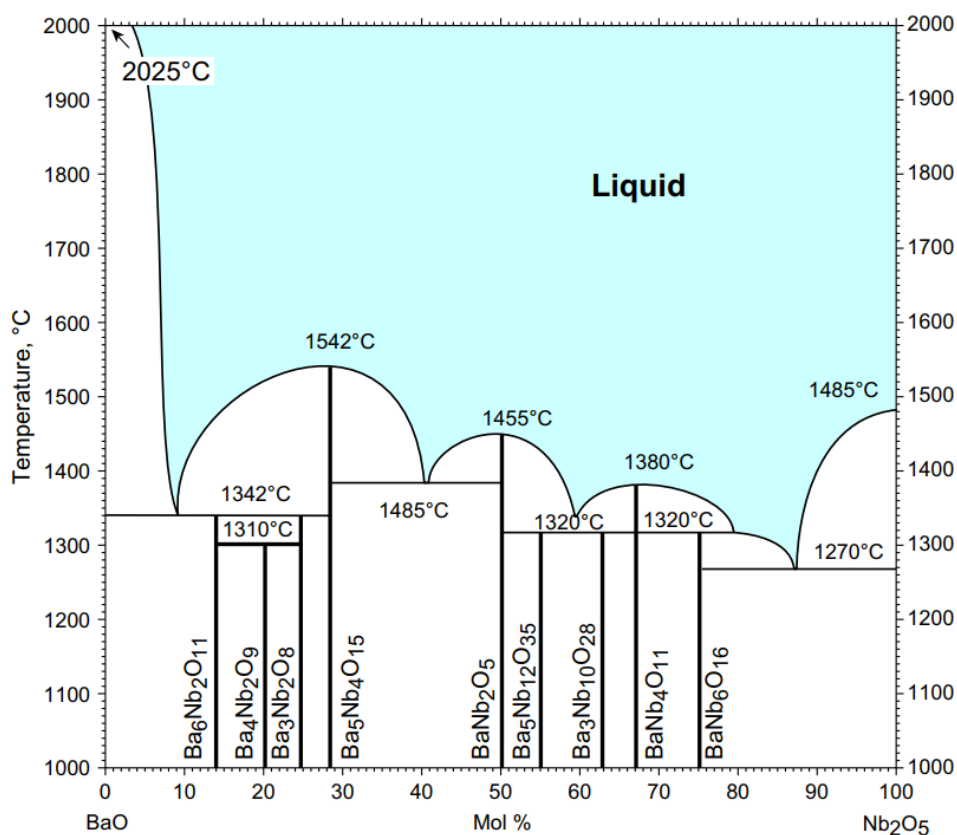
Entender como está procedendo a condução elétrica nos contornos de grão é importante pois é ele quem normalmente define as propriedades finais da cerâmica, uma vez que na maioria dos casos o contorno é a fase mais resistiva [40].

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 O SISTEMA BaO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A primeira tentativa de estudar as relações de equilíbrio de fase no sistema BaO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentado na Figura 10, foi na década de 60 [45].

Figura 10 – Diagrama de fases binário do sistema BaO – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Fonte: Adaptado de [46].

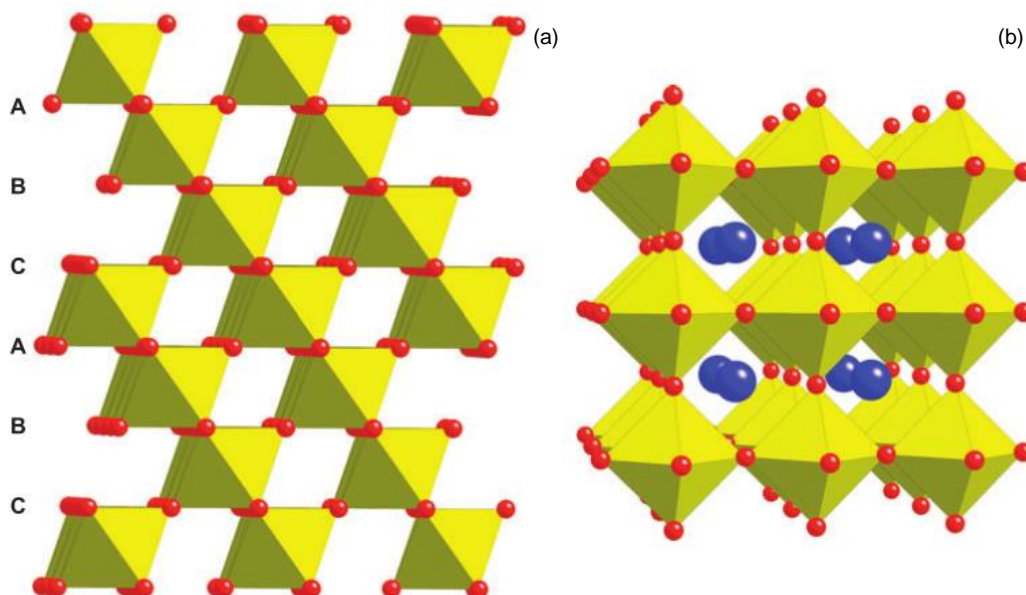
Esse sistema se assemelha ao formado pelos óxidos SrO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As estruturas de vários compostos são isomórficas, entretanto, BaO forma o dobro de compostos (16 compostos ao todo) [46]. A estrutura cristalina do sistema caracteriza-se por diferentes combinações de unidades octaédricas de NbO<sub>6</sub>, exceto o composto Ba<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, que adota uma estrutura semelhante a palmierita [47]. Dentre os nove compostos indicados, seis possuem fusão incongruente, porém, somente o Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> recebeu atenção comercial [46].

Sua estrutura é hexagonal e faz parte de um grupo de perovisquitas hexagonais com deficiência nos átomos que ocupam a posição B ( $A_nB_{(n-1)}O_3$ ). Além disso, o composto  $Ba_5Nb_4O_{15}$  é isoestrutural ao  $Ba_5Ta_4O_{15}$  e sua célula unitária é composta por cinco camadas de  $BaO_3$  [48].

#### 4.1.1 Perovisquitas Hexagonais do Tipo $A_nB_{(n-1)}O_3$

A estrutura ideal da perovisquita, como mencionado anteriormente, pode ser descrita em termos do empacotamento das camadas de  $AO_3$ , no qual todos os octaedros compartilham somente vértices, como representado na Figura 11. Nesse caso, os cátions A e B ocupam sua distância de equilíbrio com o oxigênio sem induzir rotações nos octaedros, resultando, assim, em um empilhamento cúbico (ABCABC...). Contudo, em muitas perovisquitas os comprimentos de ligações A–O e B–O são geometricamente incompatíveis e estruturas com menor simetria são formadas, possuindo simetria romboédrica e hexagonal [24].

Figura 11 – Estrutura da perovisquita ideal  $ABO_3$ . (a) Vista ao longo do plano (110) para destacar o empilhamento cúbico das camadas  $AO_3$  e compartilhamento resultante de vértices dos octaedros  $BO_6$  (cátions A foram omitidos). (b) Vista com destaque para o compartilhamento de vértices dos octaedros



Fonte: Adaptado de [24].

As hexagonais da série  $A_nB_{(n-1)}O_3$ , exibem uma estrutura também caracterizada pelo empilhamento de camadas de  $AO_3$  mas diferem do empilhamento

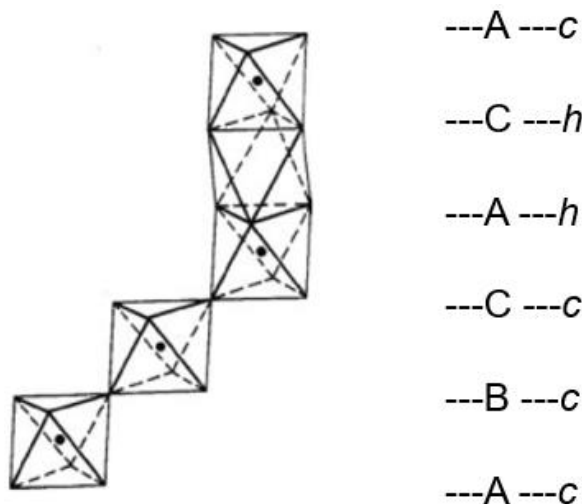


cúbico ideal pela introdução de um empilhamento hexagonal (ABAB...). Logo, o nome “perovisquita hexagonal” não só é utilizado para descrever as perovisquitas com sequência de empilhamento exclusivamente hexagonal, mas também para descrever aquelas com sequência mista de empilhamento cúbico-hexagonal [19,48].

Quando o empilhamento entre as camadas é hexagonal todos os octaedros  $\text{BO}_6$  compartilham somente faces, formando cadeias paralelas ao eixo c. A introdução do empilhamento hexagonal a um sistema contendo cátions B altamente carregados produz uma desestabilização da estrutura pela redução da energia de Madelung, como uma consequência das repulsões entre esses cátions nos octaedros que compartilham faces [49-51]. Portanto, a estabilidade de uma perovisquita hexagonal é fortemente dependente do mecanismo de compensação da repulsão eletrostática entre os cátions [24]. Em sistemas com cátions B altamente carregados o empacotamento hexagonal pode ser estabilizado pela formação de vacâncias nos sítios octaédricos [24,50].

Vacâncias de cátions são facilmente encontradas nos materiais em geral e usualmente estão ordenadas nos octaedros que compartilham faces. No entanto, uma característica das perovisquitas hexagonais é a habilidade de acomodar uma significativa quantidade dessas vacâncias de sítios octaédricos, em contraste com as perovisquitas cúbicas que são desestabilizadas pela presença dessas vacâncias [24]. Muitas perovisquitas hexagonais com deficiência nos cátions B são conhecidas, e as vacâncias das posições octaedrais nesses compostos estão ordenadas entre camadas com empilhamento hexagonal (h-h) nas quais os octaedros compartilham faces [20]. Por exemplo, o  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  e  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  adotam uma sequência de 5 camadas (*ccchh* ou *cchhc*) na qual os sítios octaédricos entre as camadas h-h é deficiente (Figura 12) [20].

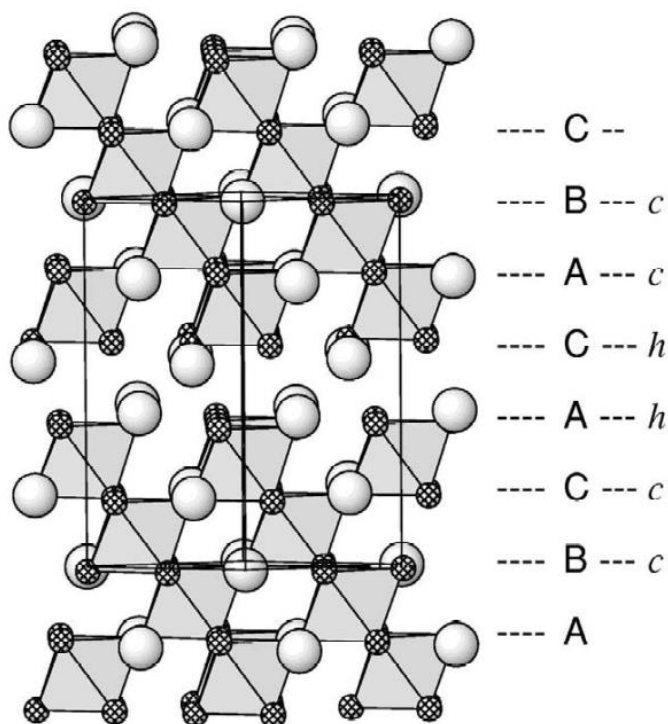
Figura 12 – Projeção esquemática da estrutura do  $Ba_5Nb_4O_{15}$ , linhas horizontais representam o empilhamento *ccchh* dos planos  $BaO_3$



Fonte: Adaptado de [20].

O  $Ba_5Nb_4O_{15}$  é um membro da série  $A_nB_{(n-1)}O_3$  com  $n=5$ , na qual infinitos blocos, com espessura de 4 octaedros  $BO_6$ , se estendem paralelos ao plano (111). Esse arranjo é derivado da perovisquita a partir do ordenamento de uma camada de vacâncias de cátions B entre os sucessivos blocos e pela mudança de empilhamento –de cúbico para hexagonal– das duas camadas de  $BaO_3$  ao redor da camada com posições octaédricas não preenchidas. Assim são formadas as interfaces entre os blocos, resultando em uma estrutura de 5 camadas com sequência de empilhamento *cchhc* (Figura 13). A estrutura consiste, então, em uma cadeia de 3 octaedros ( $NbO_6$ ) compartilhando faces, sendo o do meio vazio, ligada pelo vértice a um par de octaedros que compartilham vértice [50,52]. A formação dessa camada não-preenchida é auxiliada pela repulsão eletrostática entre os íons  $Nb^{5+}$  [51]. Pode-se, então, assumir que essa estrutura só ocorre quando os cátions B possuem alta valência e que o balanço não favorável de cargas dos oxigênios nas camadas com empilhamento cúbico, junto com as altas forças repulsivas entre os cátions B de alta valência, resulta na criação de uma camada de vacâncias nos sítios octaedrais [52].

Figura 13 – A estrutura do  $Ba_5Nb_4O_{15}$  vista ao longo da direção [110]. Esferas grandes representas os átomos de Ba, as menores os de oxigênio. Camada de octaedros deficientes está localizada ao meio da figura ( $Z=1/2$ )



Fonte: Adaptado de [47].

Em compostos como  $Ba_5Nb_4O_{15}$ , com cátions altamente carregados, há uma maior tendência de distorção dos octaedros [51]. As esferas de coordenação dos íons Ba e Nb nas bordas da camada deficiente são significativamente mais distorcidas que as que estão dentro dos blocos. Porém, a camada não preenchida ajuda a aliviar tensões compressivas residuais originadas pelos átomos de Ba e tensões de tração originadas pelos átomos de Nb [47]. Além disso, minimiza a repulsão eletrostática entre os cátions de alta valência, auxiliando na estabilização da estrutura [53].

#### 4.1.2 O Composto $Ba_5Nb_4O_{15}$ (BNO)

Um dos primeiros estudos [54] considerou o composto  $Ba_5Nb_4O_{15}$  como candidato para aplicações em supercondutores, devido a sua estrutura em camadas derivada da perovisquita. Nessa pesquisa foi descoberto que o composto não apresenta nenhuma transição de fase entre 80 e 300 K. Também foi identificado que, com o aumento de vacâncias de oxigênio, a resistividade elétrica, assim como, a energia de ativação diminuíram. Ademais, Sreemoolanadhan et al. [55] verificou a sua capacidade em aplicações como ressonador dielétrico com alta permissividade, para

aplicações em tecnologia de comunicação sem fio por micro-ondas e em comunicações via satélite; Sreemoolanadhan et al. [56] melhorou essas propriedades através da dopagem com estrôncio ( $\text{Ba}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ). Massa et al. [57] constatou a existência de propriedades semicondutoras e óticas; assim como, Srivastava et al. [58] a de propriedades luminescentes nesse composto. Ainda mais, Miseki et al. [59] reportou atividades fotocatalíticas, tornando o composto um possível fotocatalisador em células fotoeletroquímicas, utilizadas na obtenção de hidrogênio a partir da dissociação da molécula de água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ .

Outra pesquisa [60] avaliou a condutividade elétrica na faixa de temperatura de 300-800 °C, revelando condutividade mista protônica e eletrônica em atmosferas úmidas, de tal forma que a condutividade eletrônica origina-se da perda de oxigênio e consequente ionização das vacâncias de oxigênio (tornando-se fontes de elétrons), enquanto que a condutividade protônica surge a partir da reação de moléculas de água com vacâncias de oxigênio. Foi apontado que a condutividade protônica do composto aumentava linearmente com o aumento da pressão de vapor, assim como para outros compostos. A condutividade protônica obtida para o  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , a 800°C e atmosfera úmida de hidrogênio, foi de  $1,1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , duas ordens de grandeza menor que a obtida para o  $\text{BaCeO}_3$ , entretanto sua estabilidade nessas condições é maior.

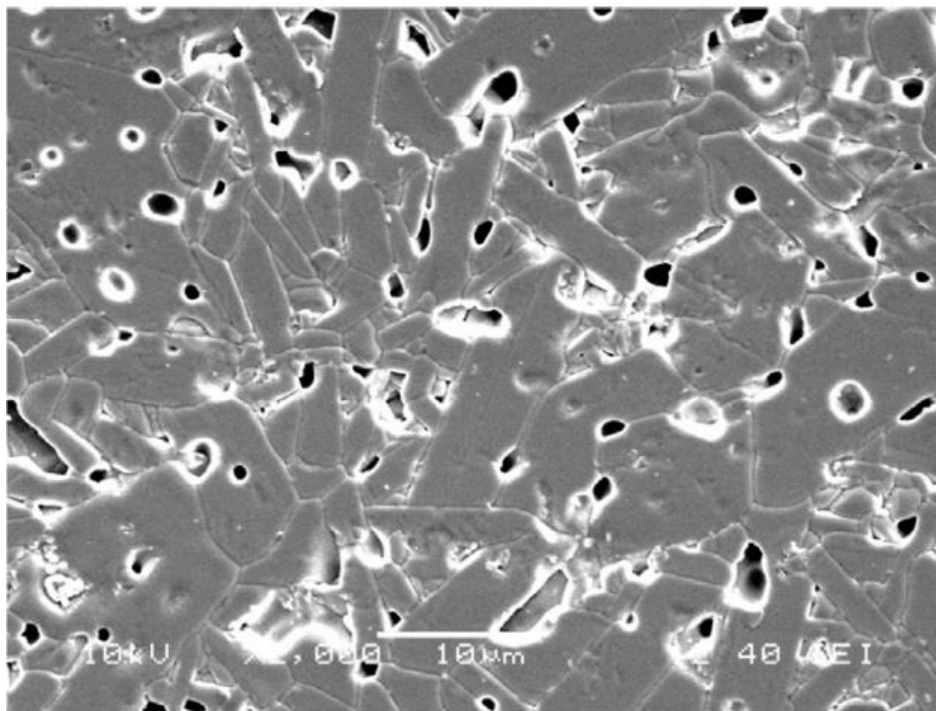
É possível aumentar a condutividade protônica do  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  aumentando-se o número de vacâncias de oxigênio na rede através da dopagem com elementos de menor valência. A tendência é que a condutividade aumente e a energia de ativação ( $E_a$ ) diminua. Para o  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , a  $E_a$  calculada é de 0,62 eV [60]. Entretanto, a  $E_a$  para condução protônica é altamente dependente do tipo de estrutura e pode chegar a valores até 2 eV [61].

O primeiro método de síntese [48], e ainda utilizado para esse composto, é a reação no estado sólido pela mistura de óxidos, entretanto, outros métodos foram estudados para a obtenção do composto, a saber: processo hidrotermal [58], cristalização de etóxidos [62] e método Pechini [63,64].

Tsao et al. [65] estudou a sinterização do  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , e concluiu que a densidade máxima atingida para o composto é de 93% na temperatura de 1250 °C, o que pode ser um fator limitante para algumas aplicações. A Figura 14 mostra a

micrografia típica do composto após sinterização em 1250°C obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura [65].

Figura 14 – Micrografia do BNO sinterizado em 1250 °C polida e atacada termicamente em 1200°C para revelar os contornos de grão



Fonte: Adaptado de [65].

Aditivos para sinterização, como  $B_2O_3$  [66] e  $BaWO_4$  [67], podem ser utilizados para aumentar a densificação.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 SÍNTESE DOS PÓS DE BNO

Neste trabalho, a rota de processamento utilizada para se obter a fase  $Ba_5Nb_4O_{15}$  foi a mistura de óxidos. Os precursores utilizados foram:  $Ba(NO_3)_2$  (Aldrich, pureza > 99%) e  $Nb_2O_5$  (Aldrich, pureza > 99,99%).

A mistura de óxidos foi seguida de calcinação, prensagem e sinterização. A mistura ocorreu em um moinho do tipo periquito durante 1 hora, em um meio de álcool isopropílico, utilizando bolas de zircônia como meio de moagem. Após a mistura, a secagem foi realizada com fluxo de ar quente até a completa evaporação do solvente. Na sequência o pó foi macerado e passado em malha de nylon 80 mesh. O pó, então, foi transferido para um cadinho de alumina, e seguindo o encontrado na literatura [68,69], foi calcinado em mufla, numa temperatura de 1000°C, durante 4 horas. Após a calcinação, o pó foi conformado por prensagem e sinterizado.

Essa rota também foi utilizada para a formação das fases dopadas com  $TiO_2$  (Aldrich, pureza > 99,5%), formando a fase  $Ba_5Nb_{4-x}Ti_xO_{15-\delta}$  (BNTiO), e com  $ZrO_2$  (Aldrich, pureza > 99), formando a fase  $Ba_5Nb_{4-x}Zr_xO_{15-\delta}$  (BNZO). As porcentagens de dopante dos respectivos óxidos foram de 0,3%, 0,5%, 1,0% e 2,5% em mol.

### 5.2 CONFORMAÇÃO DOS ELETRÓLITOS

Após a síntese, os pós calcinados foram separados em alíquotas de aproximadamente 0,3 gramas e compactados em matriz com diâmetro interno de 6,4 mm utilizando-se prensagem uniaxial. Com isso, foram obtidas pastilhas cilíndricas com espessura próxima a 2 mm. Para a prensagem, foi utilizado uma máquina universal AG-I 300KN (Shimadzu), aplicando-se uma tensão nominal de 300 MPa.

#### 5.2.1 Sinterização das Amostras

Após a prensagem, as amostras foram posicionadas em uma placa de platina, e levadas a um forno elétrico, Linderberg/Blue M, para sinterização. Duas temperaturas de sinterização foram estudadas 1250 °C e 1450 °C. Em ambas as

temperaturas, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min até a temperatura de sinterização, na qual as amostras permaneceram durante 4 horas e após o patamar de sinterização foram resfriadas ao forno até a temperatura ambiente. Após a sinterização, foram feitas as caracterizações das amostras.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras já sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de densidade aparente e porosidade aparente e a determinação das propriedades elétricas foi obtida utilizando Espectroscopia de Impedância (EI).

#### 5.3.1 Difração de Raios X

A identificação das fases presentes nos pós calcinados e nas amostras sinterizadas foi realizada pela técnica de difração de raios X.

Para a análise das amostras sinterizadas, estas foram maceradas finamente com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, para acompanhar possíveis mudanças estruturais devido aos tratamentos térmicos.

Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Ultima IV (Rigaku), utilizando a radiação com o comprimento de onda do cobre ( $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$ ), em um intervalo de variação angular de  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$

Nas amostras que apresentaram melhores propriedades elétricas foi feito o refinamento pelo método Rietveld. Para isso, as difrações de raios X foram feitas utilizando um *step scan* de  $0,02^\circ$  com tempo de 5 segundos, e o refinamento feito utilizando o programa FullProff Suite.

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar as microestruturas das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (Tescan), utilizando feixe de elétrons secundários e retroespalhados. Para a análise, as amostras sinterizadas foram embutidas em resina, lixadas com lixas d'água de 400, 600 e 1000 mesh, polidas com pasta de diamante de 1µm e, após desembutimento, foram atacadas termicamente em temperatura de 1200 °C e 1400 (50 °C abaixo da temperatura que foram sinterizadas), durante 10 min com taxa de 15 °C/min para aquecimento e resfriamento ao forno, utilizando o forno box Lindberg Blue M. Todas as amostras foram recobertas com uma fina película de ouro utilizando um equipamento Shimadzu IC-50 com a finalidade de evitar efeitos de carregamento nas amostras.

### 5.3.3 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

A densidade aparente e porosidade aparente das amostras sinterizadas foram medidas utilizando a técnica de imersão baseado no princípio de Arquimedes. Para os cálculos, foram efetuadas medidas de peso úmido, peso seco e peso imerso. Foi medido o peso seco ( $P_s$ ) após as amostras permanecerem durante 24 horas em estufa em 110°C. Em seguida, as amostras foram submersas em água destilada durante 24 horas. Utilizando-se um aparato específico para esse tipo de pesagem, foram medidos o peso imerso ( $P_i$ ) e o peso úmido ( $P_u$ ) das amostras, assim como a temperatura em que a água se encontrava no momento das medições. Os cálculos da porosidade aparente ( $P_A$ ) e densidade aparente ( $D_A$ ), utilizando-se a densidade da água ( $\rho$ ) medida em temperatura ambiente, foram feitos de acordo com as equações (25) e (26), respectivamente:

$$P_A = \left( \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (25)$$

$$D_A = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (26)$$



Os valores de densidade aparente também foram apresentados como percentual da densidade teórica ( $D_T$ ), isto é, densidade relativa. E os valores da  $P_T$  foram obtidos pela diferença entre 100% e  $D_T$ .

#### 5.3.4 Espectroscopia de Impedância no Estado Sólido

Para a obtenção dos dados das propriedades elétricas foram utilizadas as amostras mais densas, as quais foram preparadas previamente para a análise. Para isso, as amostras foram lixadas até as suas faces se tornarem paralelas, pintadas com tinta condutora de platina e aquecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1100 °C em um forno EDG F1800 para a fixação do eletrodo.

Os dados de impedância foram coletados a cada 50°C, em uma faixa de temperaturas variando de 300 até 700 °C. Para cada ponto coletado, foi variada a frequência de 0,1Hz – 1MHz. Os dados foram obtidos em uma atmosfera de ar sintético umidificado com H<sub>2</sub>O e ar sintético seco. O equipamento utilizado para aquisição desses dados foi o potenciostato marca Autolab PGSTAT30.

Os dados foram analisados com auxílio do software ZVIEW 3.0, e utilizando um modelo de circuito elétrico equivalente – o qual será detalhado posteriormente –, foram obtidos os valores de resistência (R) e dos componentes capacitivos CPE-T (Q) e CPE-P (n), para o grão e contorno de grão. A utilização do CPE nos cálculos se faz necessária devido o material não se comportar como um capacitor ideal apresentando desvios nos seus semicírculos. Utilizando um paquímetro, foram medidas as dimensões da amostra, espessura (L) e o diâmetro ( $\emptyset$ ), utilizadas para cálculo da área A. Esses dados foram necessários para o cálculo da capacitância (C) pela equação (27), da condutividade ( $\sigma$ ) pela equação (28) e da impedância (Z) real e imaginária pela equação (29) para cada amostra.

$$C = R^{\frac{(1-n)}{n}} \times Q^{\frac{1}{n}} \quad (27)$$

$$\sigma = \frac{L}{(R.A)} \quad (28)$$

$$Z(\Omega.cm) = \frac{Z(\Omega).A}{L} \quad (29)$$

$$\sigma T = \sigma_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (30)$$

Ainda, utilizando-se a condutividade obtida, foi montado os diagramas de Arrhenius. Para isso foi calculado o  $\ln(\sigma \times T)$  – eixo y do diagrama – e o inverso da temperatura na qual foi extraída a condutividade  $1000/T$  – eixo x. E, a partir da linearização dos pontos, foi obtida a energia de ativação ( $E_a$ ) a partir da inclinação da reta, a qual segue a equação (30) de Arrhenius, sendo k a constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ ).

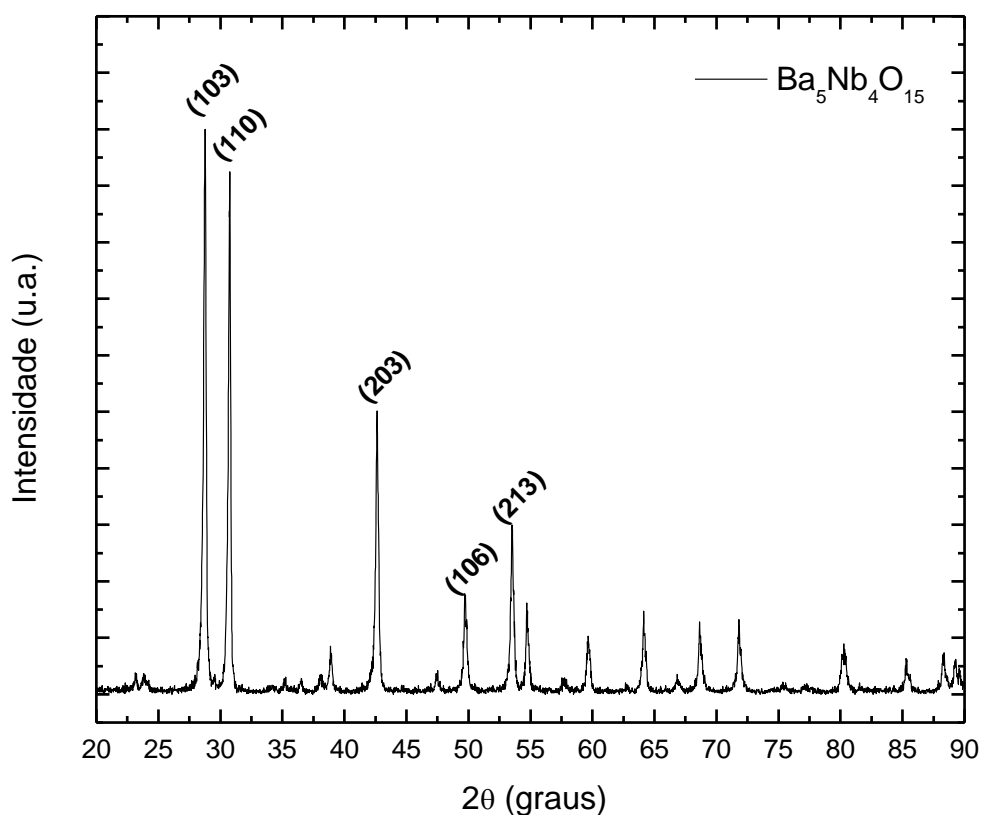
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SINTETIZADO

Após a síntese, todos os pós apresentaram coloração (tons de branco) semelhantes. Para a confirmação da obtenção da fase em cada composição, os pós foram caracterizados por difração de raios X; além disso, para identificar a morfologia das partículas, foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 15 mostra o difratograma do pó de  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  (BNO) após a calcinação em 1000 °C por 4 horas. Os picos mais intensos apresentados pela amostra estão próximo à 29°, 31°, 43°, 50° e 53° referentes aos planos (103), (110), (203), (106) e (213), respectivamente [65,70,71]. Tanto o pico mais intenso, (103), quanto os menos intensos estão de acordo com a ficha padrão de difração número 14-0028 do JCPDS, o que indica a formação da fase BNO.

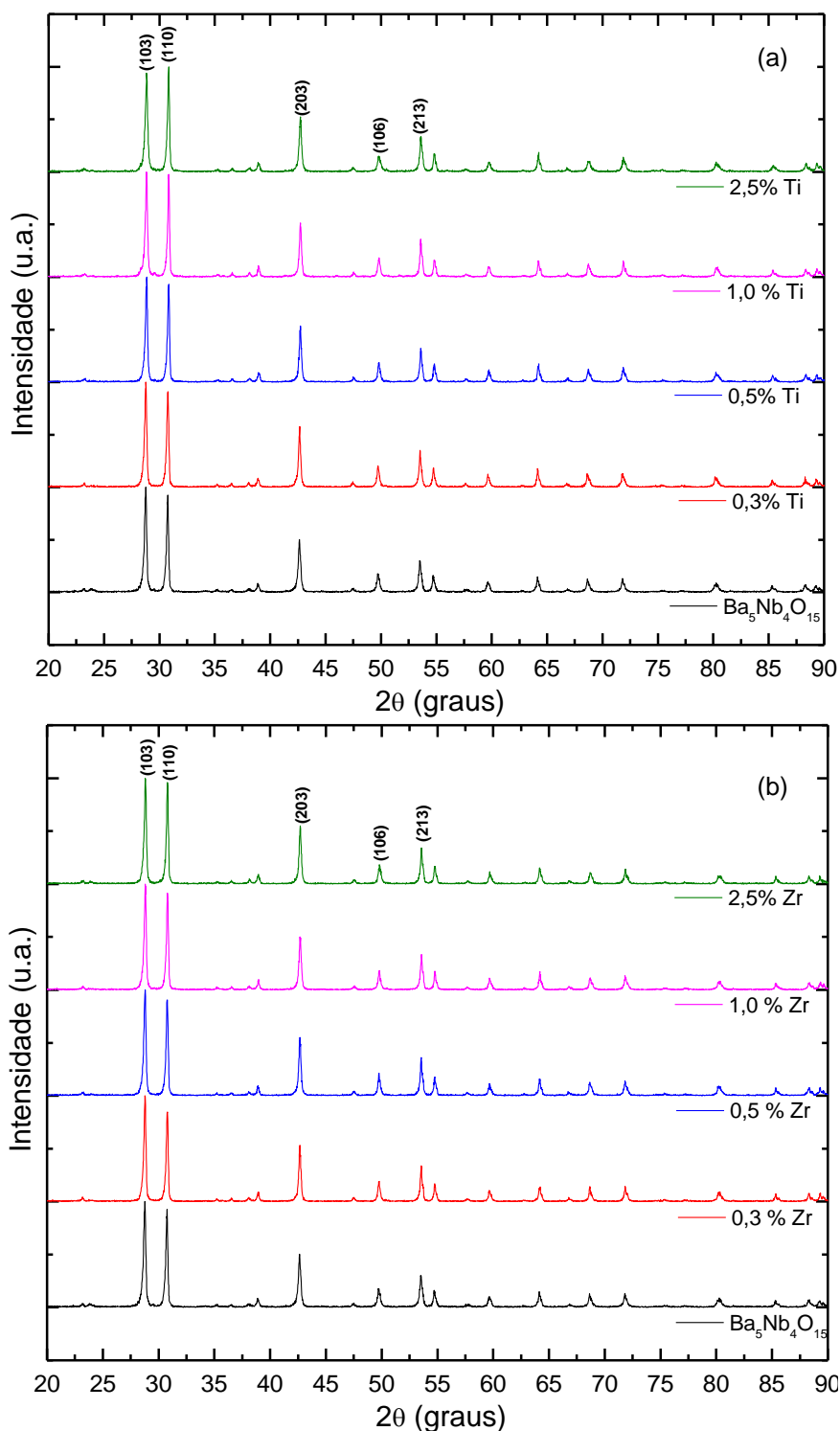
Figura 15 – Difratograma normalizado do pó de BNO calcinado à 1000 °C por 4 horas



Fonte: O autor.

Os difratogramas dos pós calcinados e dopados com diferentes quantidades de Ti (Figura 16a) e de Zr (Figura 16b) mostram que houve a formação da fase BNO, uma vez que os principais picos dessa fase estão presentes em todas as concentrações de dopantes ( $x = 0,3\%$ ,  $0,5\%$ ,  $1\%$  e  $2,5\%$ ).

Figura 16 – Difratogramas normalizados das amostras calcinadas e dopadas com (a) Ti e (b) Zr

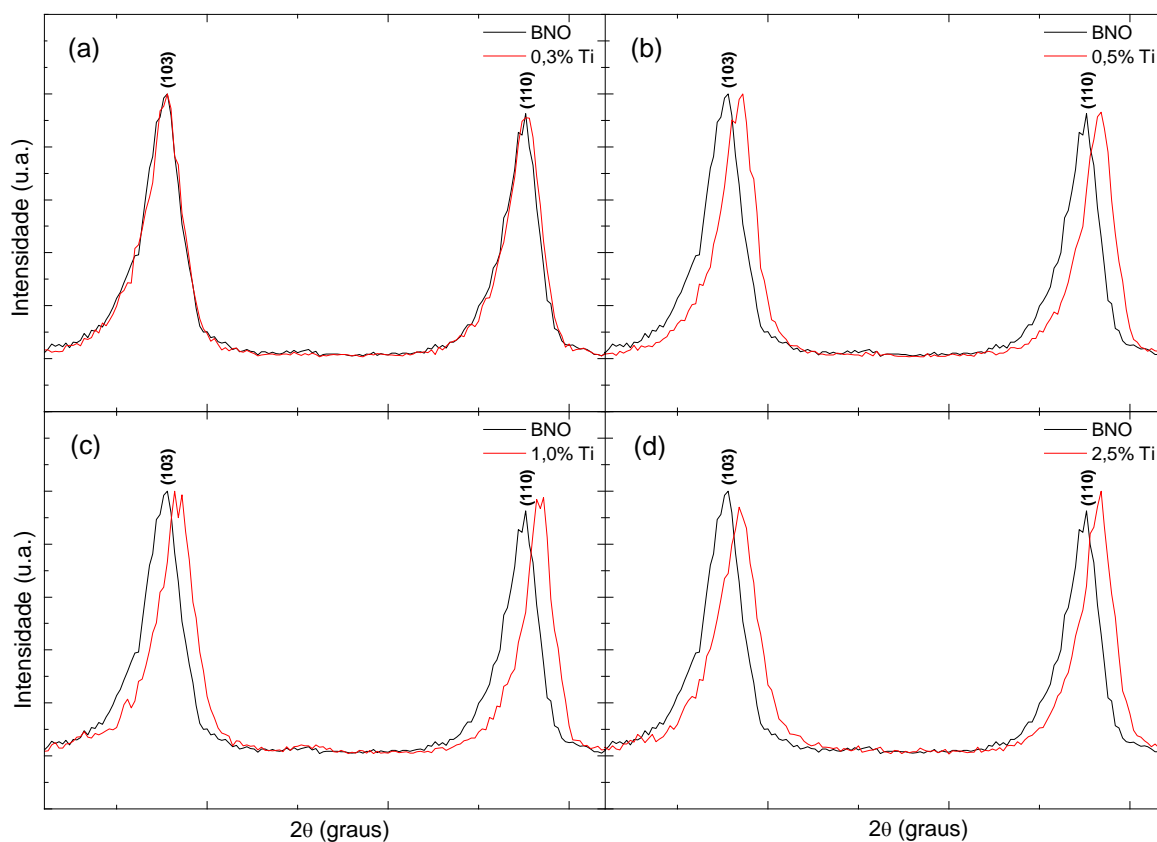


Fonte: O autor.

Nenhum pico anômalo foi identificado, independente da porcentagem e do tipo de dopante adicionado, o que indica que todos os precursores reagiram para formar a fase BNO e que não houve formação de segunda fase durante a calcinação.

A Figura 17 apresenta a comparação entre os dois principais picos, a saber: (103), (110), dos espectros das amostras dopadas com Ti. O espectro do pó com adição de 0,3% mol de Ti (Figura 17a) não apresentou grande diferença em relação ao espectro do pó sem adição de dopante. Já os espectros dos pós com 0,5% (Figura 17b), 1,0% (Figura 17c) e 2,5% (Figura 17d) de Ti apresentaram um leve deslocamento para a direita em relação ao espectro do pó sem dopante; isso pode ser um indicativo de que o Ti entrou em solução sólida na fase  $Ba_5Nb_4O_{15}$ . Vale ressaltar que a amostra com 2,5% de Ti apresentou uma queda na intensidade de seus picos de difração e o pico mais intenso é o (110) e não o (103) como ocorre em todas as outras.

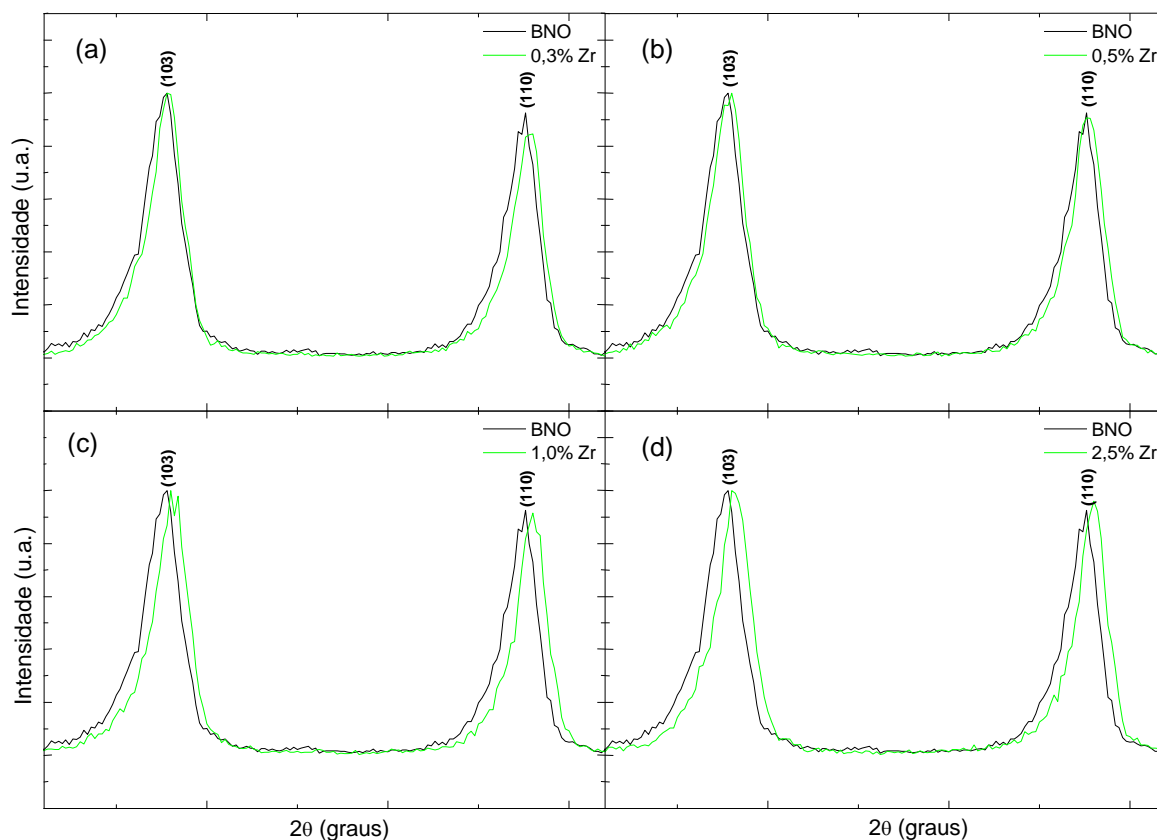
Figura 17 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras dopadas com (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Ti



Fonte: O autor.

A Figura 18 apresenta a comparação entre os dois principais picos dos espectros das amostras dopadas com Zr. Não foram observados picos anômalos e as amostras com adição de 1% e 2,5% de Zr (Figura 18 (c) e (d), respectivamente) apresentaram um leve deslocamento para a direita, indicando novamente que o dopante provavelmente está em solução sólida na fase BNO.

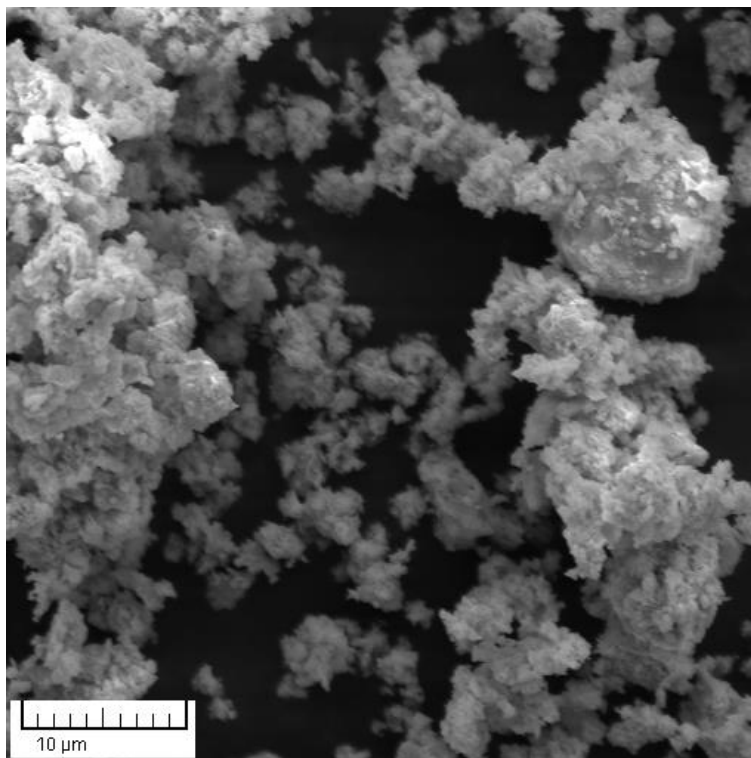
Figura 18 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras dopadas e calcinadas com (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Zr



Fonte: O autor.

A micrografia do pó de BNO calcinado a 1000 °C é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - Micrografia das partículas do pó de BNO após a calcinação em 1000 °C



Fonte: O autor.

Pela micrografia observa-se que as partículas são finas e se encontram aglomeradas, com distribuição pouco homogênea do tamanho dos aglomerados, o que pode atrapalhar a compactação durante a conformação.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

### 6.2.1 Densidade Aparente e Porosidade Aparente

Os resultados de densidade aparente ( $D_A$ ), porcentagem da densidade teórica ( $D_T$ ), porosidade aparente ( $P_A$ ) e porosidade total ( $P_T$ ) das amostras sinterizadas, tanto em 1250 °C quanto em 1450 °C, são apresentados na Tabela 2. Em todas as medidas foi feita a média entre 3 amostras. Os valores de densidade teórica, utilizados para o cálculo das porcentagens da densidade teórica, foram: 6,296 g/cm<sup>3</sup> para as fases puras (BNO), 6,232 g/cm<sup>3</sup> para a fase dopada com titânio (BNTiO) e de 6,285 g/cm<sup>3</sup> para a fase dopada com zircônio (BNZO); esses valores foram obtidos a partir do refinamento das células.

Tabela 2 – Densidade aparente ( $D_A$ ), % densidade teórica ( $D_T$ ), porosidade aparente ( $P_A$ ) e porosidade total ( $P_T$ ), com seus respectivos desvios-padrões, das amostras de BNO dopadas com Ti (0,3 % e 0,5 %) e Zr (0,3; 0,5; 1,0 e 2,5%) sinterizadas em 1250 °C e 1450 °C

Amostra	Sinterização	$D_A$ (g/cm <sup>3</sup> )	$D_T$ (%)	$P_A$ (%)	$P_T$ (%)
<b>BNO</b>	1250 °C	5,55 ± 0,07	88,37 ± 0,01	3,29 ± 1,46	11,63
	1450 °C	4,96 ± 0,05	78,94 ± 0,01	6,44 ± 0,90	21,06
<b>BNT0 0,3%</b>	1250 °C	4,87 ± 0,05	77,55 ± 0,01	2,64 ± 0,53	27,70
	1450 °C	4,54 ± 0,09	72,30 ± 0,01	11,00 ± 1,84	22,45
<b>BNT0 0,5%</b>	1250 °C	5,01 ± 0,19	79,88 ± 0,03	2,91 ± 2,58	20,12
	1450 °C	4,50 ± 0,07	71,64 ± 0,01	10,62 ± 1,28	28,36
<b>BNT0 1,0%</b>	1250 °C	2,50 ± 0,02	39,77 ± 0,00	20,87 ± 0,59	60,23
	1450 °C	2,39 ± 0,08	37,99 ± 0,01	10,04 ± 1,05	62,01
<b>BNT0 2,5%</b>	1250 °C	2,67 ± 0,01	42,55 ± 0,00	15,03 ± 0,60	57,45
	1450 °C	2,58 ± 0,05	41,04 ± 0,01	8,48 ± 0,16	58,96
<b>BNZO 0,3%</b>	1250 °C	5,27 ± 0,08	83,04 ± 0,01	3,12 ± 1,21	22,25
	1450 °C	4,94 ± 0,01	77,75 ± 0,00	4,89 ± 0,38	22,25
<b>BNZO 0,5%</b>	1250 °C	5,32 ± 0,04	83,78 ± 0,01	1,75 ± 0,83	16,22
	1450 °C	4,88 ± 0,08	76,78 ± 0,01	3,92 ± 1,42	23,22
<b>BNZO 1,0%</b>	1250 °C	5,65 ± 0,05	89,00 ± 0,01	2,37 ± 1,35	11,00
	1450 °C	4,90 ± 0,08	77,10 ± 0,01	0,72 ± 0,24	22,90
<b>BNZO 2,5%</b>	1250 °C	4,21 ± 0,06	66,30 ± 0,01	31,83 ± 0,28	33,70
	1450 °C	5,90 ± 0,08	92,99 ± 0,01	1,40 ± 0,18	7,01

Fonte: O autor.

A partir dos dados da densidade é possível concluir para as amostras de BNO que o aumento da temperatura de sinterização teve um efeito negativo na densificação. Isso está de acordo com o que foi relatado nos trabalhos [65,72]. Segundo esses trabalhos, a densificação máxima, para a fase pura, ocorre em 1250 °C e varia entre 93% a 94% da densidade teórica. Neste trabalho, entretanto, a porcentagem obtida foi de 88,37 % ± 0,01. Essa diferença pode ser explicada pelo menor tempo de sinterização e de calcinação, maiores taxas de aquecimento e resfriamento em relação aos trabalhos citados, assim como pela não utilização de ligantes ou aditivos na sinterização e pela não desaglomeração após a calcinação.

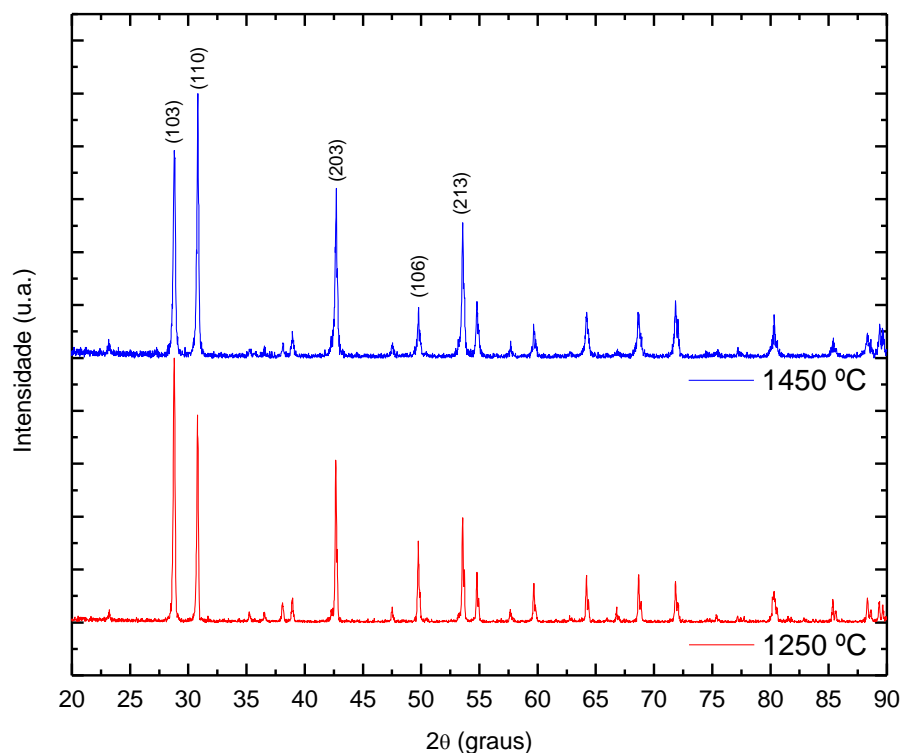
Além disso, a influência negativa na densificação pelo aumento da temperatura de sinterização é observada para a maioria das composições, exceto para o BNZO 2,5%, sendo que, nesse caso o aumento da temperatura favoreceu a densificação. Porém, apesar da densificação superior, o seu comportamento elétrico foi pior do que das amostras apresentadas neste trabalho.



### 6.2.2 Caracterização do BNO

A Figura 20 apresenta os difratogramas das amostras de BNO, sem adição de dopantes, nas diferentes temperaturas de sinterização.

Figura 20 - Difratogramas das amostras de BNO sinterizadas em 1250 °C e 1450 °C



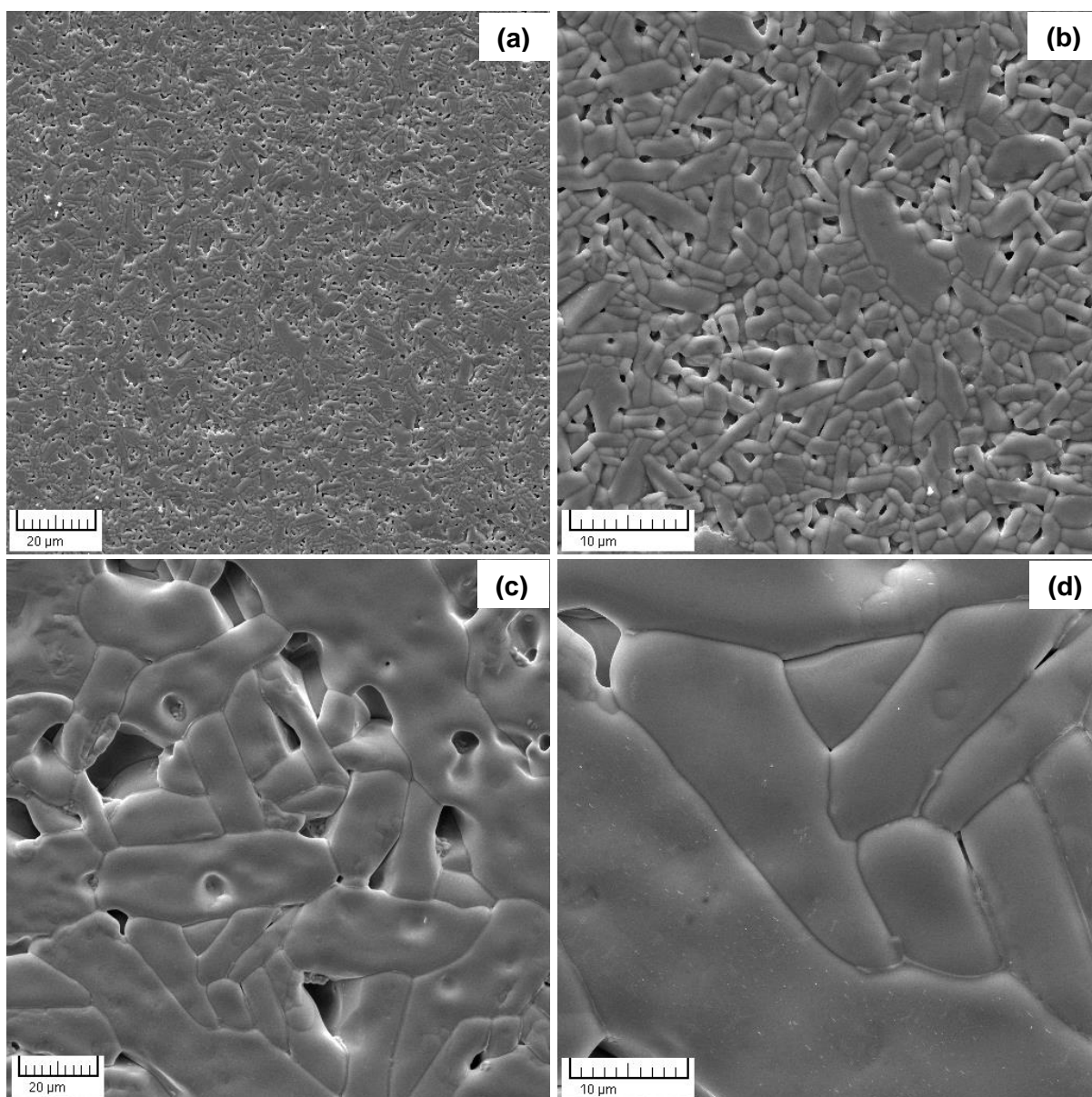
Fonte: O autor.

É possível notar que houve uma inversão das intensidades dos dois principais picos de difração da amostra sinterizada em 1450 °C. Essa inversão pode estar relacionada com a redução do  $\text{Nb}^{5+}$  para  $\text{Nb}^{5+-x}$ , sendo que, nesse caso pode haver sobreposição com o pico principal da fase cúbica  $\text{BaNbO}_3$ , na qual o Nb está no estado de oxidação +4 [73,74]. Além disso, acima de 1350 °C, a formação do  $\text{Nb}^{4+}$  é acompanhada da liberação de  $\text{O}_2$  ( $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15-x}$ ), o que pode causar distorções nas células unitárias e mudar a intensidade dos planos de reflexão do BNO [65].

A Figura 21 apresenta as micrografias das amostras de BNO sinterizadas em 1250 °C e 1450 °C. Ambas as amostras apresentam morfologia com grãos alongados e entrelaçados aleatoriamente [65,75]. A amostra sinterizada na temperatura de 1250 °C (Figura 21(a) e (b)) possui uma microestrutura mais refinada e com grãos menos alongados. A elevação da temperatura de sinterização para 1450 °C promoveu

um grande crescimento dos grãos, os quais ultrapassam um tamanho de 10  $\mu\text{m}$ ; portanto, o tamanho dos grãos de BNO aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, como já esperado [65]. A formação de grãos alongados pode estar relacionada com a presença de fase líquida no contorno de grão, visto que apesar da pureza das matérias-primas ser superior à 99 % uma pequena quantidade de impurezas pode produzir a fase líquida em altas temperaturas. Devido à estrutura cristalina anisotrópica do BNO a direção cristalina de crescimento de cada grão não é a mesma, especialmente na presença de fase líquida. Os grãos alongados de BNO são, então, formados após a sinterização [65].

Figura 21 - Micrografias das amostras de BNO sinterizadas em 1250 °C (a) e (b) e 1450 °C (c) e (d)



Fonte: O autor.

Na Figura 21 (c), é possível observar, além da porosidade residual nos contornos de grão, que há também poros isolados dentro dos grãos de BNO. Isso sugere que a elevação da temperatura de sinterização aumentou a mobilidade do contorno de grão, tornando-a mais rápida que a mobilidade dos poros; dessa forma, os poros se separam dos contornos de grãos (ficando dentro dos grãos), resultando numa baixa densificação. Esse fenômeno é típico em matérias que apresentam crescimento anormal de grão [76]. E, na Figura 21 (d), destaca-se algumas formações nos contornos de grão, as quais podem ser a fase cúbica  $\text{BaNbO}_3$ .

O crescimento anormal de grãos é um processo no qual poucos grãos crescem muito (podendo chegar a algumas ordens de grandeza maior que a média dos grãos) em relação ao tamanho médio de grão. O crescimento anormal de grão é um processo rápido, logo, os esforços para controlá-lo devem ser nos estágios iniciais, visto que o crescimento anormal de grão, além de gerar grãos de tamanhos extremos, as paredes desses grãos podem afastar as segundas fases durante o processo de crescimento, assim, as segundas fases ficam aprisionadas entre os grãos. E, se essa segunda fase aprisionada for a porosidade, esse aprisionamento pode limitar a densificação e, diferente do crescimento normal, a difusão atômica em direção aos poros é limitada em função da velocidade de crescimento dos grãos. Além disso, no crescimento anormal, os poros podem se separar dos contornos, ficando aprisionados no interior do grão (porosidade intragranular), o que também dificulta a difusão atômica em direção aos poros [76].

Dois fatores podem levar ao crescimento anormal. Primeiro, larga distribuição de tamanho de partícula antes da sinterização; nesse caso, o crescimento anormal de alguns grãos evidenciado na Figura 21, pode ser atribuído a uma larga distribuição de tamanho de partículas, na qual partículas menores dissolvem e grãos grandes crescem ainda mais (ripening de Ostwald) [72]. A segunda situação surge mesmo em sistemas que ocorre o crescimento normal de grão, nos quais há a presença de uma segunda fase móvel anexada ao contorno de grão; considerando-se a porosidade como uma segunda fase, e que a velocidade máxima de um poro é mais dependente do seu próprio tamanho do que do tamanho do grão, na ocorrência de um rápido crescimento de grão (anormal) o poro pode não acompanhar essa velocidade de crescimento do grão e eventualmente se separar do contorno do grão [76].

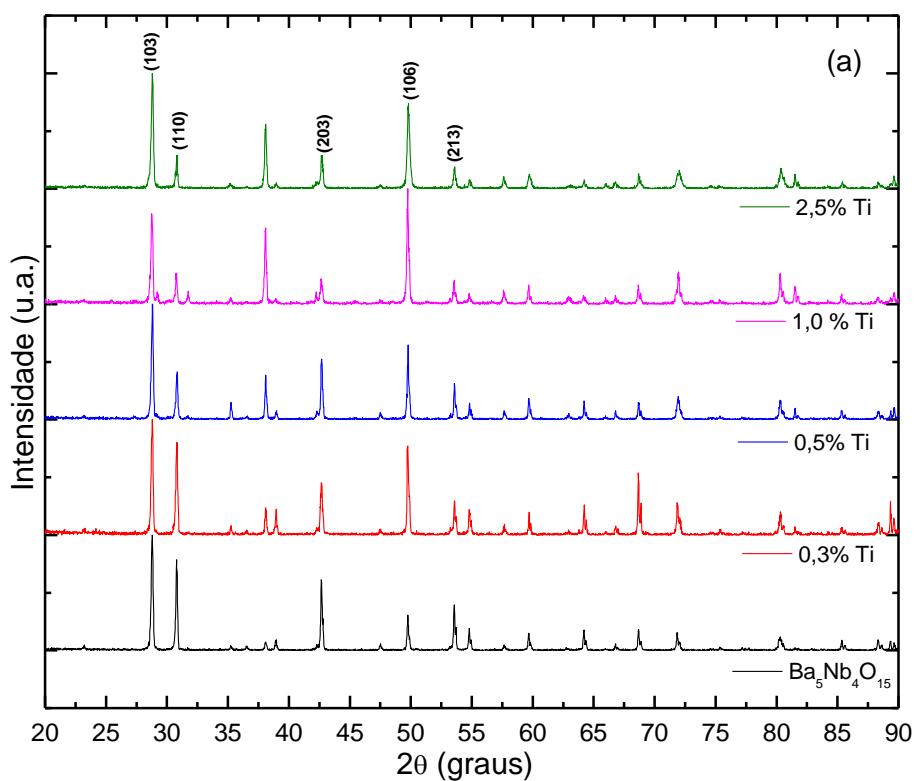
No caso do BNO, o crescimento anormal de grão ocorre em temperaturas maiores que  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , e devido ao crescimento anormal de grão a densificação fica

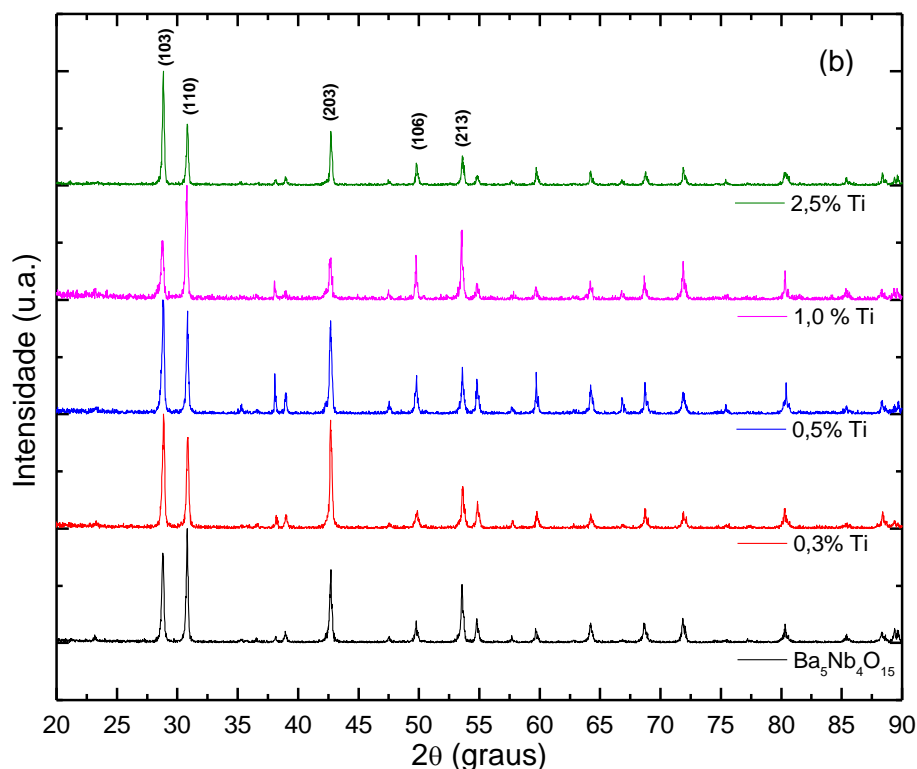
comprometida, visto que, com os grãos assumindo uma morfologia mais alongada a densificação é dificultada em função da morfologia da sua microestrutura. Assim, não só nenhum aumento na densidade é observado no BNO (acima de 1250 °C), como também pode haver redução na densidade com o aumento da temperatura; e, a esse fenômeno é dado o nome de dessinterização [65].

### 6.2.3 Caracterização das Amostras de BNO dopadas com Ti (BNTiO)

Os difratogramas das amostras dopadas com titânio e sinterizadas a 1250 °C (Figura 22 (a)), mostram a presença da fase BNO, uma vez que os principais picos dessa fase estão presentes em todas as concentrações de dopantes (0,3%, 0,5%, 1% e 2,5%). Contudo, é possível notar um aumento na intensidade do pico (106), assim como de dois picos um próximo à 37° e outro à 82°, os quais se mostram mais intensos à medida que a concentração de Ti aumenta.

Figura 22 – Difratogramas normalizados das amostras de BNTiO e sinterizadas a (a) 1250 °C e (b) 1450 °C



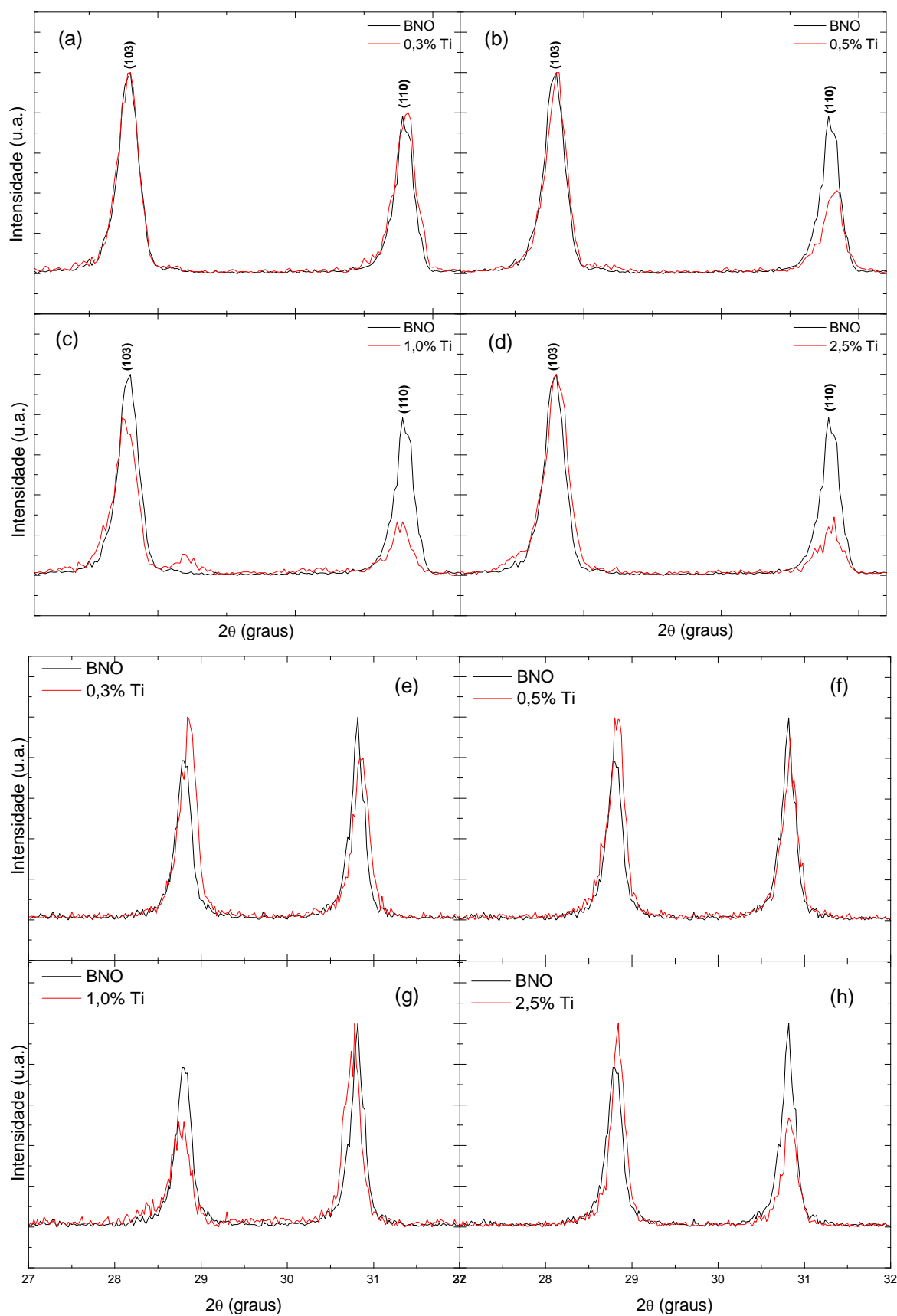


Fonte: O autor.

Essas diferenças entre os difratogramas, apresentados na Figura 22 (a) e (b), possivelmente estão relacionadas com a influência do titânio na microestrutura original do BNO, originando orientações preferenciais. Além do titânio, a etapa de prensagem também pode induzir a formação de algumas orientações preferenciais.

A Figura 23 apresenta uma região aproximada dos 2 picos mais intensos dos difratogramas da Figura 22 (a) e (b). É possível notar que houve um leve deslocamento para direita dos picos de difração das amostras dopadas em relação à amostra sem dopante, principalmente aquelas dopadas com 0,3 e 0,5%; esse deslocamento pode ser um indicativo de que o titânio entrou em solução sólida. Também, na Figura 22 (c), percebe-se a formação de um outro pico próximo ao pico (103), o qual pode ser atribuído à formação de uma possível segunda fase.

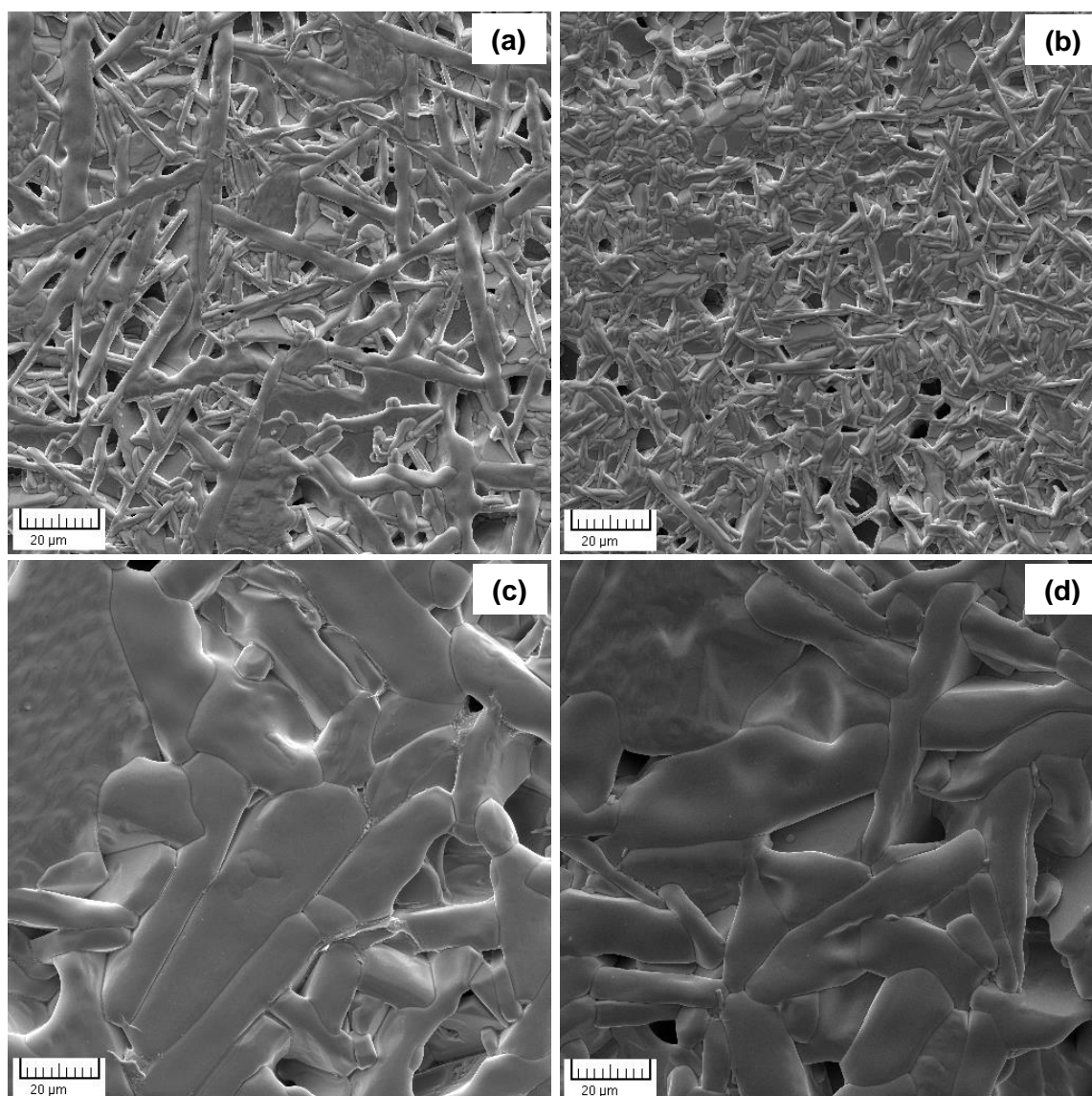
Figura 23 – Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras sinterizadas a 1250 °C e dopadas com: (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Ti e das sinterizadas a 1450 °C e dopadas com: (e) 0,3% (f) 0,5% (g) 1,0% e (h) 2,5% de Ti



Fonte: O autor.

Em relação à caracterização microestrutural, esta só foi realizada nas amostras dopadas com 0,3 % e 0,5 % de Ti, uma vez que as amostras com maiores teores de Ti apresentaram porosidade muito elevada (vide Tabela 2), o que compromete o uso do material como eletrólito sólido devido à difusão da fase gasosa. A Figura 24 traz as imagens obtidas para essas amostras, as quais apresentam o mesmo comportamento do BNO sem dopantes, ou seja, uma microestrutura mais refinada para a temperatura de 1250 °C. Entretanto, o alongamento dos grãos aumentou com a presença do titânio em ambos os casos, isso pode ser um indicativo de que a presença do titânio favorece o crescimento anormal intrínseco do material.

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNT0 sinterizadas a 1250 °C e dopadas com (a) 0,3 % e (b) 0,5 % de Ti; e das amostras sinterizadas a 1450 °C e dopadas com (c) 0,3 % de Ti e (d) 0,5 % de Ti



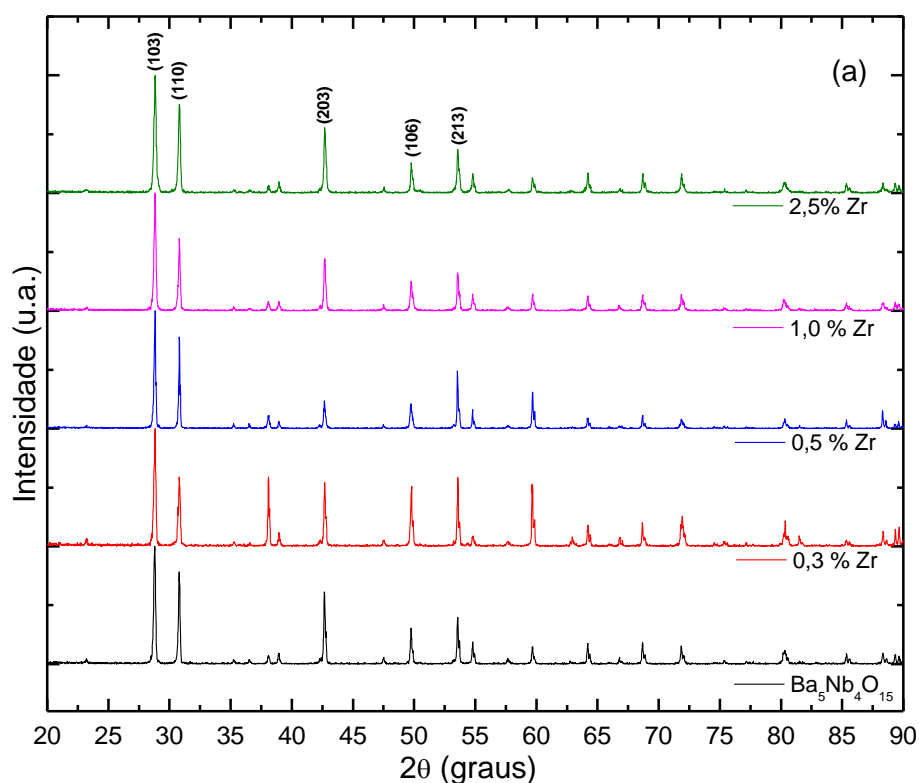
Fonte: O autor.

Ainda, comparando-se as amostras sinterizadas em 1250 °C dopadas com 0,3 % e 0,5 % de Ti (Figura 24(a) e (b)), é possível notar que as placas da amostra com maior quantidade de Ti (Figura 24(b)) apresentam-se menores e mais uniformes, o que pode justificar o leve aumento em sua densidade aparente - de 4,87 g/cm<sup>3</sup> para 5,01 g/cm<sup>3</sup> -, visto que placas muito grandes podem dificultar o crescimento das outras.

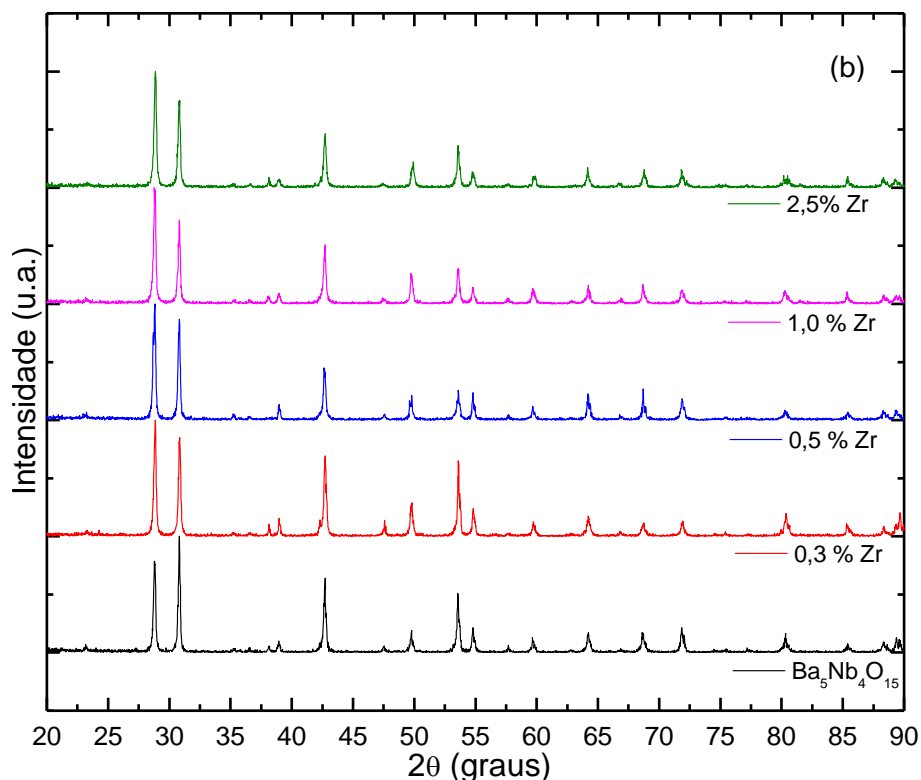
#### 6.2.4 Caracterização das amostras de BNO dopadas com Zr (BNZO)

A Figura 25 (a) e (b) mostra os difratogramas das amostras sinterizadas de BNZO. Observa-se que houve mudanças nos difratogramas semelhantes aquelas no BNT0.

Figura 25 - Difratogramas normalizados das amostras de BNZO e sinterizadas a (a) 1250 °C e (b) 1450 °C





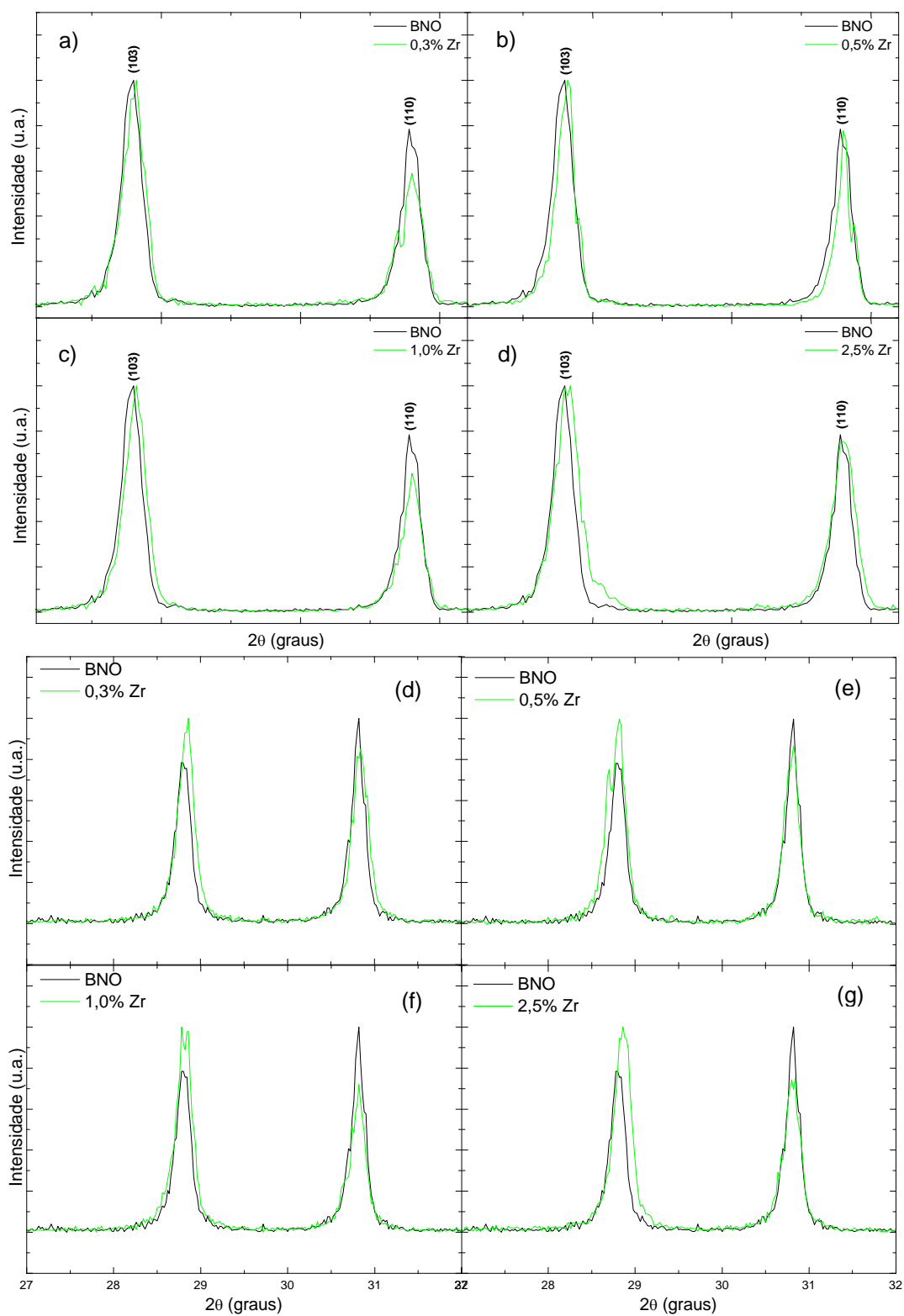


Fonte: O autor.

Destaca-se o aumento de alguns picos da amostra dopada com 0,3 % de Zr sinterizada a 1250 °C (Figura 25 - Difractogramas normalizados das amostras de BNZO e sinterizadas a (a) 1250 °C e (b) 1450 °C Figura 25 (a)), porém esse aumento não é observado para as outras composições, nem para mesma composição sinterizada a 1450 °C (Figura 25 (b)); dessa forma, o aumento da intensidade desses picos pode estar relacionada a uma orientação cristalográfica preferencial.

A Figura 26 mostra uma aproximação dos difratogramas das regiões que contém os 2 principais picos da fase BNZO. É possível notar que em todas as amostras dopadas houve um leve deslocamento para direita (indicativo de formação de solução sólida).

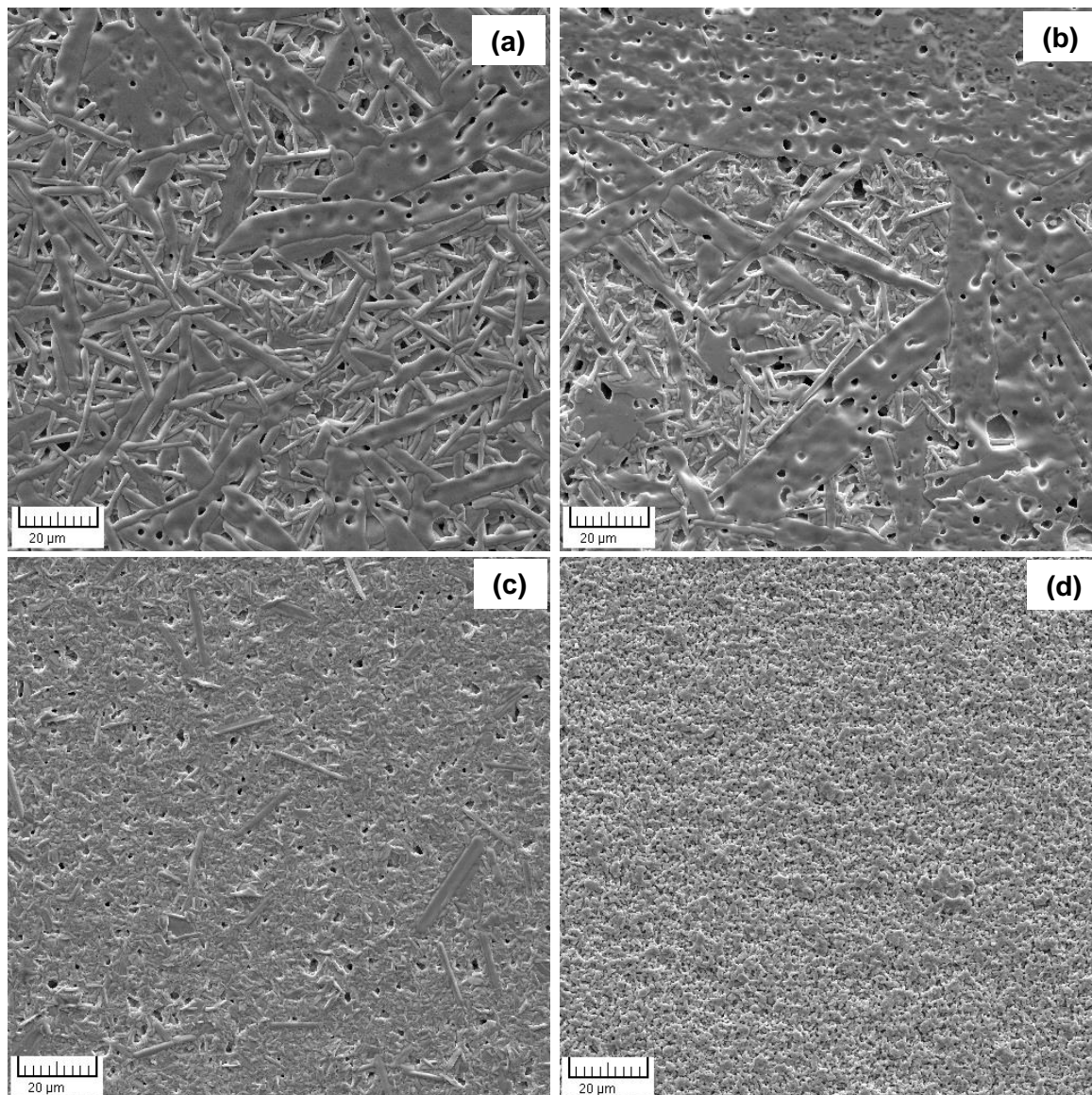
Figura 26 - Comparação entre os dois principais picos, dos espectros normalizados das amostras sinterizadas a 1250 °C e dopadas com: (a) 0,3% (b) 0,5% (c) 1,0% e (d) 2,5% de Zr e das sinterizadas a 1450 °C e dopadas com: (e) 0,3% (f) 0,5% (g) 1,0% e (h) 2,5% de Zr



Fonte: O autor.

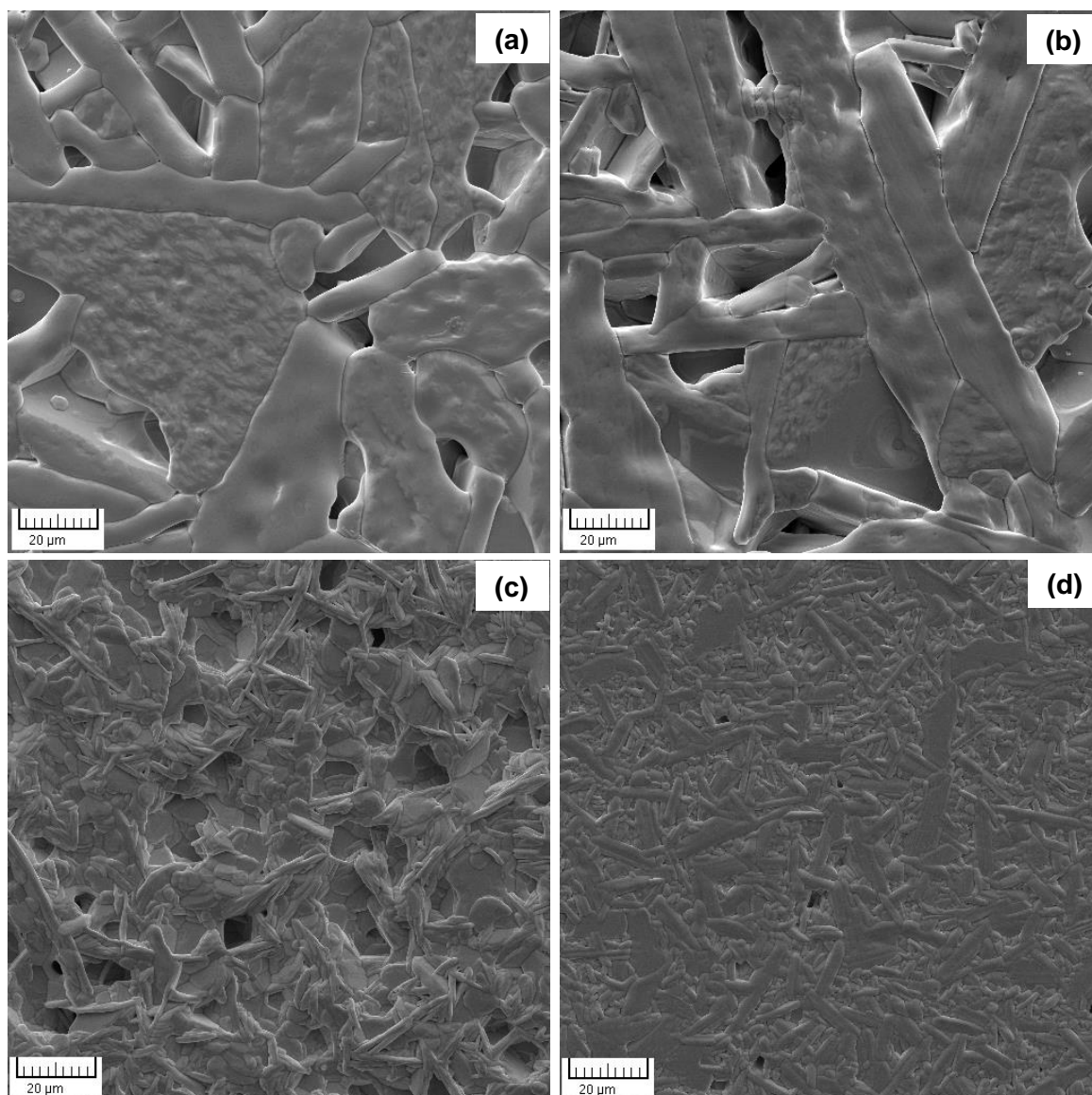
Para todas as amostras dopadas com zircônio foi realizada caracterização por MEV, e os resultados obtidos das amostras sinterizadas em 1250 °C estão apresentadas na Figura 27 e das amostras sinterizadas em 1450 °C na Figura 28.

Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com (a) 0,3 %, (b) 0,5 % (c) 1,0 % e (d) 2,5% de Zr



Fonte: O autor.

Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNZO sinterizadas a 1450 °C e dopadas com (a) 0,3 %, (b) 0,5 % (c) 1,0 % e (d) 2,5% de Zr



Fonte: O autor.

Através das micrografias das amostras dopadas com zircônio é possível verificar que a sua adição ao BNO promove o refino de grão (vide Figura 21) a partir de 1% de Zr. Nas amostras com 0,3 % e 0,5 % de Zr houve o favorecimento do crescimento anormal favorecendo a formação das placas e o seu crescimento. Ainda, a micrografia da amostra dopada com 2,5 % de Zr e sinterizada a 1250 °C apresentou uma morfologia diferente das demais, além de apresentar uma alta porosidade ( $P_A = 31,83\%$ ). É possível, nesse caso, que a temperatura de 1250 °C não tenha sido suficiente para promover os processos de densificação e crescimento de grão, já que

essa mesma composição ao ser sinterizada a 1450 °C apresenta a morfologia característica do BNO.

### 6.2.5 Refinamento Rietveld

O refinamento de Rietveld foi feito apenas nas amostras que apresentaram as melhores propriedades elétricas, sendo elas: BNO; BNT0 com 0,3% Ti, BNZO com 0,5% de Zr, sinterizadas a 1250°C.

A confirmação da formação da fase pode ser obtida pelos dados extraídos do refinamento de Rietveld, a qual foi indexada a partir do grupo espacial  $P\bar{3}m1$ , e os valores obtidos apresentados na Tabela 3, para os parâmetros de rede estão em concordância com a faixa de valores encontrados na literatura [53,71]. Para o BNO, o deslocamento atômico isotrópico ( $B_{iso}$ ) foi fixado em 1 para todas as posições cristalográficas de todos os átomos e na amostra dopada com 0,3% de Ti foi fixado somente as posições do oxigênio para impedir que atingissem valores negativos.

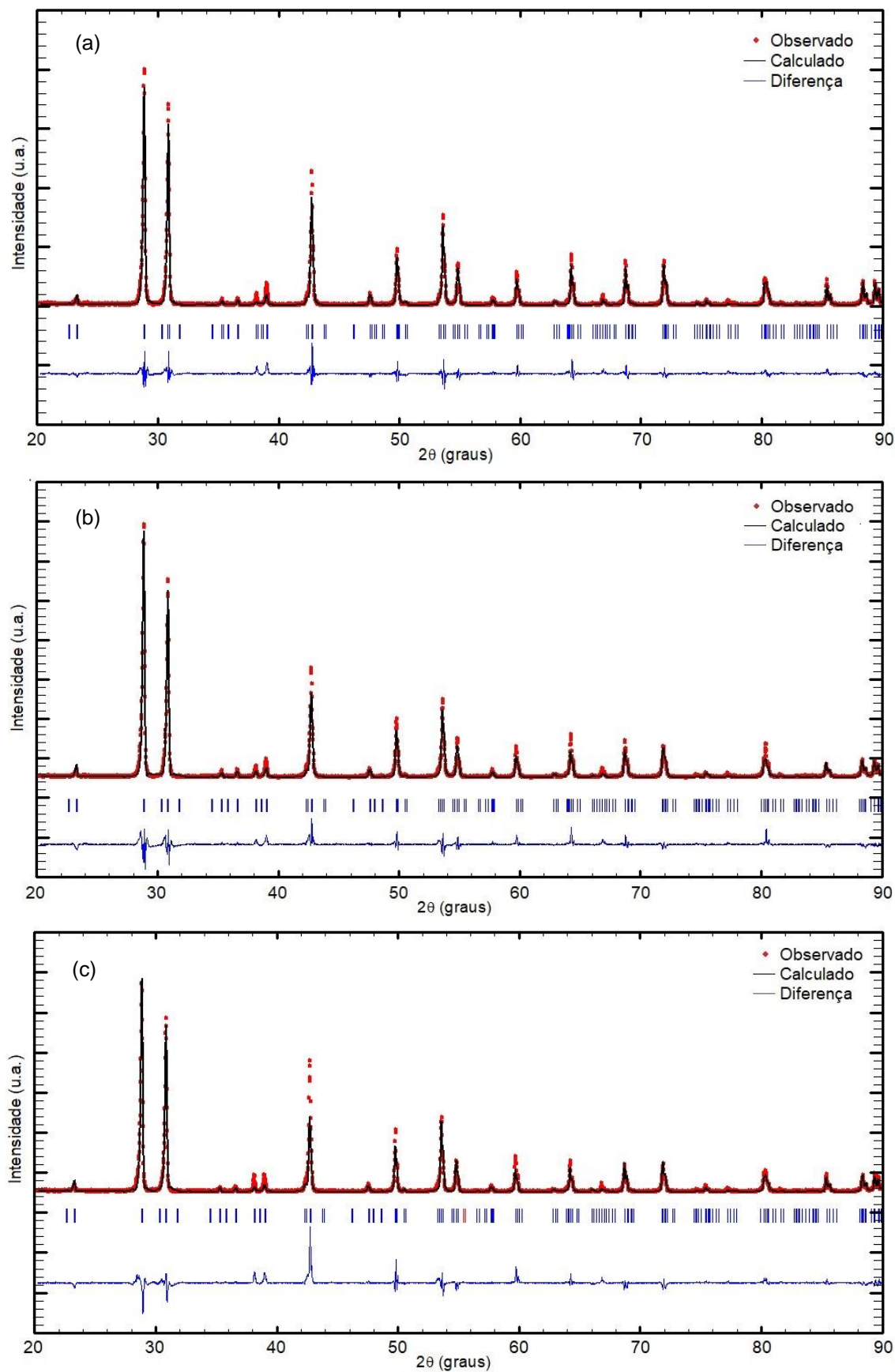
Tabela 3 – Parâmetros obtidos no refinamento para as amostras sinterizadas em 1250 °C

Átomos /Posições	Parâmetros	BNO	BNT0 0,3%	BNZO 0,5%
<b>Ba2</b> - 2d (1/3,2/3,Z) <sup>a</sup>	Z	0,7933	0,7909	0,7882
<b>Ba3</b> - 2d (1/3,2/3,Z)	Z	0,4320	0,4276	0,4263
<b>(Nb/Ti)1</b> - 2c (0,0,Z)	Z	0,1014	0,1073	0,1037
<b>(Nb/Ti)2</b> - 2d (1/3,2/3,Z)	Z	0,6828	0,6816	0,6818
<b>O2</b> - 6i (X,Y,Z)	Z	0,2645	0,2207	0,2007
<b>O3</b> - 6i (X,Y,Z)	Z	0,5896	0,6190	0,3972
Parâmetros de rede	a=b (Å)	5,7942	5,7953	5,7959
	c (Å)	11,7882	11,7905	11,7914
Volume da célula	V (Å <sup>3</sup> )	342,75	342,93	343,03
Fatores de confiabilidade (%)	$R_p$	14,1	15,8	18,8
	$R_{wp}$	19,1	21,9	24,9
	$R_{exp}$	10,51	19,50	21,13
	$R_{Bragg}$	7,24	8,47	12,7
	$\chi^2$	3,29	1,26	1,39

Fonte: O autor.

O comparativo entre os dados experimentais obtidos e a curva calculada para cada amostra sinterizada pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Refinamento de Rietveld da amostra de BNO sinterizada em 1250 °C: (a) sem dopante, (b) dopada com 0,3% de Ti, e (c) dopada com 0,5 % de Zr



Fonte: O autor

A dopagem com 0,5% de Zr tornou a estrutura um pouco mais aberta do que a obtida sem dopantes, ambos os valores de parâmetros de rede  $a$  e  $c$  são maiores na primeira, assim como o volume da célula unitária. Entretanto, a dopagem com 0,3 % de Ti também tornou a célula mais aberta, o que não era esperado, visto que o raio iônico do titânio +4 (0,605 Å) é menor que o do nióbio +5 (0,64 Å) (o do zircônio (0,72 Å) é maior que o do nióbio) [77].

#### 6.2.6 Espectroscopia de Impedância

A partir dos resultados obtidos com as medidas de densidade, foi decidido que não seria realizada a caracterização elétrica nas amostras com porosidade total superior a 30%. Por isso, não foi realizada a caracterização elétrica das amostras sinterizadas a 1250 °C dopadas com 1,0 e 2,5% de Ti, nem da amostra dopada com 2,5% de Zr. E, apesar da amostra sinterizada a 1450 °C e dopada com 2,5 % de Zr ter apresentado bom níveis de densificação em relação às outras, seus resultados elétricos não se igualaram aos resultados das amostras apresentadas neste trabalho, somado a isso já há estudos na literatura da condutividade do BNO nessa temperatura [64]; nesse estudo, realizado por Unti et al., a presença dos dopantes (1,0 % em mol) não melhorou as propriedades condutoras em nenhum dos casos.

As porosidade das amostras analisadas neste trabalho foram corrigidas através da lei de Archie, utilizando o expoente 2 como constante geométrica [78,79]. Os valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) - na temperatura de 550 °C - e da energia de ativação ( $E_{a,t}$ ) - calculada na faixa de 350 a 550 °C - nas atmosferas de ar sintético seco e umidificada com (H<sub>2</sub>O) estão descritos na Tabela 4. Todos os dados foram extraídos de diagramas de Nyquist pela comparação à um circuito equivalente. Para fazer o *fit* correto dos dados e levar em consideração a contribuição das interações dos dipolos para condução a introdução de um CPE foi necessária [41]. Dessa forma o circuito ficou composto por 3 componentes R/CPE em série.

Tabela 4 – Comparação das condutividades elétricas e energias de ativação em atmosfera seca e úmida, com os dados corrigidos pela lei de Archie

Amostra	Atmosfera	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) (550 °C)	E <sub>a,t</sub> (eV) (350 - 550 °C)
<b>BNO</b>	Ar seco	2,03E-06	0,78
	Ar úmido	2,03E-06	0,78
<b>BNT0 0,3%</b>	Ar seco	7,50E-06	0,51
	Ar úmido	7,81E-06	0,47
<b>BNT0 0,5%</b>	Ar seco	5,13E-06	0,80
	Ar úmido	4,97E-06	0,79
<b>BNZO 0,3%</b>	Ar seco	9,50E-06	0,82
	Ar úmido	9,76E-06	0,80
<b>BNZO 0,5%</b>	Ar seco	8,48E-06	0,80
	Ar úmido	8,71E-06	0,75
<b>BNZO 1,0%</b>	Ar seco	2,68E-06	0,97
	Ar úmido	2,68E-06	0,95

Fonte: O autor.

Em geral, a E<sub>a</sub> para condutividade protônica é de 0,4-0,6 eV [18,29]; acima disso, espera-se que a condutividade seja iônica e, portanto, mais dependente da temperatura, uma vez que maiores níveis de energia são necessários para promover a condução dos íons oxigênio do que para os prótons. Mesmo assim, é possível notar que, em alguns casos, na atmosfera úmida houve aumento na  $\sigma_{total}$  e redução na E<sub>a</sub>, essa variação pode ser um indicativo da presença de defeitos protônicos [61]. Além disso, Unti et al. [64] estudou o comportamento do BNO em atmosferas de água pesada (D<sub>2</sub>O) e úmida (H<sub>2</sub>O), e observou a presença do efeito isotópico, o que é um indicativo de condução protônica; ainda, em condições semelhantes e atmosfera úmida, obteve os seguintes resultados:  $\sigma_{total}$  de 8.2x10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> medida a 550 °C e E<sub>a</sub> de 0,75 eV na faixa de 300 a 550 °C.

A redução nos valores da energia de ativação e aumento nos valores de condução, são um indicativo de que o transporte de prótons pelos contornos de grão é facilitado [80]. Assim, a partir da análise dos dados, a amostra dopada com 0,3 % de Ti é a que apresenta maior possibilidade de o mecanismo de condução protônica ser o predominante, uma vez que apresentou a menor E<sub>a</sub>. Vale ressaltar que o menor valor de E<sub>a</sub> encontrado na literatura para o BNO foi de 0,64 eV, contudo a temperatura de sinterização foi 1450 °C e o método de síntese utilizado foi o hidrotermal [72].

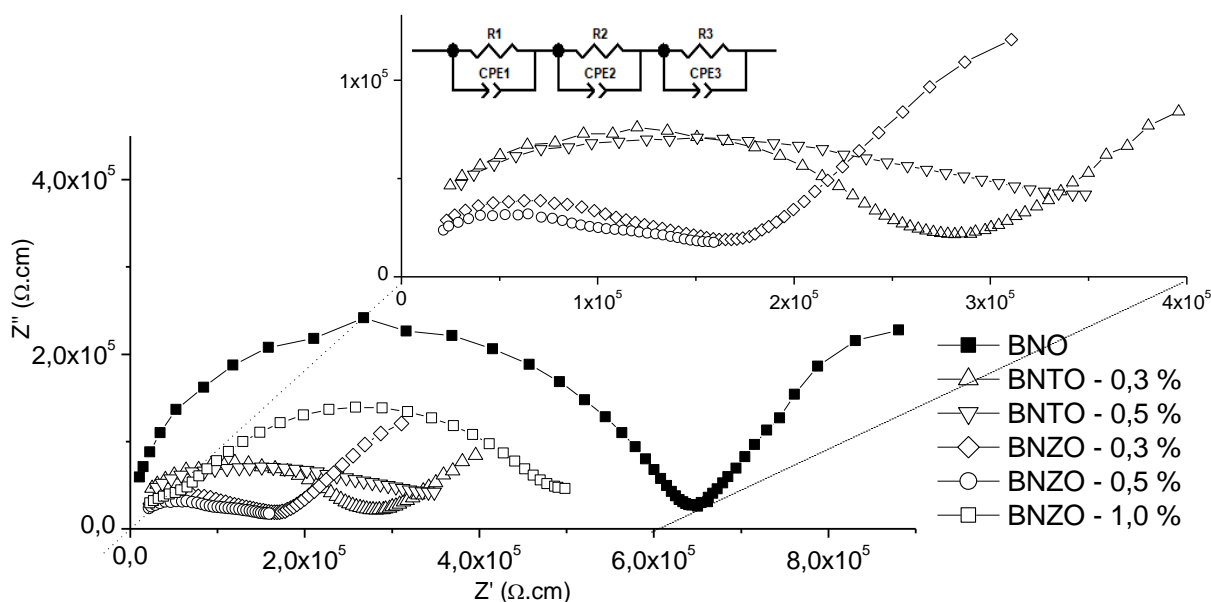
Apesar das amostras com 1% e 2,5% de Ti não terem sido analisadas, Pasierb et al. [81] estudou o BaCeO<sub>3</sub> dopado com Ti e conclui que a introdução de Ti nesse



composto aumenta a resistência do contorno de grão. Além disso, o aumento na concentração de Ti reduz a condutividade tanto em atmosferas oxidantes quanto redutoras [82]. Logo, acredita-se que mesmo efeito seria observado no BNO, uma vez que o aumento de 0,3 % para 0,5 % de Ti não só elevou os valores de  $E_{a,t}$ , como também reduziu a condutividade elétrica.

Os diagramas de Nyquist das amostras analisadas (Figura 30) mostram o efeito da dopagem nos arcos. As curvas apresentaram arcos achatados e não ficou clara a separação dos arcos referentes ao grão e ao contorno de grão.

Figura 30 – Diagramas de Nyquist, com o circuito equivalente utilizado no *fitting*, comparando as impedâncias das amostras dopadas com 0,3 % de dopante em atmosfera úmida ( $H_2O$ ), na temperatura de 550 °C



Fonte: O autor.

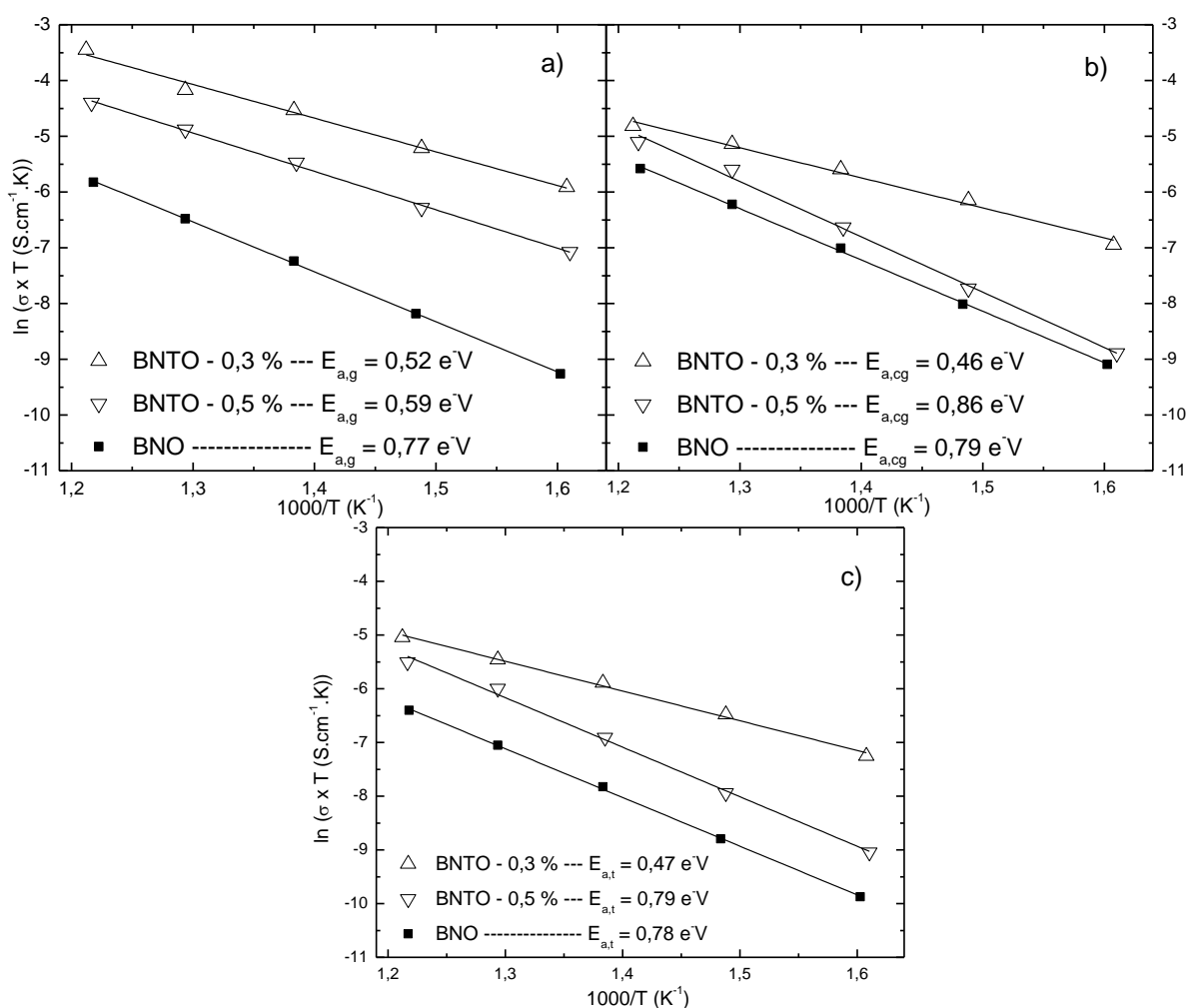
A partir da análise da Figura 30, fica claro a elevação na condutividade com a presença do dopante. Uma possível razão para essa elevação na condutividade é a formação dos defeitos gerados pela substituição do cátion  $Nb^{5+}$  pelo cátion de menor valência ( $Ti^{4+}$  e  $Zr^{4+}$ ), o que gera vacâncias de oxigênio na rede do BNO. Outra razão é que a presença do dopante promove, exceto no caso da dopagem com 1,0 % de Zr, o alongamento dos grãos de BNO, assim como o seu crescimento, como observado na Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com (a) 0,3 %, (b) 0,5 % (c) 1,0 % e (d) 2,5% de Zr Figura 27 (c).

Nota-se também, que há uma diferença de impedâncias entre as amostras dopadas com Ti e Zr. A isso, pode-se atribuir o fato do zircônio possuir maior raio

iônico (0,72 Å) que o titânio (0,605 Å), o que pode ter influenciado na mobilidade dos portadores de carga [77]. Ademais, a ausência do semicírculo do contorno de grão pode ser um indicativo de diminuição do efeito da carga espacial e/ou de que a região da camada de carga esteja se comportando como no volume do grão (*bulk*) [83].

Os diagramas de Arrhenius obtidos para as amostras BNT0 dopadas com 0,3 e 0,5 % de Ti estão apresentados na Figura 31. Vale destacar que a faixa de temperatura (350 °C – 550 °C) foi escolhida por duas razões principais: a) avaliar a condutividade em temperaturas intermediárias (abaixo de 700 °C); e, b) abaixo de 300 °C os prótons, normalmente, estão aprisionados e formam clusters, os quais contribuem para as propriedades do volume do grão (*bulk*) em temperaturas acima de 300 °C [83].

Figura 31 – Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNT0 sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3 e 0,5 % de Ti, numa atmosfera úmida (H<sub>2</sub>O)

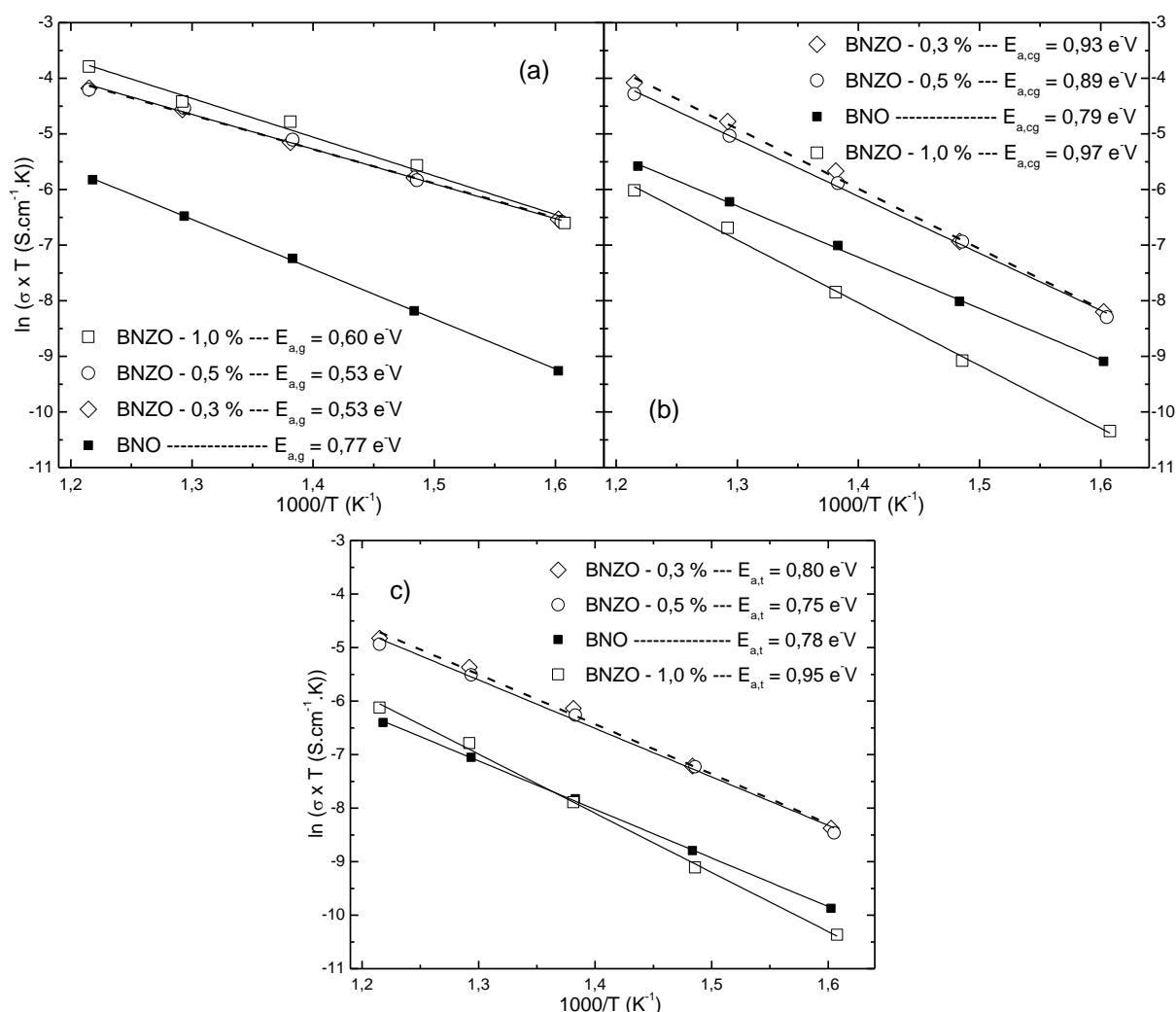


Fonte: O autor.

Pelas figuras Figura 31(a) e (b), pode-se observar que a condutividade do contorno de grão do BNO é levemente superior que a do grão e que a  $E_{a, cg}$  é maior que a  $E_{a, g}$ . Além disso, pela Figura 31(a) é possível notar que as duas concentrações de dopantes estudadas não só foram efetivas na redução da  $E_{a, g}$  como também na elevação da condutividade do grão, quando comparadas ao BNO. Tal característica pode ter origem no favorecimento do crescimento anormal de grão causado pela adição de Ti. Além disso, a adição de Ti acima de 0,3 % não resulta em melhora na condutividade do grão, isso pode estar ligado com a formação de *clusters*. A condutividade do contorno de grão (Figura 31(b)) também foi favorecida em ambos os casos, porém, a elevação da quantidade de dopante elevou a  $E_{a, cg}$  para valores superiores ao do BNO.

Os diagramas de Arrhenius obtidos para as amostras de BNZO dopadas com 0,3, 0,5 e 1,0% de Zr estão apresentados na Figura 32. Em geral, entre as amostras de BNZO dopadas com 0,3 % e 0,5 % de Zr houve pouca diferença, ambas aumentaram a condutividade e tiveram pouca influência na  $E_{a, t}$ , sendo a amostra dopada com 0,5 % de Zr a única que reduziu a  $E_{a, t}$ , como mostrado nas figuras Figura 32 (a), (b) e (c). O aumento na condutividade nas amostras com 0,3 % e 0,5 % pode ser um indício de formação da segunda fase  $BaNbO_3$  (vide Figura 21), a qual pode apresentar características supercondutoras caso haja vacâncias de oxigênio em sua estrutura [84]. Com 1 % de Zr, o efeito no grão foi parecido, isto é, redução de  $E_{a, g}$  (não tão grande como nas outras composições) e aumento da condutividade; tal efeito pode estar ligado com a formação de defeitos.

Figura 32 - Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3, 0,5, e 1,0 % de Zr, numa atmosfera úmida (H<sub>2</sub>O)



Fonte: O autor.

Diferente das amostras dopadas com Ti a elevação da concentração de Zr elevou a condução no interior do grão, isso pode ser explicado em função do raio iônico do  $Zr^{4+}$  (0,72 Å) ser maior que o  $Ti^{4+}$  (0,605 Å), sendo assim, a formação dos *clusters* é dificultada [77]. Já o seu efeito no contorno de grão foi negativo, haja vista o aumento na  $E_{a,cg}$  para valores acima da fase BNO, e redução na condutividade do contorno de grão no caso da amostra dopada com 1,0% de Zr. Esse efeito não ficou bem claro, mas pode estar ligado com o refino de grão.

Os valores de condutividade total ( $\sigma_{total}$ ), assim como os valores de energia de ativação para o grão ( $E_{a,g}$ ), contorno de grão ( $E_{a,cg}$ ) e total ( $E_{a,total}$ ) medidos na faixa de 350 °C – 650 °C de todas as amostras analisadas, podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Contribuição do grão e contorno de grão na energia de ativação das amostras sinterizadas em 1250 °C, medidas na faixa de 350 °C – 650 °C em atmosfera úmida

Amostra	Energia de ativação (e-V) (350 - 550 °C)			$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) (550 °C)
	$E_{a,g}$	$E_{a, cg}$	$E_{a, total}$	
<b>BNO</b>	0,77	0,79	0,78	$2,03 \times 10^{-6}$
<b>BNT0 0,3 %</b>	0,52	0,46	0,47	$7,81 \times 10^{-6}$
<b>BNT0 0,5 %</b>	0,59	0,86	0,79	$4,97 \times 10^{-6}$
<b>BNZO 0,3 %</b>	0,53	0,93	0,80	$9,76 \times 10^{-6}$
<b>BNZO 0,5 %</b>	0,53	0,89	0,75	$8,71 \times 10^{-6}$
<b>BNZO 1,0 %</b>	0,60	0,97	0,95	$2,68 \times 10^{-6}$

Fonte: O autor.

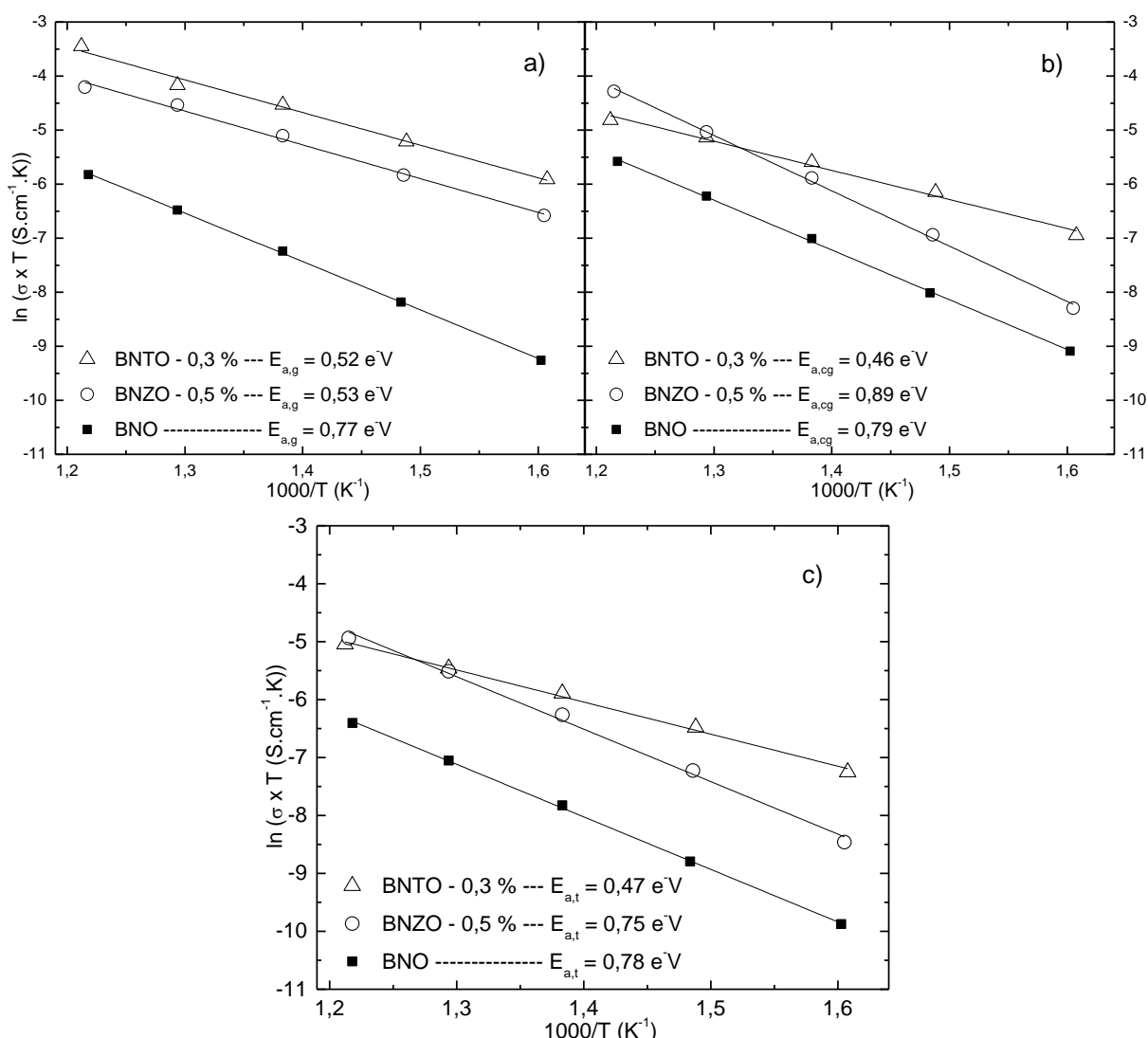
Pela análise dos dados da Tabela 5 é possível notar que a presença do dopante diminuiu a  $E_{a,g}$  em todos os casos, quando comparado ao BNO, e isso pode ser um indicativo de que o dopante entrou em solução sólida gerando defeitos. Contudo, quando se compara somente as amostras dopadas, o aumento (acima de 0,3 %) da quantidade de dopante se mostra ineficiente na redução da  $E_{a,g}$ , ou seja, aumentar a quantidade de dopante não resulta em maior redução da  $E_{a,g}$ . Isso pode ser explicado em função de um possível agrupamento dos defeitos, formando *clusters*, nesse caso o aumento na quantidade de defeitos pontuais não gera mais nenhum benefício, pelo contrário há uma redução na condutividade, pois, os portadores de carga ficam presos nesses aglomerados de defeitos.

Com exceção da amostra dopada com 0,3 % de Ti, em geral, houve aumento na  $E_{a, cg}$ , o qual pode estar ligado à formação de uma camada de carga espacial nos contornos de grão. Essa camada de carga espacial é positivamente carregada, repelindo os portadores de prótons ali presentes; assim, ao seu redor, formam-se regiões de carga espacial negativas - desprovidas de portadores de prótons [85]. Logo, a formação dessa camada de carga espacial pode, também, justificar a  $E_{a, cg} > E_{a, g}$  [86]. No caso da  $\sigma_{total}$ , todas as amostras analisadas apresentam valores maiores em relação ao do BNO puro, o que está de acordo com as hipóteses levantadas para a explicação da redução das  $E_a$  [82].

A Figura 33 compara a amostra dopada com 0,3 % de Ti com a dopada com 0,5 % de Zr. Os dois dopantes têm efeito semelhante no grão, ambos reduzem a  $E_{a, g}$  para valores próximos e melhoram a condutividade; além disso, a dopagem com 0,3 % de Ti se mostra mais eficiente na melhoria da condução (Figura 33 (a)). Contudo,

ao analisar o digrama de Arrhenius, para a contribuição do contorno de grão, os efeitos foram diferentes (Figura 33 (b)), apesar de ambos melhorarem a condução elétrica pelos contornos, seus efeitos na  $E_{a, cg}$  foram opostos: por um lado a amostra dopada com Ti apresenta menor  $E_{a, cg}$  que a amostra sem dopante, por outro a amostra dopada com Zr apresenta maior  $E_{a, cg}$  do que a amostra sem dopante.

Figura 33 - Diagramas de Arrhenius do (a) grão, (b) contorno de grão e (c) total das amostras de BNZO sinterizadas a 1250 °C e dopadas com 0,3, % de Ti e 0,5 % de Zr, numa atmosfera úmida (H<sub>2</sub>O)



Fonte: O autor.

Ademais, analisando-se a  $E_{a,t}$  na (Figura 33 (c)), pode-se dizer que em ambos os casos a dopagem foi eficiente na melhora da condutividade elétrica. Porém a dopagem com Zr se mostrou menos eficiente, provavelmente pelo fato desta apresentar maior refino de grão do que as amostras dopadas com Ti.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser levantadas:

- As condições de síntese utilizadas foram efetivas para a obtenção da fase BNO.
- O aumento da temperatura de sinterização promoveu mudanças significativas na microestrutura do BNO, promovendo a sua dessinterização e, em geral, tornando-o mais poroso.
- A dopagem com o Zr e o Ti não alterou a formação da fase BNO, indicando que os dopantes entraram em solução sólida.
- A dopagem com 0,3 e 0,5 % em mol de Ti promoveu o crescimento anormal intrínseco dos grãos do BNO nas amostras sinterizadas na temperatura de 1250 °C. O mesmo efeito pode ser observado nas amostras sinterizadas em 1450 °C, mas nesse caso é menos intenso.
- A dopagem com 0,3 e 0,5 % em mol de Zr também promoveu o crescimento anormal dos grãos nas amostras de BNO sinterizadas a 1250 °C; já a microestrutura da amostra dopada com 1,0 % se mostrou mais refinada que a do BNO. E, a temperatura de 1250 °C não foi suficiente para promover os processos de densificação e crescimento de grão da amostra dopada com 2,5% de Zr.
- Para a temperatura de 1450 °C os mesmos efeitos foram observados, no entanto esta temperatura promoveu a densificação da fase com 2,5 % de Zr, a qual se mostrou com a microestrutura mais refinada.
- Para as amostras sinterizadas em 1250 °C foi possível notar uma pequena diferença na condutividade elétrica quando as amostras foram submetidas a atmosferas secas e úmidas. Este é um dos indícios que pode haver a presença de defeitos protônicos na estrutura.
- O BNO apresentou a 550 °C  $\sigma_{\text{total}} = 2,03 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $E_{a,t} = 0,78 \text{ eV}$  em atmosfera úmida. Para as amostras dopadas: a que apresentou melhores propriedades elétricas, das dopadas com Ti, foi a dopada com 0,3 % mol com  $\sigma_{\text{total}} = 7,81 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $E_{a,t} = 0,48 \text{ eV}$ ; e, das amostras dopadas

com Zr, a que apresentou melhores propriedades elétricas foi a dopada com 0,5 % mol com  $\sigma_{\text{total}} = 8,71 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $E_{a,t} = 0,76 \text{ eV}$ .



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar este estudo, sugere-se para os trabalhos futuros:

- A moagem com adição de PVB durante o processamento das amostras, para ajudar na densificação das amostras; ou alguma outra forma que possibilite a melhor densificação das amostras durante a etapa de sinterização.
- Aumentar o tempo de sinterização na temperatura de 1250 °C, assim como testar temperaturas próximas como 1200 e 1300 °C, a fim de encontrar as condições ótimas de sinterização para a fase BNO com adição de dopante, para que ocorra a máxima densificação e não haja formação de segunda fase.
- Dopagem com valores abaixo a 0,3 % e intermediários à 0,3 e 0,5 % tanto de Zr como de Ti, para se encontrar o ponto exato de solubilidade máxima desses dopantes no BNO.
- Manter as amostras por tempos maiores na atmosfera seca para melhor avaliação da diferença das condutividades em ambas as atmosferas.

## REFERÊNCIAS

1. HIRSCHENHOFER, J. H. **Fuel Cell Handbook**. 4. ed. United States of America: U.S. Department of Energy, 1998.
2. MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
3. O'HAYRE, R.; CHA, S.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel Cell Fundamentals**. 2. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.
4. STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, p.297-304, 2002.
5. ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v.32, p.17-28, 2003.
6. HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v.51, p.5981-6000, 2003.
7. MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. **Solid State Ionics**, v.174, p.271-277, 2004.
8. LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2<sup>a</sup> Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
9. SELMAN, J. R.; LIN, Y. P. Application of ac impedance in fuel cell research and development. **Electrochimica Acta**, v.38, p.2063-2073, 1993.
10. WENDT, H.; GÖTZ M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-546, 2000.
11. FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v.50, p.275-290, 2004.
12. STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v.414, p.345-352, 2001.
13. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochemical Acta**, v.45, p.2423-2435, 2000.
14. MAHATO, N.; BANERJEE, A.; GUPTA, A.; OMAR, S.; BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. **Progress in Materials Science**, v.72, p.141-337, 2015.
15. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, v.3, p.17-27, 2004.
16. IWAHARA, H.; ESAKA, T.; UCHIDA, H.; MAEDA, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production.

- Solid State Ionics**, v.3-4, p.359-363, 1981.
17. IWAHARA H.; UCHIDA H.; MAEDA N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v.7, n.3, p.293-301, 1982.
  18. SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. **Materials Research**, v. 13, n.3, p.385-394, 2010.
  19. TILLEY, R. J. D. **Perovskites Structure–Property Relationships**. 1<sup>o</sup> ed. Chichester – UK: John Wiley & Sons, 2016.
  20. RIEDEL, R.; CHEN, I-WEI. **Ceramics Science and Technology–Volume 2: Material and Properties**. Weinheim – Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
  21. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. Massachusetts - USA: A Wiley-Interscience Publication, 1960.
  22. CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. 1<sup>o</sup> ed. Massachusetts - USA: John Wiley & Sons, 1997.
  23. XU, N.; ZHAO, H.; ZHOU, X.; WEI, W.; LU, X.; DING, W.; LI, F. Dependence of critical radius of the cubic perovskite  $ABO_3$  oxides on the radius of A- and B-site cations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.14, p.7295-7301, 2010.
  24. DAVIES, P. K.; DAVIES, P. K.; WU, H.; BORISEVICH, A. Y.; MOLODETSKY, I. E.; FARBER, L. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, v.38, n.1, p.369-401, 2008.
  25. MOULSEN, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 1 ed. London – UK: Chapman & Hall, 1990.
  26. KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Physics - Advances in Research and Applications**, v.3, n.C, p.307-435, 1956.
  27. CROCHEMORE, G.; ANTUNES, F.; SOUZA, D. Propriedades elétricas e microestrutura de céria dopada com Gd<sup>+3</sup> e Y<sup>+3</sup> para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível. **Revista Matéria**, v.13, n.3, p.495-511, 2008.
  28. IWAHARA, H.; UCHIDA, H.; ONO, K.; OGAKI, K. Proton Conduction in Sintered Oxides Based on  $BaCeO_3$ . **Journal of The Electrochemical Society**, v.135, n.2, p.529-533.
  29. NOWICK, A.; DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. **Solid State Ionics**, v.77, n.C, p.137-146, 1995.
  30. UCHIDA, H.; MAEDA, N.; IWAHARA, H. Relation between proton and hole

- conduction in SrCeO<sub>3</sub>-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. *Solid State Ionics*, v.11, n.2, p.117-124, 1983.
31. IWAHARA, H. Proton conducting ceramics and their applications. **Solid State Ionics**, v.86-88, p. 9-15. 1996.
  32. KOMPAN, M. E.; BAIKOV, YU M.; MELEKH, B. A. T.; VOLCHEK, B. Z. Spectroscopic evidence of a mixed valence charge compensation in the process of proton intercalation into BaCeO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v.162-163, p.1-5, 2003.
  33. NORBY, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. **Solid State Ionics**, v.125, p.1-11, 1999.
  34. BONANOS, N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. **Solid State Ionics**, v.53-56, n.2, p.967-974, 1992.
  35. BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 3<sup>rd</sup> ed. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2018.
  36. SHI, Y.; CAI, N.; ÇI, C.; BAO, C.; CROISET, E.; QIAN, J.; HU, Q.; WANG, S. Simulation of electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cells using transient physical models. **Journal of the Electrochemical Society**, v.155, n.3, p.B270-B280, 2008.
  37. BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.30, n.12, p.2657-2670, 1969.
  38. VAN DIJK, T.; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2-(x/2)</sub> solid solutions. **Physica Status Solidi (a)**, v.229, n.1981, p.229-240, 1981.
  39. KIDNER, N.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. The brick layer model revisited: Introducing the nano-grain composite model. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.6, p.1733-1746, 2008.
  40. SONG, S.; PLACIDO, F. The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v.10018, n.10, p.1-14, 2004.
  41. IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterisation by impedance spectroscopy. **Advanced Materials**, v.2, n.3, p.132-138, 1990.
  42. NEJAD, S.; GLADWIN, D. T.; STONE, D. A. Sensitivity of lumped parameter battery models to constituent parallel-RC element parameterisation error. **Industrial Electronics Society, IECON 2014 - 40th Annual Conference of the IEEE**, p.5660-5665, 2014.
  43. BEEKMANS, N. M.; HEYNE, L. Correlation between impedance, microstructure

- and composition of calcia-stabilized zirconia. **Electrochimica Acta**, v.21, n.4, p.303-310, 1976.
44. VILLAS-BÔAS, L. A.; SOUZA, D. P. F. DE. Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  obtida a partir de nanopós. **Cerâmica**, v.60, n.354, p.285-290, 2014.
  45. ROTH, R. S. and WARING, J. L. Phase equilibrium relations in the binary system barium oxide niobium pentoxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v.65, n.4, p.337-344, 1961.
  46. ROPP, R. C. **Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds**. 1<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.
  47. VANDERAH, T. A.; COLLINS, T. R.; ROTH, R. S.; FARBER, L. Phase equilibria and crystal chemistry in the  $BaO-Al_2O_3-Nb_2O_5$  and  $BaO-Nb_2O_5$  systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v.346, p.116-128, 2002.
  48. GALASSO, F.; KATZ, L. Preparation and structure of  $Ba_5Ta_4O_{15}$  and related compounds. **Acta Crystallographica**, v.14, p.647-650, 1961.
  49. PAGOLA, S.; POLLA, G.; LEYVA, G.; CASAIS, M. T.; ALONSO, J. A.; RASINES, I.; CARBONIO R. E. Crystal structure refinement of  $Ba_5Nb_4O_{15}$  and  $Ba_5Nb_4O_{15-x}$  by Rietveld analysis of neutron and x-ray diffraction data. **Materials Science Forum**, v.228-231, p.819-824, 1996.
  50. HUTCHISON, J. L.; JACOBSON, A. J. Electron microscopy of the perovskite-related phases  $4H Ba_{0,1}Sr_{0,9}MnO_{2,96}$ ,  $5H Ba_5Nb_4O_{15}$  and  $6H BaFeO_{2,79}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v.20, p.417-422, 1977.
  51. KUNZ, M.; DAVID BROWN, I. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated  $d^0$  transition metals. **Journal of Solid State Chemistry**, v.115, n.2, p. 395-406, 1995.
  52. KATZ, L.; WARD, R. Structure relations in mixed metal oxides. **Inorganic Chemistry**, v.3, n.2, p.205-211, 1964.
  53. HOJAMBERDIEV, M.; BEKHEET, M. F.; ZAHEDI, E.; WAGATA, H.; VEQUIZO, J.; JHON M.; YAMAKATA, A.; YUBUTA, K.; GURLO, A.; DOMEN, K.; TESHIMA, K. The contrasting effect of the Ta/Nb ratio in (111)-layered B-site deficient hexagonal perovskite  $Ba_5Nb_{4-1}Ta_xO_{15}$  crystals on visible-light-induced photocatalytic water oxidation activity of their oxynitride derivatives. **Dalton Transactions**, v.45, n.31, p.12559-12568, 2016.
  54. PAGOLA, S.; MASSA, N. E.; POLLA, G.; LEYVA, G.; CARBONIO R. E. Infrared and transport properties of the layered perovskite related oxide  $Ba_5Nb_4O_{15}$  and its oxygen deficient phases. **Physica C: Superconductivity**, v.235-240, p.755-756, 1994.
  55. SREEMOOLANADHAN, H.; ISAAC, J.; SOLOMON, S.; SEBASTIAN, M. T.; JOSE, K. A.; MOHANAN, P. Dielectric properties of  $Ba_5Nb_4O_{15}$  ceramic. **Physica**

**Status Solidi (a)**, v.43, n.1, p.K45-K48, 1994.

56. SREEMOOLANADHAN, H.; SEBASTIAN, M. T.; MOHANAN, P. High permittivity and low loss ceramics in the BaO-SrO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Materials Research Bulletin**, v.30, n.6, p.653-658, 1995.
57. MASSA, N. E.; PAGOLA, S.; CARBONIO, R. E. Far-infrared reflectivity and Raman spectra of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. **Physical Review B**, v.53, n.13, p.8148-8150, 1996.
58. SRIVASTAVA, A. M.; ACKERMAN, J. F.; BEERS, W. W. On the luminescence of Ba<sub>5</sub>M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M=Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>). **Journal of Solid State Chemistry**, v.134, n.1, p.187-191, 1997.
59. MISEKI, Y.; KATO, H.; KUDO, A. Water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> photocatalysts with layered perovskite structure prepared by polymerizable complex method. **Chemistry Letters**, v.35, n.9, p.1052-1053, 2006.
60. ZHAO, H.; FENG, S.; XU, W.; SHI, Y.; MAO, Y.; ZHU, X. A rapid chemical route to niobates: hydrothermal synthesis and transport properties of ultrafine Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, n.4, p.965-968, 2000.
61. TABACARU, C.; AGUADERO, A.; SANZ, J.; CHINELATTO, A. L.; THURSFIELD, A.; PÉREZ-COLL, D.; METCALFE, I. S.; FERNANDEZ-DÍAZ, M. T.; MATHER, G. C. Protonic and electronic defects in the 12R-type hexagonal perovskite Sr<sub>3</sub>LaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. **Solid State Ionics**, v.253, p 239-246, 2013.
62. NAKANO, H.; YANO, T.; SUYAMA, Y. Microstructural evolution during crystallization of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> from Ba-Nb ethoxide. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.113, n.1313, p.59-63, 2005.
63. HSIAO, Y. J.; CHANG, Y. H.; CHANG, Y. S.; FANG, T. H. Low-temperature preparation of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics through a sol-gel process. **Journal of the American Ceramic Society**, v.90, n.7, p.2287-2290, 2007.
64. UNTI, L. F. K.; GRZEBIELUCKA, E. C.; CHINELATTO, A. S. A.; MATHER, G. C.; CHINELATTO, A. L. Synthesis and electrical characterization of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Ba<sub>5</sub>Nb<sub>3.9</sub>O<sub>15-δ</sub> (M = Ti, Zr) hexagonal perovskites. **Ceramics International**, v.45, n.4, p.5087-5092, 2019.
65. TSAO, C. Y.; TUAN, W. H.; FENG, K. C. De-sintering of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramic and its influence on microwave characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.37, n.4, p.1517-1521, 2017.
66. KIM, D.-W.; HONG, K. S.; YOON, C. S.; KIM, C. K. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mixtures for LTCC applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, n.14, p.2597-2601, 2003.
67. ZHUANG, H.; ZHENXING, Y.; ZHAO, F.; PEI, J.; LI, L. Microstructure and microwave dielectric properties of Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-BaWO<sub>4</sub> composite ceramics.

- Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 411–415, 2009.
68. ZHENG, H.; WOODWARD, D. I.; GILLIE, L.; REANEY, I.M. Structure and microwave dielectric properties of  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . **Journal of Physics Condensed Matter**, v.18, n.31, p.7051–7062, 2006.
  69. LIOU, Y. C.; LIU, C. Y.; FUNG, K. Z. Synthesis and properties of  $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{15}$  ceramics by a reaction-sintering process. **Ceramics International**, v.34, n.8, p.2079–2083, 2008.
  70. PAGOLA, S.; POLLA, G.; LEYVA, G.; CASAIS, M. T.; ALONSO, J. A.; RASINES, I.; Carbonio, R. E. Crystal structure refinement of  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15-x}$  by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. **Materials Science Forum**, v. 228-231, p. 819-824, 1996.
  71. KUMAR, C. A.; PAMU, D. Dielectric, optical and electric studies on nanocrystalline  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 340, p. 56-63, 2015.
  72. KUMAR, C. A.; PAMU, D. Broadband and Microwave Dielectric Studies on  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  Ceramics Supplemented with Its Nanoparticles for Cryogenic Electronic Applications. **Journal of Electronic Materials**, v.46, n.2, p.917-928, 2017.
  73. CASAIS, M. T.; ALONSO, J. A.; RASINES, I.; HIDALGO, M. A. Preparation, neutron structural study and characterization of  $\text{BaNbO}_3$ : A Pauli-like metallic perovskite. **Materials Research Bulletin**, v.30, n.2, p.201-208, 1995.
  74. SEO, J.; NAKABAYASHI, M.; HISATOMI, T.; SHIBATA, N.; MINEGISHI, T.; KATAYAMA, M.; DOMEN, K. The effects of annealing barium niobium oxynitride in argon on photoelectrochemical water oxidation activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v.7, n.2, p.493-502, 2018.
  75. LEE, C. T; OU, C. C; LIN, Y. C.; HUANG, C. Y.; SU, C. Y. Structure and microwave dielectric property relations in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  system. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.5, p.2273–2280, 2007.
  76. BROOK, R. J. **Ceramic Fabrication Processes - Treatise on Materials Science & Technology**. Elsevier, v.9, p.331-364, 1976.
  77. SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica**, v.25, n.5, p.925–946, 1969.
  78. STEIL, M. C.; THEVENOT, F. Densification of Ytria-Stabilized Zirconia Impedance Spectroscopy Analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v.144, n.1, p.390–398, 1997.
  79. PÉREZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. **Solid State Ionics**, v.181, n.21–22, p.1033–1042, 2010.
  80. KIM, H. S.; BAE, H. B.; JUNG, W. C.; CHUNG, S. Y. Manipulation of Nanoscale

Intergranular Phases for High Proton Conduction and Decomposition Tolerance in BaCeO<sub>3</sub> Polycrystals. **Nano Letters**, v.18, n.2, p.1110–1117, 2018.

81. PASIERB, P.; WIERZBICKA, M.; KOMORNICKI, S.; REKAS, M. Electrochemical impedance spectroscopy of BaCeO<sub>3</sub> modified by Ti and Y. **Journal of Power Sources**, v.194, n.1, p.31-37, 2009.
82. MEDVEDEV, D. A.; LYAGAEVA, J. G.; GORBOVA, E. V.; DEMIN, A. K.; TSIKARAS, P. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. **Progress in Materials Science**, v.75, p.38-79, 2015.
83. SINGH, K.; BARAL, A. K.; THANGADURAI, V. Grain Boundary Space Charge Effect and Proton Dynamics in Chemically Stable Perovskite-Type Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCZGY): A Case Study on Effect of Sintering Temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v.99, n.3, p.866-875, 2015.
84. ILES, N.; KELLOU, A.; KHODJA, K. D.; AMRANI, B.; LEMOIGNO, F.; BOURBIE, D.; AOURAG, H. Atomistic study of structural, elastic, electronic and thermal properties of perovskites Ba(Ti,Zr,Nb)O<sub>3</sub>. **Computational Materials Science**, v.39, n.4, p.896–902, 2007.
85. LINDMAN, A.; BJØRHEIM, T. S.; WAHNSTRÖM, G. Defect segregation to grain boundaries in BaZrO<sub>3</sub> from first-principles free energy calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, n.26, p.13421–13429, 2017.
86. SUN, Y.; LIU, H.; HAO, H.; ZHANG, S. Effect of Oxygen Vacancy on Electrical Property of Acceptor Doped BaTiO<sub>3</sub>–Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> X8R Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v.99, n.9, p.3067-3073, 2016.