

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

LIDYANNE DA SILVA HAGY

ESTUDO DAS ROTAS DE SÍNTESE, MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO E
DIFERENTES DOPANTES NA PRODUÇÃO DE PEROVSKITAS
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Y, Gd, Sm, Yb), PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA

2025

LIDYANNE DA SILVA HAGY

ESTUDO DAS ROTAS DE SÍNTESE, MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO E
DIFERENTES DOPANTES NA PRODUÇÃO DE PEROVSKITAS
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Y, Gd, Sm, Yb), PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais
pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Área de Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Scoton Antonio
Chinelatto

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Virgínia Gelfuso

PONTA GROSSA

2025

H147 Hagy, Lidyanne da Silva
Estudo das rotas de síntese, métodos de sinterização e diferentes dopantes na produção de perovskitas $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (M = Y, Gd, Sm, Yb), para células a combustível / Lidyanne da Silva Hagy. Ponta Grossa, 2025.
244 f.

Tese (Doutorado 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.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Virgínia Gelfuso.

1. Sinterização reativa. 2. Sinterização por micro-ondas. 3. Dopantes. 4. Células a combustível. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Gelfuso, Maria Virgínia. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 621.31

LIDYANNE DA SILVA HAGY

ESTUDO DAS ROTAS DE SÍNTESE, MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO E
DIFERENTES DOPANTES NA PRODUÇÃO DE PEROVSKITAS
 $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Y, Gd, Sm, Yb), PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais, no programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 26 de agosto de 2025.



Documento assinado digitalmente

ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO

Data: 29/08/2025 14:07:03-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

MARIA	2025.08.2
AMPARO	8 08:05:42
BORRELL	
TOMAS	+02'00'

Prof.^a Dr.^a Maria Amparo Borrell Tomás
Doutora em Ciência dos Materiais
Universitat Politècnica de València (UPV)



Documento assinado digitalmente

VANIA CALDAS DE SOUSA

Data: 27/08/2025 12:54:07-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Vânia Caldas de Sousa
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Documento assinado digitalmente

LEONARDO PACHECO WENDLER

Data: 28/08/2025 14:16:54-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Pacheco Wendler
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)



Documento assinado digitalmente

SIDNEI ANTONIO PIANARO

Data: 28/08/2025 14:36:51-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que iluminou meus passos até aqui. Minha fé me fortalece.

Aos meus pais, Amarildo e Lizete, pela vida, pelo amor incondicional, por sempre acreditarem em mim e por entenderem a minha ausência na dedicação a este trabalho. E à minha vó (*in memoriam*) que continua me cuidando. Minhas conquistas serão eternamente dedicadas a vocês.

À minha orientadora e mentora, Adriana Scoton Antonio Chinelatto pela confiança e por ter desempenhado tal função com dedicação e amizade. E à minha coorientadora, Maria Virginia Gelfuso, por todos os ensinamentos transmitidos ao longo desses anos. Aprendi muito com cada uma de vocês.

Aos amigos que durante essa caminhada me incentivaram e torceram por mim. Em especial, à Carolina Kuya Yamashiro, que mesmo longe se fez presente diariamente, ao Fábulo Ribeiro, pela parceria e conversas tanto no Brasil quanto na Espanha; ao João Paulo Mansano pelo auxílio, aprendizados e risadas; e ao Leonardo Wendler por estar sempre solícito e disposto a ajudar nos momentos em que precisei.

Aos meus amigos, Gustavo Souza Alves e Kethlinn Ramos, destaco meus sinceros agradecimentos e a importância em minha vida. Profissionalmente e pessoalmente, ambos contribuem de forma única e fazem a diferença em meus dias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PPGECEM-UEPG, bem como a todos professores, funcionários e técnicos do DEMA-UEPG, pelo suporte e auxílio durante a execução dessa pesquisa. Em especial ao professor Adilson Luiz Chinelatto e ao técnico Milton Domingos Michel por estarem sempre disponíveis para me ajudar.

Ao CLabMu, ao GDMaF (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), a Universidade de São Paulo (FZEA-USP) e ao Instituto de Cerâmica y Vidrio (ICV-Madrid), pela infraestrutura utilizada, disponibilidade de equipamentos e aos funcionários, colegas e professores de cada instituição.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro para realização dessa pesquisa, processo 88887.686002/2022-00 e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro para realização do doutorado sanduíche processo 200983/2022-9.

A tarefa não é tanto ver aquilo
que ninguém viu, mas pensar o
que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê.

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

As células a combustível são formadas por dois eletrodos separados por um eletrólito e produzem energia elétrica através de fontes renováveis. Dentre os tipos de células a combustível estão as Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS), as quais operam com um eletrólito cerâmico sólido denso e cuja temperatura de operação é a mais alta em relação aos demais tipos. Uma rota promissora para a redução da temperatura de operação desse tipo de célula a combustível é a utilização de cerâmicas com condução protônica, como as perovskitas à base de cerato de bário e zirconato de bário, que, entretanto, demandam longos tempos e altas temperaturas de sinterização. Para aprimorar a sinterabilidade dessas cerâmicas, recursos que podem ser utilizados são a adição de óxidos que atuam como auxiliares de sinterização e métodos de sinterização não convencionais, como a sinterização reativa e sinterização por micro-ondas. Neste trabalho, investigou-se a formação da fase perovskita e o desempenho elétrico de cerâmicas à base de $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZM, M = dopante), preparadas pela rota de síntese por reação no estado sólido (SSR) e pela sinterização reativa (SSRS), utilizando sinterização convencional e assistida por micro-ondas. Foram investigados os efeitos dos dopantes Sm, Gd, Y e Yb, do aditivo de sinterização ZnO (2%mol), e no caso da rota SSRS, parâmetros como taxa de aquecimento, tempo de mistura e patamar de sinterização também foram avaliados. A formação da perovskita foi influenciada pelas propriedades eletrônicas dos dopantes, com tendência crescente de reatividade: $\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$. O ZnO foi essencial para a densificação nas rotas SSR e SSRS, com destaque para a sinterização por micro-ondas, que possibilitou alta densificação (>95%) em apenas 30 minutos e mitigou perdas de bário por volatilização. Na sinterização reativa, apenas as amostras dopadas com Sm obtiveram porosidade aparente inferior a 5%. Entre as SSRS, as amostras dopadas com Sm e sinterizadas por micro-ondas apresentaram a maior condutividade total (~1,00 mS/cm), enquanto a amostra SSR dopada com Gd, sem uso do ZnO, alcançou o melhor desempenho elétrico geral (2,20 mS/cm), contrariando expectativas baseadas no aprisionamento de prótons e na eletronegatividade. Observou-se ainda que a sinterização por micro-ondas promoveu diferente contribuição da condutividade de contorno de grão, reduzindo a energia de ativação para a condução. De forma geral, os resultados indicam que a combinação de rota SSRS, sinterização por micro-ondas e dopantes apropriados permite a obtenção de eletrólitos cerâmicos densos e condutivos com significativa economia de tempo de processamento (>35h), sem comprometer as propriedades microestruturais e de transporte.

Palavras-chave: Sinterização reativa. Sinterização por micro-ondas. Dopantes. Células a combustível.

ABSTRACT

Fuel cells are composed of two electrodes separated by an electrolyte and generate electrical energy from renewable sources. Among the various types, Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) operate with a dense solid ceramic electrolyte and present the highest operating temperature. A promising strategy to reduce this temperature is the use of proton-conducting ceramics, such as barium cerate and barium zirconate-based perovskites. However, these materials require high sintering temperatures and long processing times. To enhance their sinterability, approaches such as the addition of sintering aids and the use of non-conventional sintering techniques, like reactive sintering and microwave-assisted sintering can be applied. This work investigates the perovskite phase formation and electrical performance of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZM, M = dopant)-based ceramics, prepared via solid-state reaction (SSR) and solid-state reactive sintering (SSRS), using both conventional and microwave-assisted sintering. The effects of Sm, Gd, Y, and Yb dopants, as well as the sintering additive ZnO (2 mol%), were investigated. In the case of the SSRS route, parameters such as heating rate, mixing time, and sintering dwell time were evaluated. Perovskite formation was influenced by the electronic properties of the dopants, with increasing reactivity following the order: $\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$. ZnO proved essential for densification in both SSR and SSRS routes, with emphasis on microwave sintering, which enabled high densification (>95%) in only 30 minutes and mitigated barium losses due to volatilization. In the case of reactive sintering, only the Sm-doped samples achieved apparent porosity below 5%. Among the SSRS, the Sm-doped samples sintered via microwave exhibited the highest total conductivity (~1.00 mS/cm), while the SSR sample doped with Gd, without ZnO, achieved the best overall electrical performance (2.20 mS/cm), contradicting expectations based on proton trapping and electronegativity. Moreover, microwave sintering promoted a distinct contribution of grain boundary conductivity, reducing the activation energy for conduction. Overall, the results indicate that the combination of the SSRS route, microwave sintering, and suitable dopants enable the production of dense conductive ceramic electrolytes with significant processing time savings (> 35h), without compromising microstructural and transport properties.

Keywords: Reactive sintering. Microwave sintering. Dopants. Fuel cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica da célula a combustível de óxido sólido.	29
Figura 2 - Representação de células com configurações (a) planar e (b) tubular.	30
Figura 3 - Representação da estrutura perovskita baseada em um zirconato de bário.	34
Figura 4 - Efeito do raio iônico dos cátions dos sítios A e B na distorção da estrutura perovskita.	35
Figura 5 - Diferentes poços potenciais (a) padrão (hoping model), (b) de dois níveis (modelo Grotthuss) e (c) para estrutura superiônica (aberta).....	38
Figura 6 - Representação esquemática das duas etapas associadas ao mecanismo Grotthuss.....	39
Figura 7 - Diferenças entre as células a combustível de óxido sólido (a) condução íons oxigênio e (b) condução protônica.	40
Figura 8 - Pesquisas em materiais óxidos condutores de prótons com estruturas de perovskita para cada sistema específico.....	41
Figura 9 - Relação do teor de Zr “x” para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (a) nos parâmetros de rede de uma estrutura pseudocúbica à temperatura ambiente e (b) nas estruturas formadas em função da temperatura.	43
Figura 10 - Representação esquemática do aprisionamento de prótons em óxidos perovskitas dopadas com cátions trivalentes.	45
Figura 11 - Relação da condutividade elétrica total e da energia de ativação em função do raio iônico do dopante.	47
Figura 12 - Etapas da rota de processamento utilizando a síntese por reação no estado sólido.	48
Figura 13 - Sinterização via fase líquida $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$	52
Figura 14 - Relação entre a densidade relativa e o raio iônico do aditivo de sinterização.	53
Figura 15 - Comparação entre o aquecimento do corpo de prova (a) forno convencional e (b) forno micro-ondas.	54
Figura 16 - Forno micro-ondas utilizando um material susceptor para aquecimento de um material cerâmico.	56

Figura 17 - Etapas da rota de processamento utilizando a sinterização reativa no estado sólido (SSRS).	57
Figura 18 - Comparação das etapas da sinterização no estado sólido, via fase líquida e sinterização reativa.	59
Figura 19 - Caixa refratária e susceptor (SiC) utilizados na sinterização por micro-ondas.	65
Figura 20 - Resumo das rotas, taxas, temperaturas e patamares de sinterização utilizados.	69
Figura 21 - Difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese SSR (calcinados a 1250°C) (a) puras e (b) com ZnO.....	75
Figura 22 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese SSR das amostras puras e com o aditivo de sinterização.....	77
Figura 23 - Representação esquemática da configuração eletrônica e níveis de energia das camadas, dos elementos terras-raras: (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb. ..	79
Figura 24 - Entalpia de ionização para as três primeiras energias de ionização dos elementos terras-raras utilizados como dopantes (Y, Gd, Sm e Yb).....	81
Figura 25 - Difratogramas de raios X dos pós da mistura de 2h para a SSRS (a) puras, (b) com ZnO e (c) composição R2-BCZY com identificação das fases.....	83
Figura 26 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na mistura de 2h-SSRS das amostras puras e com o aditivo de sinterização.....	85
Figura 27 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na mistura de 2h-SSRS e mistura de 6h-SSRS das amostras com o aditivo de sinterização.	85
Figura 28 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos nas misturas de 2h-SSRS, 6h-SSRS e 12h-SSRS das amostras com o aditivo de sinterização e com Gd e Sm como dopante.....	86
Figura 29 - Difratograma de raios X do pó obtido na mistura de 12h-SSRS da composição com Sm como dopante e com o aditivo de sinterização.	87
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos na síntese para os diferentes dopantes, amostras puras (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb e amostras com 2%mol ZnO (e) Y, (f) Gd, (g) Sm e (h) Yb.	88
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após a mistura de 2h-SSRS para os diferentes dopantes, amostras puras (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb e amostras com 2%mol ZnO (e) Y, (f) Gd, (g) Sm e (h) Yb.....	89

Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos nas duas rotas (a) SSR e (b) Mistura 2h-SSRS para a composição BCZY.....	90
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Y como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h e (c) mistura 6h.....	91
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Yb como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h e (c) mistura 6h.....	91
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Gd como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h, (c) mistura 6h e (d) mistura 12h.....	92
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Sm como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h, (c) mistura 6h e (d) mistura 12h.....	92
Figura 37 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1200°C/4h.	93
Figura 38 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1350°C/4h.	94
Figura 39 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.	96
Figura 40 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h.	98
Figura 41 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR com ZnO, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.	99
Figura 42 - Espectros Raman das amostras SSR com e sem aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h.	103
Figura 43 - Espectros Raman das amostras SSR com e sem aditivo de sinterização, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h.	107
Figura 44 - Comparação dos espectros Raman das amostras SSR com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C.....	108
Figura 45 - Valores de porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.	111
Figura 46 - Valores de porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.	113
Figura 47 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1200°C/4h das amostras (a) BCZY22 e (b) BCZSm22.....	120

Figura 48 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1350°C/4h das amostras (a) BCZYZ2, (b) BCZGdZ2, (c) BCZSmZ2 e (d) BCZYbZ2.	121
Figura 49 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1500°C/4h das amostras (a) BCZY, (b) BCZGd, (c) BCZSm, (d) BCZYb, (e) BCZYZ2, (e) BCZGdZ2, (g) BCZSmZ2 e (h) BCZYbZ2.	123
Figura 50 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h das amostras (a) BCZYZ2-MW, (b) BCZGdZ2-MW, (c) BCZSmZ2-MW e (d) BCZYbZ2-MW.	125
Figura 51 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h das amostras (a) BCZYZ2-MW, (b) BCZGdZ2-MW, (c) BCZSmZ2-MW e (d) BCZYbZ2-MW.	126
Figura 52 - Exemplo dos espectros de impedância obtido, amostra BCZSmZ2-MW 1400°C/0,5h, e respectivos circuitos equivalentes adotados nas temperaturas de medida: (a) 350°C e (b) 550°C.	129
Figura 53 - Representação esquemática do efeito de carga espacial baseado no modelo de Mott-Schottky. A relação entre a espessura de contorno de grão e carga espacial também é representada.	131
Figura 54 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.	132
Figura 55 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.	139
Figura 56 - Comparação da condutividade elétrica total e raio iônico dos dopantes, das amostras SSR sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.	142
Figura 57 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSR com ZnO, que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica total, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.	144
Figura 58 - Comparação entre a relação de raios iônicos B/M, a eletronegatividade dos dopantes e os maiores valores de condutividade elétrica total das amostras SSR sinterizadas (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.	146
Figura 59 - Difratogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1350°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.	149

Figura 60 - Difrátogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar de 4, 8 e 12h.....	150
Figura 61 - Destaque para o pico principal dos difratogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar de 4, 8 e 12h.	152
Figura 62 - Difrátogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	153
Figura 63 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2 e 6h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	154
Figura 64 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	156
Figura 65 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2 e 6h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1600°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	157
Figura 66 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1600°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	159
Figura 67 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2h, 6h e 12h-SSRS, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 225°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	161
Figura 68 - Difrátogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°	162
Figura 69 - Espectros Raman das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.	164

Figura 70 - Espectros Raman das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, com aditivo de sinterização, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min.	167
Figura 71 - Comparação dos espectros Raman das amostras da mistura 2h-SSRS, com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min) a 1500°C.	170
Figura 72 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 10°C/min com a variação (a) da temperatura de sinterização e (b) do tempo de patamar na sinterização a 1500°C.	172
Figura 73 - Comparação dos valores de PA das amostras SSRS-R2 e R6 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 5 e 10°C/min (a) R2-1500°C/4h, (b) R2-1600°C/4h, (c) R6-1500°C/4h e (d) R6-1600°C/4h.	178
Figura 74 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2, R6 e R12 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 10°C/min a (a) 1500°C/4h e (b) 1600°C/4h.....	180
Figura 75 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2, R6 e R12 sinterizadas por micro-ondas (a) 1500°C/0,5h com taxa de aquecimento de 450°C/min e (b) das amostras dopadas com Gd e Sm, variando a taxa de aquecimento para 255°C/min.	181
Figura 76 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min) a 1500°C.....	185
Figura 77 - Diagrama de fases entre o sistema BaO _{2-x} -ZnO.	186
Figura 78 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) R2-BCZY, (b) R2-BCZGd, (c) R2-BCZYb, (d) R2-BCZYZ2, (e) R2-BCZGdZ2 e (f) R2-BCZYbZ2 e, da mistura de 6h-SSRS (g) R6-BCZYZ2, (h) R6-BCZGdZ2 e (i) R6-BCZYbZ2.....	189
Figura 79 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1600°C/4h da composição R-BCZGdZ2 e variando a taxa de aquecimento. Mistura de 2h-SSRS (a) 5°C/min, (b) 10°C/min e mistura de 6h-SSRS (c) 5°C/min e (d) 10°C/min.	191

Figura 80 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, variando o patamar de sinterização, da mistura de 2h-SSRS: R2-BCZSm (a) 4h e R2-BCZSmZ2 (b) 4h, (c) 8h e (d) 12h.....	193
Figura 81 - Micrografias da superfície de fratura da composição R-BCZSmZ2 na sinterização reativa convencional, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a 1500°C/4h (a) R2-BCZSmZ2, (b) R6-BCZSmZ2, (c) R12-BCZSmZ2 e a 1600°C/4h (d) R2-BCZSmZ2, (e) R6-BCZSmZ2 e (f) R12-BCZSmZ2.....	195
Figura 82 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min, das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) R2-BCZYZ2-MW, (b) R2-BCZGdZ2-MW, (c) R2-BCZYbZ2-MW e mistura de 6h-SSRS (d) R6-BCZYZ2-MW, (e) R6-BCZGdZ2-MW e (f) R6-BCZYbZ2-MW.....	198
Figura 83 - Micrografias da superfície de fratura da composição R-BCZSmZ2-MW na sinterização reativa por micro-ondas a 1500°C/0,5h com de taxa de aquecimento: 225°C/min (a) R2-BCZSmZ2-MW, (b) R6-BCZSmZ2-MW, (c) R12-BCZSmZ2-MW e 450°C/min (d) R2-BCZSmZ2-MW, (e) R6-BCZSmZ2-MW e (f) R12-BCZSmZ2-MW.....	200
Figura 84 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.	202
Figura 85 - Micrografia da superfície polida e atacada termicamente da amostra com pior desempenho elétrico, R12-BCZSmZ2-MW, sinterizada por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min.....	207
Figura 86 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.....	212
Figura 87 - Condutividade elétrica total das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente a 1500°C (10°C/min) e por micro-ondas SSR a 1400°C/0,5h e SSRS a 1500°C/0,5h (450°C/min).....	215
Figura 88 - Comparação dos espectros Raman das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).	218

Figura 89 - Micrografias da superfície polida das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).	221
Figura 90 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).	224

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas de óxidos perovskitas.	36
Tabela 2 - Resultados encontrados na literatura para várias composições do sistema BCZ dopadas, onde foram empregados diferentes métodos de síntese e sinterização.	61
Tabela 3 - Matérias primas utilizadas como precursores.	62
Tabela 4 - Composições obtidas após a síntese por reação no estado sólido.	64
Tabela 5 - Composições obtidas após a etapa de mistura.	66
Tabela 6 - Propriedades eletrônicas periódicas dos elementos terras-raras utilizados como dopantes.	78
Tabela 7 - Picos principais (2 θ) identificados em comparação com a ficha padrão do óxido precursor respectivo para cada dopante.	84
Tabela 8 - Comparação tamanho de partículas entre os pós da síntese BCZY e da mistura de 2h R2-BCZY.	91
Tabela 9 - Fator de Goldschmidt das composições BCZY, BCZGd, BCZSm e BCZYb.	101
Tabela 10 - Descrição das bandas encontradas nos espectros Raman, nomenclatura adotada e seus respectivos modos ativos Raman associados.	102
Tabela 11 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.	112
Tabela 12 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.	114
Tabela 13 - Valores do tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR, sinterizadas convencionalmente.	133
Tabela 14 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR, sinterizadas por micro-ondas.	140
Tabela 15 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente.	175
Tabela 16 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas por micro-ondas.	183

Tabela 17 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSRS, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.	204
Tabela 18 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR e SSRS com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.....	217
Tabela 19 - Percentual de elementos teórico e medido, baseado nos resultados de mapeamento por EDS, das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).	222
Tabela 20 - Percentual de elementos teórico e medido, baseado nos resultados de espectros pontuais por EDS, das amostras SSRS com melhor desempenho elétrico, R-BCZSmZ2, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).	223

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCZ	Sistema Cerato e Zirconato de bário
BCZM	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ onde M representa o dopante
BCZGd	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BCZSm	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BCZY	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BCZYb	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
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
CaCMD	Célula a Combustível de Metanol Direto
CaCOS	Célula a Combustível de Óxido Sólido
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>
CON	Sinterização Convencional
DA	Densidade Aparente
DR	Densidade Relativa
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIS	Espectroscopia de Impedância
GDC	Céria Dopada com Gadolínio
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
<i>Imma</i>	Grupo Espacial Ortorrômico
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$
LSGM	Galato de Lantânio
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
LPS	Sinterização Via Fase Líquida
MEV / FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Sinterização Micro-ondas
ORR	Reação de Redução de Oxigênio
PA	Porosidade Aparente
PCFC	Célula a Combustível de Cerâmica Protônica

<i>Pm-3m</i>	Grupo Espacial Cúbico
<i>Pnma</i>	Grupo Espacial Ortorrômbico
PVB	Polivinil Butiral
<i>R-3c</i>	Grupo Espacial Romboédrico
R2-	Mistura SSRS de 2h
R6-	Mistura SSRS de 6h
R12-	Mistura SSRS de 12h
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SSR	Reação no Estado Sólido
SSRS	Sinterização Reativa no Estado Sólido
SSS	Sinterização no Estado Sólido
TX	Taxa de aquecimento ou resfriamento
Z	Número atômico
ZEI/YSZ	Zircônia Estabilizada com Ítrio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3	REVISÃO DA LITERATURA	26
3.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	26
3.1.1	Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS)	27
3.1.2	Estrutura Perovskita	33
3.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE CONDUÇÃO PROTÔNICA	36
3.2.1	Sistema Cerato e Zirconato de Bário	41
3.2.2	Dopantes	44
3.3	SÍNTESE DE PEROVSKITAS DO SISTEMA Ba(Ce,Zr)O ₃	47
3.4	SINTERIZAÇÃO	50
3.4.1	Aditivos de Sinterização	51
3.4.2	Sinterização por Micro-ondas	54
3.4.3	Sinterização Reativa no Estado Sólido	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1	ROTA CONVENCIONAL	63
4.1.1	Síntese - Reação no Estado Sólido (SSR)	63
4.1.2	Sinterização - Convencional	64
4.1.3	Sinterização - Micro-ondas	64
4.2	SINTERIZAÇÃO REATIVA NO ESTADO SÓLIDO	65
4.2.1	Mistura dos Precursores	65
4.2.2	Sinterização Reativa - Convencional	67
4.2.3	Sinterização Reativa - Micro-ondas	68
4.3	RESUMO ROTAS DE PROCESSAMENTO	68
4.4	CARACTERIZAÇÕES	70
4.4.1	Difração de Raios X (DRX)	70
4.4.2	Espectroscopia Raman	70
4.4.3	Densidade Aparente (DA) Porosidade Aparente (PA)	70
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
4.4.5	Espectroscopia de Impedância (EIS)	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	75
5.1.1	Síntese Reação no Estado Sólido - SSR	75
5.1.2	Mistura dos Precursores para Sinterização Reativa - SSRS	83
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós - SSR e SSRS	87
5.2	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS	93
5.2.1	Síntese Reação no Estado Sólido - SSR	93
5.2.1.1	Efeitos das variáveis na formação da fase perovskita	93
5.2.1.2	Efeito das variáveis na densificação das amostras	110
5.2.1.3	Efeito das variáveis no desenvolvimento microestrutural	120
5.2.1.4	Efeito das variáveis na condutividade elétrica dos eletrólitos BCZM	129

5.2.2	Sinterização Reativa - SSRS.....	148
5.2.2.1	Efeito das variáveis na formação da fase perovskita	148
5.2.2.2	Efeito das variáveis na densificação das amostras	172
5.2.2.3	Efeito das variáveis no desenvolvimento microestrutural.....	188
5.2.2.4	Efeito das variáveis na condutividade elétrica dos eletrólitos BCZM.....	202
5.2.3	Considerações Finais - Resumo das Rotas SSR e SSRS	214
6	CONCLUSÕES	228
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	231
	REFERÊNCIAS.....	232

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia limpa e renovável tem se destacado como uma das principais preocupações globais atuais. Esse interesse não apenas reflete uma consciência crescente sobre os impactos ambientais das fontes de energia convencionais, mas também impulsiona a cooperação internacional, o estabelecimento de protocolos e o avanço das pesquisas nesse campo. A transição para fontes de energia renovável é essencial devido aos efeitos adversos das fontes não renováveis no meio ambiente, incluindo o esgotamento de recursos naturais e o agravamento do aquecimento global.

Nesse contexto, as células a combustível de óxido sólido (CaCOS) emergem como uma tecnologia promissora para a geração de energia limpa e eficiente. Estas células operam convertendo diretamente a energia química em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, resultando em baixas emissões de poluentes e maior eficiência energética em comparação com os motores de combustão interna.

O aumento exponencial do número de projetos mundiais de pesquisa e desenvolvimento de CaCOS, reflete o crescente interesse nesta tecnologia energética. Um roteiro europeu para 2020-2030 confirma ainda mais esta tendência, uma vez que as estimativas preveem uma forte difusão dos sistemas CaCOS e a sua penetração no mercado, com a consequente redução de custos devido à economia de escala.

A viabilidade e eficácia das CaCOS dependem significativamente da escolha e do desempenho do eletrólito utilizado. Dentre os materiais estudados para esse fim, destacam-se os eletrólitos baseados em solução sólidas entre cerato e zirconato de bário, BCZ, os quais apresentam potencial para condução protônica em temperaturas mais baixas (400-700°C), contribuindo para a redução da temperatura de operação das células. A composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZM) se destaca e é amplamente pesquisada, pois apresenta uma combinação entre alta condutividade protônica e a estabilidade química necessária. Para otimizar as propriedades desse eletrólito, têm sido investigados dopantes (M) como ítrio (Y), itérbio (Yb), gadolínio (Gd) e samário (Sm), bem como a utilização de aditivos de sinterização, como o óxido de zinco (ZnO), visando melhorar a densificação e a sinterabilidade do material.

Além disso, métodos avançados de sinterização, como a sinterização reativa e a sinterização por micro-ondas, têm sido explorados para superar os desafios

associados à fabricação desses eletrólitos, como a alta temperatura ($>1600^{\circ}\text{C}$) e o tempo prolongado (4-30h) de sinterização. Essas técnicas oferecem a possibilidade de reduzir os custos e o consumo de energia, além de melhorar a eficiência e as propriedades finais dos materiais.

Portanto, esta pesquisa visa contribuir para o avanço do conhecimento sobre o desenvolvimento de eletrólitos cerâmicos para células a combustível de óxido sólido, explorando a influência de dopantes e do ZnO como aditivo de sinterização, nos diferentes métodos de sinterização, sendo eles: sinterização reativa convencional, sinterização em micro-ondas e sinterização reativa assistida em micro-ondas. Espera-se que os resultados obtidos possam impulsionar a aplicação prática desses materiais em sistemas de geração de energia limpa e renovável, promovendo, assim, um futuro mais sustentável e ambientalmente consciente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é produzir a perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, por meio da sinterização reativa no estado sólido e comparar com a rota convencional de síntese por reação no estado sólido. Serão estudados diferentes elementos como dopantes ($\text{M}=\text{Y}$, Yb , Gd e Sm), o ZnO como aditivo de sinterização e dois métodos distintos de sinterização (convencional e micro-ondas), visando produzir uma cerâmica densa e que possua propriedades elétricas adequadas para ser utilizada como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}$, Yb , Gd , Sm) por reação no estado sólido (SSR), utilizando óxido de zinco como aditivo de sinterização;
- Estudar a sinterização convencional das perovskitas produzidas pelo método de síntese SSR, visando obter uma alta densidade e uma redução na temperatura de sinterização com o uso do aditivo;
- Estudar a sinterização por micro-ondas das perovskitas (com e sem o aditivo de sinterização) produzidas pelo método de síntese SSR, visando obter uma alta densificação, com tempos e temperaturas menores que a sinterização convencional;
- Produzir a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}$, Yb , Gd , Sm) por sinterização reativa no estado sólido (SSRS), utilizando óxido de zinco como aditivo de sinterização, por meio da sinterização convencional;
- Produzir a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Y}$, Yb , Gd , Sm) por sinterização reativa no estado sólido (SSRS), utilizando óxido de zinco como aditivo de sinterização, por meio da sinterização micro-ondas;
- Caracterizar física, estrutural e microestruturalmente as perovskitas produzidas;
- Caracterizar as propriedades elétricas das perovskitas sinterizadas densas ($\text{PA} < 5,0\%$) para verificar a influência dos dopantes, do aditivo de sinterização

e dos diferentes métodos de síntese e sinterização utilizados na condutividade elétrica das cerâmicas.

- Baseando-se nos efeitos de todas as variáveis estabelecidas e, principalmente, nos resultados obtidos na caracterização das propriedades elétricas, definir os melhores parâmetros (dopante, uso do aditivo, temperatura de sinterização e taxa de sinterização) para cada rota estudada.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis tornou-se imperativo para mitigar os impactos adversos decorrentes da utilização de combustíveis fósseis. Além de serem recursos finitos, os combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, são responsáveis pelo aquecimento global devido às emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Diante dessa realidade, governos em todo o mundo estão implementando regulamentações destinadas a limitar tais emissões e estão incentivando ativamente a adoção de alternativas de energias limpas [1,2].

O avanço de tecnologias de energia renovável, como solar, eólica, hidrelétrica e células de combustível, desempenha um papel fundamental nessa transição para um futuro mais sustentável. Essas fontes de energia não apenas oferecem uma alternativa mais limpa e renovável, mas também contribuem para a diversificação da matriz energética, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis [1,3,4].

As células a combustível são uma alternativa promissora de geração de energia elétrica sem a necessidade de combustão e emissão de gases com efeito estufa quase nula. Elas convertem eletroquimicamente energia química em eletricidade com uma alta eficiência, pois não são limitadas pela eficiência máxima de um ciclo reversível de Carnot [5,6]. São sistemas compostos por um eletrólito que fica em contato com dois eletrodos, alimentados por um combustível (H_2 e hidrocarbonetos) e um oxidante (em geral ar ambiente). O processo de conversão ocorre de maneira contínua enquanto forem fornecidos combustível e oxidante aos eletrodos do sistema [2,7,8].

As células a combustível têm tido destaque em aplicações de Cogeração, também conhecida como *Combined Heat and Power* (CHP). É um sistema que produz simultaneamente energia elétrica e calor útil a partir de uma única fonte de energia. Essa tecnologia é considerada eficiente e sustentável, pois aproveita o calor que normalmente seria perdido em processos de geração de energia. As células a combustível, embora não sejam o tipo mais comum de tecnologia CHP, podem ser utilizadas, especialmente em aplicações de micro-CHP (μ CHP).

Uma rota europeia de transição energética mostra que ao final do ano de 2020, mais de 2.000 células a combustível (μ CHP) estavam presentes no território,

com um custo do sistema estimado em 10.000 €/kW, sendo que a maior instalação na Europa possuía 1,4 MW. No cronograma e com as políticas e incentivos derivados dessa rota, estima-se que os custos do sistema irão reduzir para 2.000 €/kW. Com relação ao desempenho da célula, o aperfeiçoamento tecnológico permitirá uma elevada redução de sua degradação, implicando em uma perda de tensão de 0,6% para 0,2% (a cada 1000h), garantindo assim, um importante prolongamento da vida útil da célula. Até o ano de 2030, prevê-se que haverá uma ampla difusão da utilização das μ CHP, tanto para usos residenciais como comerciais, com mais de 2,5GW de potência instalada. Assim, prevê-se que haja uma venda de 500MW por ano [9].

As células a combustível são classificadas baseando-se nas características do eletrólito empregado, podendo ser: alcalinas (CaCA), ácido fosfórico (CaCAF), membrana eletrolítica polimérica (CaCMP), carbonato fundido (CaCCF), célula a combustível de metanol direto (CaCMD) e óxido sólido (CaCOS) [2,7,8,10]. Cada eletrólito utilizado nos tipos de células irá refletir na temperatura de operação e, conseqüentemente, nas aplicações de cada uma. Em termos gerais, os tipos de células citados podem ser subdivididos em operação em alta temperatura (CaCOS e CaCCF) e em baixa temperatura (CaCMP, CaCAF, CaCMD e CaCA) [11].

3.1.1 Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS)

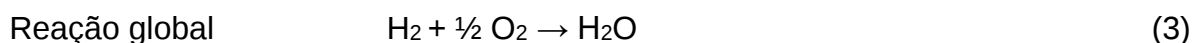
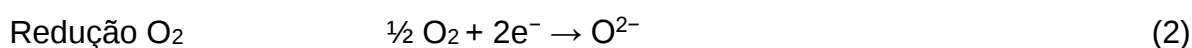
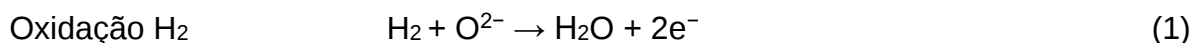
As células a combustível de óxido sólido (CaCOS), ou do inglês Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), destacam-se dos outros tipos de células devido ao eletrólito ser uma cerâmica sólida condutora de íons. As CaCOS são caracterizadas por serem associadas a tecnologias com maior eficiência na geração de energia, operação silenciosa, baixa emissão de CO₂ e vida útil longa, entre 40 e 80 mil horas [2,7,11,12].

As CaCOS operam na faixa de temperatura entre 600 e 1000°C, pelo fato de que os óxidos empregados como eletrólito manifestam a elevada condutividade elétrica necessária nestas altas temperaturas. A primeira identificação de óxidos que apresentavam a alta condutividade elétrica nessas altas temperaturas foi realizada por Nernst (1899). Essa é a principal característica dessas células e confere às CaCOs o potencial de aplicação a temperaturas de operação muito superiores em comparação com os demais tipos de células. Outro aspecto notável das CaCOS é a diversidade dos combustíveis que podem ser empregados. Essas células não são dependentes da alimentação de hidrogênio puro, ou seja, podem ser alimentadas por uma

variedade de outras fontes de hidrogênio, como hidrocarbonetos, metanol e etanol [5,7,9–11]. Essa versatilidade é de grande relevância, pois supera desafios associados ao uso do hidrogênio puro, como os problemas associados ao armazenamento e transporte, que devido à baixa energia de ignição e ampla faixa de inflamabilidade geram grande risco [10,13]. Portanto, o desenvolvimento, diversificação e uso de outros combustíveis nas CaCOS, não apenas contribui para a segurança, como também para a constante evolução desse tipo de tecnologia limpa [13].

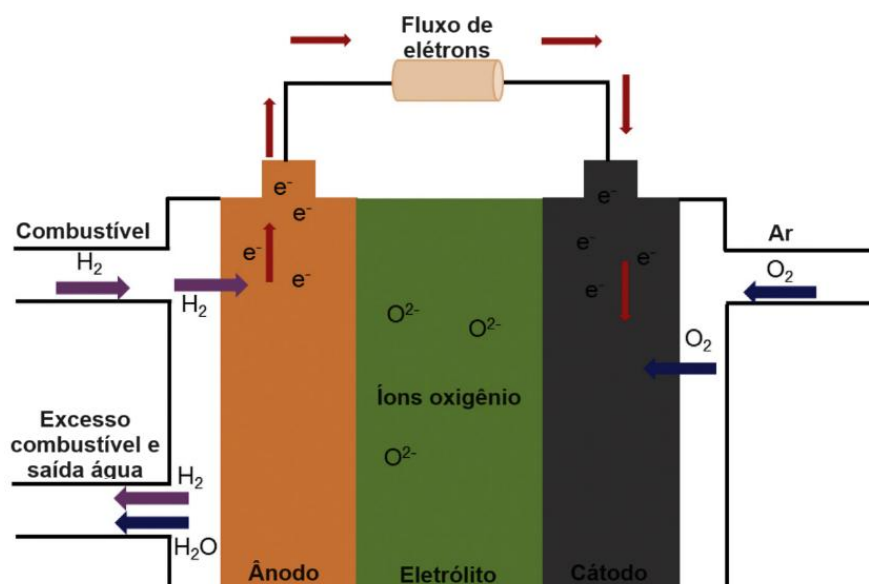
As reações e processos eletroquímicos que ocorrem nas CaCOS são extremamente exotérmicos, permitindo a cogeração de eletricidade e calor. Essa característica possibilita a utilização de dispositivos de recuperação de calor, o que pode melhorar ainda mais a eficiência do sistema. O calor residual gerado nas CaCOS pode ser direcionado para uso em turbinas a gás ou outros ciclos termodinâmicos, maximizando o emprego da energia produzida. Porém, a alta temperatura de operação pode ser prejudicial em termos de durabilidade e estabilidade físico-química da célula. Todos os materiais utilizados no sistema precisam ser capazes de suportar as altas temperaturas empregadas ($>800^{\circ}\text{C}$), bem como as tensões e reações associadas a essas condições extremas, sendo essa, uma condição crucial, uma vez que, a degradação dos materiais pode impactar negativamente o desempenho a longo prazo e a vida útil da célula [7,9,11,13].

De maneira simples, como mostra a Figura 1, a célula é constituída por dois eletrodos porosos (anódico e catódico) e um eletrólito denso (sólido) situado entre os dois; e seu funcionamento é baseado nas reações que ocorrem nos eletrodos. No anodo, alimentado por um combustível, ocorre a reação de oxidação do hidrogênio, enquanto no cátodo, em contato com ar, ocorre a reação de redução do oxigênio. Os íons de oxigênio (O^{2-}), provenientes do cátodo, se movimentam pelo eletrólito e reagem com o hidrogênio (H_2) do ânodo, gerando água, enquanto os elétrons circulam por um circuito externo [2,9–11,14]. As reações 1, 2 e 3 apresentam a reação de oxidação do hidrogênio, redução do oxigênio e reação global do funcionamento de uma CaCOS, respectivamente.



O ânodo, em contato com o combustível e com o eletrólito, deve permitir a difusão do gás combustível para os sítios reativos na interface com o eletrólito, fornecendo sítios para as reações de oxidação do gás combustível com os íons O^{2-} e deve favorecer o transporte dos elétrons gerados para o circuito externo. O cátodo, em contato com o oxigênio e o eletrólito, deve catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo para o sítio de reação de redução. Por sua vez, o eletrólito deve evitar a mistura de gases provenientes dos eletrodos, permitir o transporte de íons e induzir o movimento dos elétrons pelo circuito externo [2,9,11,13].

Figura 1 - Estrutura básica da célula a combustível de óxido sólido.



Fonte: Adaptado de SINGH, M.; ZAPPA, D.; COMINI, E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 54, p. 27643–27674, 2021 [12].

Para garantir o funcionamento descrito das CaCOS, é imperativo que tanto os eletrodos quanto o eletrólito atendam a alguns requisitos mínimos. O eletrólito deve ser um isolante eletrônico, possuir alta condutividade iônica e ser altamente denso. Em contrapartida, os eletrodos, cátodo e ânodo, devem ter uma estrutura porosa e exibir alta condutividade eletrônica e iônica, com objetivo de promover o transporte adequado e rápido dos gases até os locais de reação e dos íons e elétrons gerados pelas reações [2,10,11].

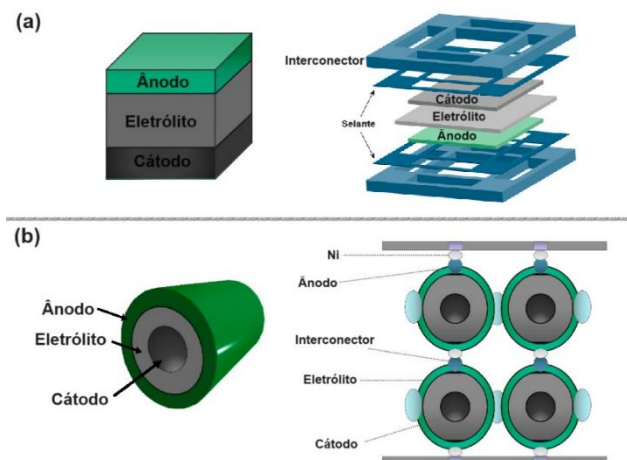
Além disso, tanto os eletrodos quanto o eletrólito devem apresentar estabilidade química em atmosferas oxidantes e redutoras, estabilidade térmica,

morfológica e mecânica aceitável. A boa compatibilidade química, térmica e mecânica entre todos os componentes que constituem a célula, incluindo eletrodos, eletrólito, selantes e interconectores, é crucial [2,10,11]. Por exemplo, diferenças entre os coeficientes de expansão térmica podem induzir a problemas de junta e de vedação, prejudicando o funcionamento e vida útil da célula. Alcançar uma boa compatibilidade com métodos de fabricação acessíveis economicamente representa um grande desafio das CaCOS [9,10,12].

Os interconectores e selantes também integram o sistema da célula devido à necessidade do empilhamento de células unitárias para obtenção de maiores potências elétricas. Os interconectores promovem o contato e a conexão entre cada célula unitária, além de garantir o bloqueio entre as atmosferas redutoras do ânodo e oxidante do cátodo. Por outro lado, os selantes garantem a vedação ao longo do empilhamento [2,10,11,14].

O empilhamento pode ser realizado de duas maneiras distintas: a configuração tubular e a configuração planar, como mostrado na Figura 2. Geralmente, as células planares são suportadas pelo ânodo e as tubulares pelo eletrólito. A configuração planar possui um projeto mais simples e custos mais baixos e propicia maior densidade de corrente e baixa resistência interna. Já a configuração tubular apresenta melhor desempenho de termociclagem e facilidade de vedação, podendo ser realizada por vedação por compressão (sem fixação hermética) ou vedação rígida [2,9,10,12].

Figura 2 - Representação de células com configurações (a) planar e (b) tubular.



Fonte: Adaptado de ZARABI GOLKHATMI, S.; ASGHAR, M. I.; LUND, P. D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 161, n. March, p. 112339, 2022 [2].

Com base nos pré-requisitos e configurações, diferentes materiais são utilizados para cada componente das CaCOS e de acordo com as espécies transportadas através do eletrólito, as CaCOS podem ser sub-classificadas em: CaCOS condutoras de íons oxigênio, CaCOS condutoras de prótons e CaCOS condutoras de íons mistos [2,3,5,13]. Um maior detalhamento sobre a diferença da condução de íons oxigênio e de prótons será explanado no Tópico 3.2.

Para atuar eficientemente como eletrólito nas CaCOS, o material em questão deve exibir uma condutividade iônica (íon oxigênio ou próton) elevada, da ordem de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ em condições operacionais. Esse valor de referência é baseado nos eletrólitos condutores iônicos com destaque, como por exemplo a zircônia estabilizada com ítrio (ZEI/YSZ) [7,8]. Além desse requisito fundamental, é necessário o desenvolvimento de materiais eletrolíticos que demonstrem uma condutividade iônica elevada em uma ampla faixa de temperatura. Essa consideração torna-se particularmente essencial, uma vez que o componente eletrólito é o principal contribuinte para a resistência ôhmica da célula, exercendo, assim, um impacto direto no desempenho da célula, especialmente em condições de baixas temperaturas [3,5,10,14]. Considerando esses requisitos, em geral, são selecionados compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita ou fluorita, caracterizados por apresentarem deficiência em oxigênio. Essa deficiência cria caminhos de condução por meio das vacâncias de oxigênio, contribuindo significativamente para a condução iônica. Nas CaCOS com condução de íons oxigênio, os materiais mais comuns utilizados são aqueles a base de zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), a base de céria dopada com gadolínio (GDC) e a base de galato de lantânio (LSGM). Já nos eletrólitos com condução protônica, comumente, são empregadas perovskitas baseadas em cerato e zirconato de bário dopadas com ítrio (BCZY), o qual será detalhado no Tópico 3.2.1 [2,3,5,10,13].

O cátodo, por promover a reação de redução do oxigênio (ORR) tem grande importância no desempenho da célula e, assim, como nos eletrólitos, os materiais catódicos empregados nas CaCOS, com condução protônica e de íons oxigênio, apresentam distinções [2,5,10,11]. Nas CaCOS com condução de íons de oxigênio, as perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) destacam-se como a principal escolha para atuar como cátodos. A seleção dessas perovskitas é respaldada por sua alta atividade catalítica e compatibilidade química e estrutural com os materiais eletrolíticos convencionais. A dopagem com estrôncio (Sr) desempenha um papel crucial ao

aumentar a condutividade eletrônica do material, um requisito essencial para o cátodo. No entanto, a principal desvantagem deste material reside em sua característica de apresentar-se, predominantemente, como condutor eletrônico, com condutividade iônica insignificante, limitando assim a reação ORR nos limites de fase tripla. Quanto à condução protônica, óxidos do tipo perovskita também são empregados. Dado que o cátodo requer três portadores de carga, oxigênio (O^{2-}), próton (H^+) e elétrons (e^-), é necessária a mistura entre óxidos condutores de oxigênio e prótons para otimizar o desempenho da célula. Um material promissor e amplamente investigado nesse contexto é o $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF), caracterizado por sua elevada condutividade iônica e eletrônica, além de atrair atenção devido às suas propriedades avançadas de difusão de oxigênio. No entanto, é importante destacar que sua principal desvantagem se verifica nos problemas de degradação e segregação de estrôncio na estrutura, impactando diretamente o desempenho global da célula [2,3,5,10,11,13].

No geral, os materiais anódicos envolvem cermetos com níquel (Ni) devido a sua viabilidade econômica e à capacidade intrínseca do Ni em atuar como catalisador para a reação de oxidação do hidrogênio, além de possuir uma alta condutividade eletrônica. Entretanto, dado que o metal Ni, isoladamente, não conduz íons e não é compatível com o eletrólito, são empregados compósitos de Ni com os materiais utilizados nos eletrólitos, como por exemplo: Ni-YSZ, Ni-GDC [2,3,10,11,13]. Em busca de materiais alternativos ao Ni para atuar como ânodo, perovskitas como titanato e cromita têm sido objeto de investigação. Estas perovskitas demonstram boa estabilidade estrutural e alta tolerância à deposição de carbono. No entanto, em comparação com o Ni, possuem baixa atividade catalítica e condutividade [3].

Para os materiais empregados como interconectores são exigidas alta resistência a ambientes agressivos (condições redutoras ou oxidativas) e também, alta condutividade elétrica e uma condutividade iônica mínima. Esses materiais comumente são constituídos de cromita de lantânio ($LaCrO_3$) ou ligas de Cr (como a *Plansee Ducrolloy*, $Cr_5Fe_1Y_2O_3$) para CaCOS de altas temperaturas de operação e aço inoxidável com alto teor de Cr para CaCOS de temperatura intermediária. $LaCrO_3$ dopada com estrôncio é um dos poucos óxidos capazes de ser utilizados como interconectores, devido apresentar expansão térmica semelhante a YSZ utilizada como eletrólito. A utilização de materiais metálicos como interconectores apresenta diversas vantagens, como baixo custo, fácil fabricação e maior condutividade eletrônica e térmica do que o $LaCrO_3$, além de ter boa trabalhabilidade. Existem vários

materiais que podem ser utilizados como selantes, dentre eles metais nobres (platina, ouro e prata), vitrocerâmicas (vidros silicato alcalino-terroso), brasagem e compósitos a base de mica [3,9,10,15].

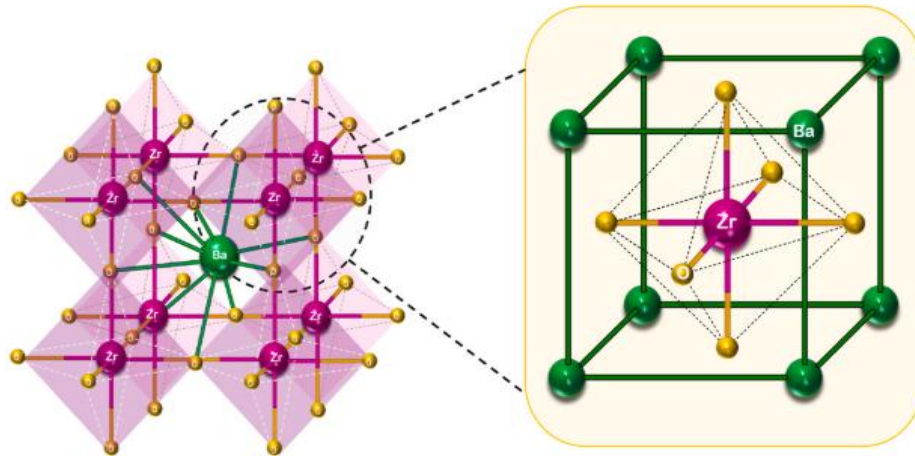
3.1.2 Estrutura Perovskita

Os óxidos constituídos por dois ou mais cátions diferentes são denominados óxidos complexos ou mistos, e exibem uma variedade de estruturas que conferem propriedades distintas em comparação com os óxidos simples. Dentre os óxidos complexos, as perovskitas destacam-se, como materiais promissores para aplicação em CaCOS. A versatilidade estrutural e as propriedades específicas das perovskitas permitem a sua utilização como materiais de eletrólito, eletrodo e interconectores nas CaCOS, e portanto, são estruturas fundamentais na busca por soluções mais eficientes e sustentáveis na geração de energia [16,17].

São denominados materiais com estrutura do tipo perovskita, aqueles cujas estruturas cristalinas são semelhantes ao mineral perovskita, titanato de cálcio (CaTiO_3), nome em homenagem ao Conde Lev Aleksevich von Perovski. Vários halogenetos, sulfetos e óxidos complexos possuem uma estrutura desse tipo. Os óxidos com estrutura perovskita possuem fórmula química geral ABO_3 , onde A e B denotam dois cátions distintos e possuem grande diferença de raio iônico. O cátion A têm maior raio iônico, com coordenação 12 e pode ser um metal alcalino, alcalino-terroso, terra raras ou outros metais, enquanto que o cátion B possui menor raio iônico, coordenação 6 e pode ser representado por vários metais de transição [10,16–18].

A Figura 3 mostra a célula unitária de uma estrutura cúbica ideal de perovskita. Ela é representada por uma estrutura derivada da estrutura cúbica de faces centradas, onde os cátions A e os ânions ocupam as posições de rede da estrutura e o cátion B ocupa as posições octaédrais. Assim, os cátions A e B estão localizados nos vértices e no centro do cubo, respectivamente e os ânions estão posicionados no centro de cada face [16,17].

Figura 3 - Representação da estrutura perovskita baseada em um zirconato de bário.



Fonte: NAYAK, A. K.; SASMAL, A. Recent advance on fundamental properties and synthesis of barium zirconate for proton conducting ceramic fuel cell. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, n. January, p. 135827, 2023 [19].

No entanto, não são todos os óxidos perovskita que apresentam essa estrutura cúbica ideal. Vários íons metálicos e um grande número de ânions podem constituir a estrutura perovskita e devido às diferentes combinações possíveis, com maiores e/ou menores raios iônicos no sítio A e B da estrutura, podem ocorrer distorções na estrutura cúbica ideal. Como resultado têm-se em estruturas cristalinas de menor simetria, como a tetragonal, romboédrica, hexagonal e ortorrômbica. O efeito do raio iônico do cátion A e B, o grau de distorção gerado e as estruturas cristalinas formadas para dois óxidos hipotéticos $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$ são apresentados na Figura 4 [16,17,19]. No caso da estrutura ideal, a seguinte relação entre os raios dos íons A, B e O^{2-} é satisfeita pela equação 4:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (4)$$

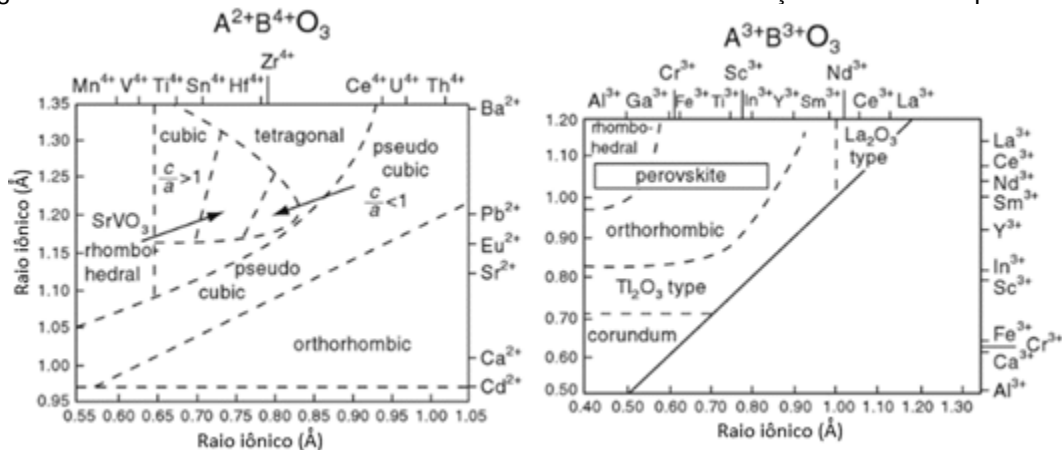
Portanto, o desvio da estrutura cúbica ideal em óxidos de perovskita pode ser expresso através de um fator de tolerância “ t ”, denominado *fator de Goldschmidt*, apresentado na equação 5:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (5)$$

Valores do fator de tolerância (t) para perovskitas, situados entre aproximadamente 0,8 e 1,1, são críticos para garantir uma estrutura do tipo perovskita.

Fatores menores que 0,8 resultam em uma estrutura do tipo ilmenita, caracterizada por uma diferença pequena entre os raios iônicos dos cátions A e B. Para cristalizar óxidos tipo perovskita na estrutura cúbica ideal, é essencial que o valor do fator de tolerância esteja entre aproximadamente 0,9 e 1,0 [16–20].

Figura 4 - Efeito do raio iônico dos cátions dos sítios A e B na distorção da estrutura perovskita.



Fonte: Adaptado de ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Boston, MA: Springer US, 2009 [16].

O fator de tolerância, embora seja um indicativo importante da estrutura e do grau de distorção, não é o único parâmetro a ser considerado. Outros fatores, como as interações entre metal/metal e o grau de covalência, também desempenham papéis significativos na determinação da estrutura e distorções relacionadas [16,17,19,20].

A relação entre as distorções estruturais e as consequentes propriedades físicas e químicas das perovskitas é de grande importância, contribuindo para uma ampla variedade de propriedades e aplicações desses materiais. A Tabela 1 mostra compostos do tipo perovskita e suas principais propriedades associadas. Seu uso tem sido amplamente explorado nas áreas de combustores de oxicomustível, células a combustível, baterias e células solares. Entre essas propriedades, a condutividade iônica das perovskitas, especialmente a condutividade de prótons, é notável e as coloca em destaque nesse contexto. Elas são altamente eficientes em termos de conversão de energia e economicamente acessíveis em comparação a outros condutores de prótons, o que impulsiona sua utilização em aplicações de energia renovável, tanto como materiais funcionais nas áreas de conversão quanto de armazenamento de energia. Entre os materiais condutores de prótons do tipo perovskita, os materiais de zirconato e cerato de bário destacam-se e são amplamente

estudados [10,16,17,19]. Uma abordagem mais detalhada sobre esses materiais será descrita no Tópico 3.2.1.

Tabela 1 - Propriedades típicas de óxidos perovskitas.

Propriedades típicas	Composto
Piezoelétricas	Pb(Zr,Ti)O ₃ , (Bi,Na)TiO ₃
Condutividade elétrica	ReO ₃ , SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supercondutividade	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Condutividade iônica	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Magnéticas	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Catalíticas	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Eletrodo	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ , La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃

Fonte: Adaptado de ISHIHARA, T. **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Boston, MA: Springer US, 2009 [16].

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE CONDUÇÃO PROTÔNICA

Como mencionado nos Tópicos 3.1.1 e 3.1.2, as CaCOS podem ser subdivididas em: CaCOS com condutividade iônica e CaCOS com condutividade protônica. A diferença entre elas está na espécie transportada através do eletrólito, ou seja, íons oxigênio (O²⁻) ou íons H⁺ (prótons), e resulta em alterações significativas nas operações da célula [21,22].

As CaCOS com eletrólito de condução iônica enfrentam desafios consideráveis, principalmente devido à sua alta temperatura operacional, geralmente entre 800°C e 1000°C. Essa temperatura elevada pode causar degradação dos materiais constituintes da célula, instabilidade térmica, alto tempo de inicialização e alto custo de fabricação. Esses fatores podem limitar a eficiência e a viabilidade econômica dessas células [5,21–23].

Por outro lado, as CaCOS condutoras de prótons oferecem vantagens importantes. Elas exibem uma maior condutividade em temperaturas menores (400-700°C), o que permite uma temperatura de operação reduzida. Isso resulta em uma vida útil mais longa da célula e custos de fabricação, potencialmente, mais baixos. Essas características tornam as CaCOS condutoras de prótons uma opção mais atraente para aplicações que exigem temperaturas menores de operação e maior eficiência energética [5,21,24,25].

Esse tipo de condutividade envolve espécies protônicas carregadas positivamente, como o H⁺, hidroxônio (H₃O⁺) e amônio (NH⁴⁺), (di)hidrazínio (N₂H₅⁺, N₂H₆²⁺) [18,24–26]. A energia de ativação é associada à mobilidade dessas espécies protônicas, sendo mais baixa (0,4–0,6 eV) em relação aos íons de oxigênio

(0,8-1,2 eV), o que favorece a alta condutividade do próton em temperaturas intermediárias [21,24]. Sendo assim, a condutividade protônica tem recebido atenção significativa nos últimos anos devido ao regime de requisitos operacionais, pois essa faixa de temperatura de operação intermediária (400-700°C) das CaCOS com condução protônica preenche a lacuna existente entre as CaCOS (800-1000°C) e as CaCMP (60-110°C), ampliando a aplicação de células de combustível em diversos domínios [18,21,24].

A condutividade protônica foi inicialmente relatada em pesquisas datadas de 1972 [27] e 1975 [28]. Por volta de 1980, Takahashi e Iwahara [29], mostraram pela primeira vez, uma investigação da condutividade de prótons em uma cerâmica perovskita de cerato de estrôncio (SrCeO_3) dopada. A descoberta desse tipo de condução abriu caminhos para a pesquisa e implementação de novos condutores de prótons. Vários materiais têm sido investigados e utilizados como condutores de prótons, incluindo niobatos, galatos, ortoniobatos, ortotantalatos dopados, tantalatos e uma variedade de perovskitas [21,23,24,30].

Vale ressaltar que esses óxidos podem exibir, além dos prótons, outros portadores de carga, como íons e/ou vacâncias de oxigênio, elétrons/buracos eletrônicos. Isso significa que esses compostos podem ser, predominantemente, protônicos, co-iônicos, mistos (iônicos-eletrônicos) ou condutores triplos [2,5,23,24].

O átomo de hidrogênio tem a capacidade de ganhar um elétron, formando o íon hidreto, ou perder seu único elétron, gerando o próton. Dessa forma, o próton é caracterizado pela ausência de camadas eletrônicas, diferenciando-se, assim, dos demais íons e conferindo-lhe um caráter único. Este íon, carregado positivamente, possui um tamanho reduzido, intermediário entre o de um elétron e o íon Li^+ , exibindo alta mobilidade, alta polarização, o que lhe confere uma difusão de longo alcance, permitindo migrar facilmente pela estrutura cristalina, resultando em uma alta condutividade elétrica [5,21,22,24,26,31].

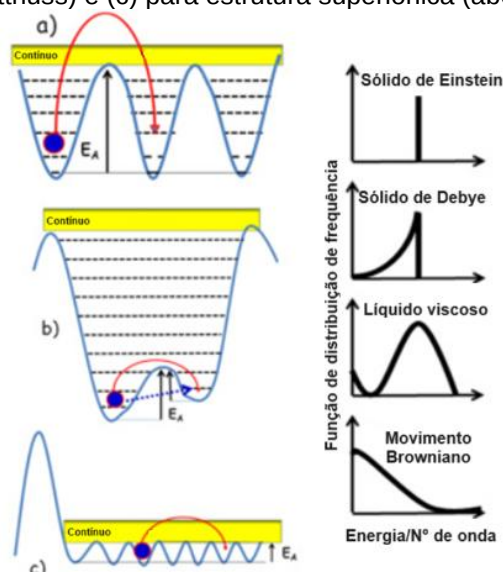
A detecção quantitativa dessas espécies químicas e a compreensão de como os prótons estão presentes em um composto são tópicos de discussões importantes e ainda não estão completamente esclarecidos. Os prótons não se encontram livres na estrutura; ao contrário, interagem com a nuvem eletrônica de um aceitador, como os íons oxigênio adjacentes, o que dificulta significativamente, ou até mesmo torna impossível, identificar sua localização por meio de técnicas de difração de raios X ou de nêutrons. Outras peculiaridades dessa interação incluem a redução do tamanho

do aceitador (por exemplo, o tamanho iônico: $\text{OH}^- < \text{O}^{2-}$; $\text{H}_3\text{O}^+ < \text{H}_2\text{O}$; $\text{OH}^- < \text{H}_2\text{O}$) e o fato de que os prótons não ocupam uma posição intersticial regular, mas sim ficam ligados aos íons do aceitador, como defeitos na forma de hidroxila (OH_o°), no caso de estarem ligados ao oxigênio, por exemplo [24,32,33].

Em CaCOS, a condutividade elétrica está intimamente relacionada ao deslocamento da carga de um lado para o outro do eletrólito, seja essa carga um próton isolado ou as espécies portadoras do próton, conhecidas como veículos. A modelagem e descrição dos mecanismos de condução por prótons são complexas, pois esse fenômeno envolve vários fatores, como composição do material, estrutura cristalina, vacâncias, teor de umidade, temperatura; além de outros fatores no espaço-tempo [24,31,34].

Vários modelos de mecanismos de condução por prótons foram propostos até o momento, sendo os com mais simples abordagens aqueles que consideram apenas o ponto de vista energético. Em termos de ligação atômica, esses modelos analisam o poço potencial o qual o íon/próton deve saltar para ocorrer a difusão, sendo a altura do poço potencial diretamente relacionada à energia de ativação associada à condução. A Figura 5 ilustra o poço potencial para os três principais modelos descritos: o *hopping model*, modelo de Grotthuss e modelos desenvolvidos especificamente para condutores superiônicos (íons livres, dinâmicos ou com comportamento semelhante a gás).

Figura 5 - Diferentes poços potenciais (a) padrão (*hopping model*), (b) de dois níveis (modelo Grotthuss) e (c) para estrutura superiônica (aberta).



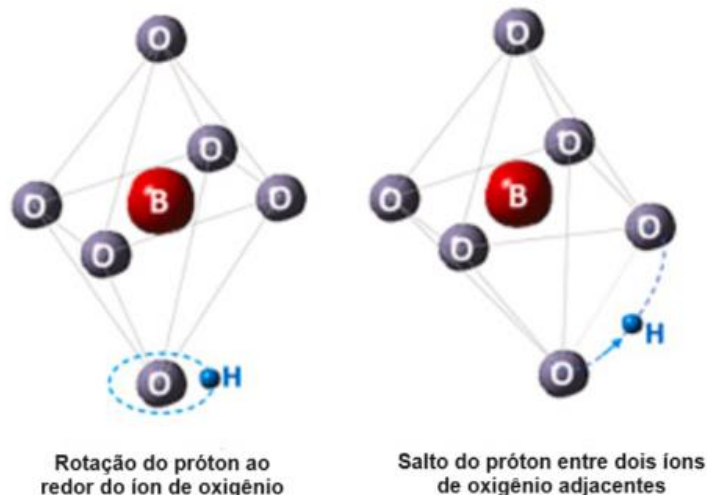
Fonte: Adaptado de COLOMBAN, P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. **Solid State Ionics**, v. 334, n. October, p. 125–144, 2019 [24].

O *hopping model* é associado ao salto do íon baseado em óxidos com defeitos, já o modelo de Grotthuss relacionado ao poço potencial de dois níveis relacionados à natureza das ligações químicas que o hidrogênio estabelece na rede. Dentre esses mecanismos, o de Grotthuss é o mais amplamente aceito para descrever como ocorre a condutividade protônica em perovskitas [3,24,31].

O mecanismo de Grotthuss em perovskitas irá depender da natureza da ligação do próton com o oxigênio, da distância entre dois átomos de oxigênio vizinhos e da energia de ligação, como mostra a Figura 5 (b). Esse mecanismo envolve o salto dos prótons ligado ao átomo de oxigênio, como espécie OH_o° , entre os íons de oxigênio que ocupam posições normais da rede cristalina da perovskita. Quando o próton se aproxima de um átomo de oxigênio adjacente, ocorre o salto e inversão da ligação com o átomo de oxigênio “atual” para o oxigênio adjacente. Portanto, o mecanismo irá ocorrer em duas etapas: a transferência de prótons (H^+) em direção ao íon oxigênio adjacente e a difusão rotacional de um próton (H^+) ao redor do íon oxigênio, como mostra a Figura 6. A frequência desses saltos protônicos entre os oxigênios da rede é o que determina a taxa de condução protônica [21,24,31,34].

A condutividade de prótons em perovskitas ocorre inicialmente por uma reação de hidratação e a incorporação de dopantes na estrutura da perovskita gera vacâncias de oxigênio, que atuam como defeitos compensadores. Essas vacâncias, na presença de vapor de água, são preenchidas por hidroxilas dando origem a próton móveis e então ocorre a condução pelo mecanismo de Grotthuss [21,23,24,31]. A formação de vacâncias e introdução de dopantes será explanada no Tópico 3.2.2.

Figura 6 - Representação esquemática das duas etapas associadas ao mecanismo Grotthuss.

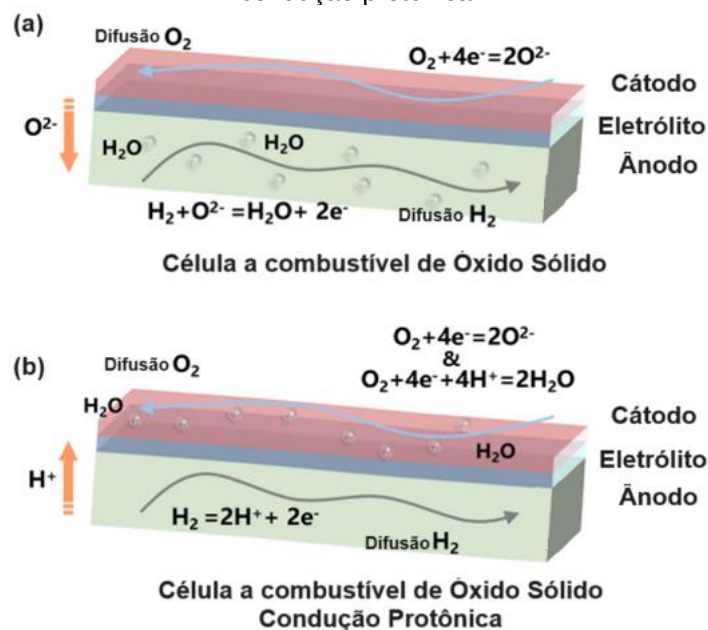


Fonte: Adaptado PATEL, S. *et al.* On proton conduction mechanism for electrolyte materials in solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. September, 2023 [31].

Nas CaCOS com condução protônica, o hidrogênio é alimentado no ânodo e sofre oxidação, gerando prótons e elétrons. Os elétrons são conduzidos pelo circuito externo em direção ao cátodo, enquanto os prótons (H^+) são conduzidos através do eletrólito até o cátodo, onde reagem com o oxigênio e formam a água. O processo ocorre ao contrário nas CaCOS, nas quais se verifica a condução de íons oxigênio, onde a migração dos íons O^{2-} ocorre do cátodo para o ânodo e, conseqüentemente a água é formada no ânodo, como mostra a Figura 7. A reação global para ambas as CaCOS (condução iônica e protônica) é a mesma, como mostrado no Tópico 3.1.1, na reação 3 [3,21,23,31].

A formação de água no cátodo representa um grande benefício, pois não ocorre a diluição do combustível, ou seja, o combustível no ânodo permanece puro. Nas CaCOS com condução de íons oxigênio é necessária a recirculação do gás anódico, através de um condensador para separar o combustível em forma de vapor, comprometendo a eficiência geral do sistema e impedindo sua aplicação em fontes de energia portáteis. Além desse benefício, outras vantagens da condução protônica são a maior pressão parcial de hidrogênio e baixas perdas de energia durante o transporte dos íons H^+ [3,23,24,31].

Figura 7 - Diferenças entre as células a combustível de óxido sólido (a) condução íons oxigênio e (b) condução protônica.



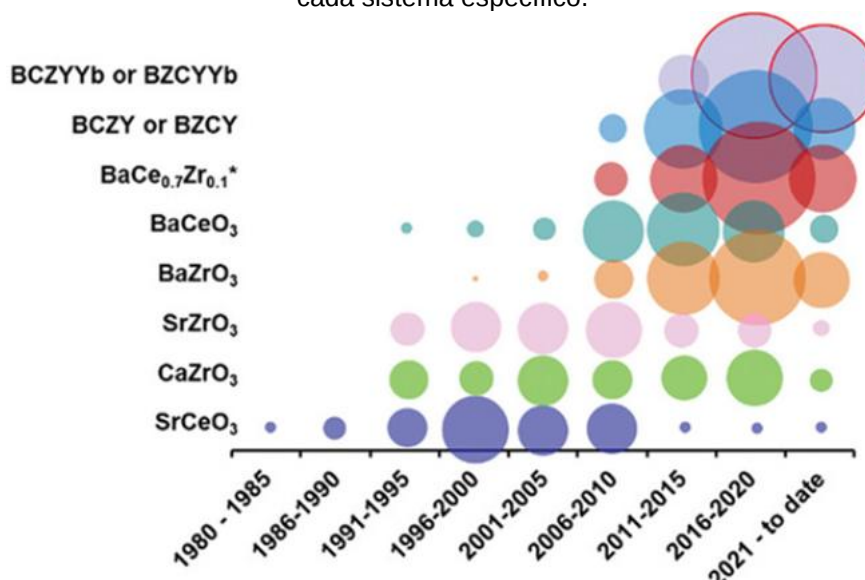
Fonte: Adaptado de HE, S. *et al.* A critical review of key materials and issues in solid oxide cells. *Interdisciplinary Materials*, v. 2, n. 1, p. 111–136, 2023 [3].

Muitos óxidos condutores de prótons apresentam baixa estabilidade química sob ambientes ricos em CO_2 , H_2O ou atmosferas redutoras e possuem difícil sinterabilidade, sendo estes os principais desafios em relação aos eletrólitos de condução protônica. Além disso, esses condutores perdem condutividade protônica em temperaturas mais altas (acima de 800°C) devido à perda reversível ou irreversível de portadores, o que significa que esses materiais operam em faixas estreitas de temperatura [11,18,21–23].

3.2.1 Sistema Cerato e Zirconato de Bário

Várias pesquisas têm como foco o estudo de eletrólitos condutores protônicos, com o objetivo de atender aos requisitos necessários, como a alta condutividade elétrica combinada com uma boa estabilidade química. Durante muitos anos, o sistema SrCeO_3 foi o centro dessas investigações. No entanto, ao longo do tempo, os sistemas $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$, baseados em soluções sólidas entre as perovskitas cerato de bário (BaCeO_3) e zirconato de bário (BaZrO_3) ganharam grande destaque e atraíram atenção, conforme ilustrado na Figura 8 [18,23,24].

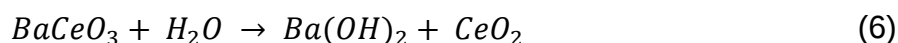
Figura 8 - Pesquisas em materiais óxidos condutores de prótons com estruturas de perovskita para cada sistema específico.



Fonte: DANILOV, N. A. *et al.* Fundamental Understanding and Applications of Protonic Y- and Yb-Coped $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ Perovskites: State-of-the-Art and Perspectives. **Advanced Energy Materials**, v. 2302175, 2023 [23].

Em particular, em 1997, uma pesquisa [35] marcou o início de um estudo mais abrangente do sistema $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$. A condutividade desses eletrólitos à base de

Ba(Ce,Zr)O₃ depende da sua composição química, da temperatura de operação da célula e da atmosfera a qual está exposto. O BaCeO₃ mostra-se como um condutor protônico promissor, apresentando uma condutividade protônica até mesmo maior do que a do eletrólito condutor iônico consolidado de zircônia estabilizada com ítrio (ZrO₂/YSZ) [36]. Sua estabilidade química em atmosferas contendo CO₂ e vapor de água é limitada, podendo ocorrer a formação de hidróxido de bário (Ba(OH)₂), carbonato de bário (BaCO₃) e óxido de cério (CeO₂), como mostram as reações 6 e 7. Essa estabilidade reduzida, torna o BaCeO₃ não adequado para aplicação em condições operacionais das células a combustível de óxido sólido (CaCOS) [18,21,23,24,34,36–38].



Ao combinar o BaCeO₃ ao BaZrO₃, a estabilidade química do sistema é aprimorada, além de conferir melhor resistência mecânica (por exemplo a dureza Vickers do BaZrO₃ é cerca de duas vezes maior do que do BaCeO₃) [39]. Porém os condutores de prótons fundamentados em BaZrO₃ exibem uma condutividade protônica reduzida em comparação com o BaCeO₃. Essa menor condução de prótons está associada à baixa sinterabilidade do BaZrO₃ e maior densidade de contornos de grãos, os quais apresentam uma maior resistência elétrica [18,21,23,24,36,37].

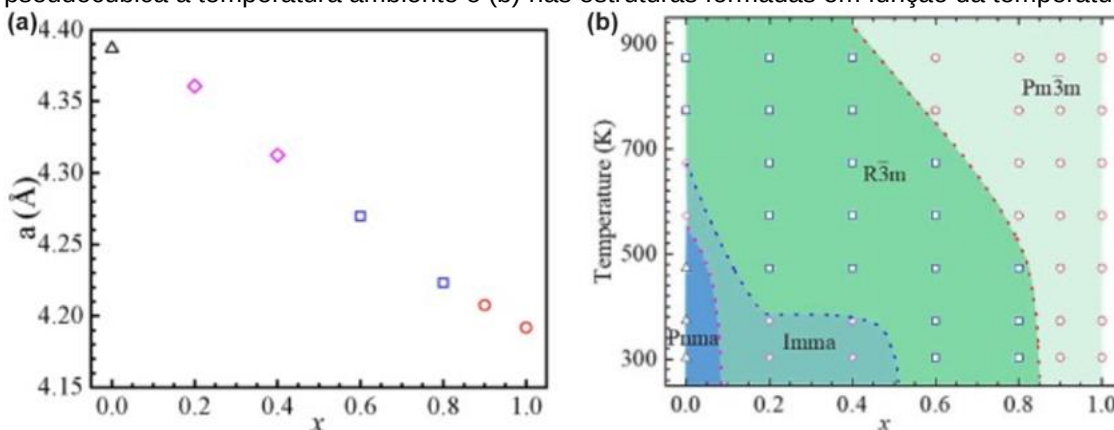
Portanto, encontrar um equilíbrio entre a alta tendência de hidratação do BaCeO₃ juntamente com a alta estabilidade química do BaZrO₃ sob atmosferas hidratadas e carbonatadas, torna os sistemas BaCe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} opções promissoras como eletrólitos condutores de prótons. A definição do teor de Ce e Zr no sistema, ou seja, da razão Ce/Zr, é a etapa primordial para atingir os requisitos de uso do eletrólito para CaCOS com condução protônica [18,21,23–25,34,36,37].

Ao alterar a razão entre o Ce/Zr nos sistemas BaCe_{1-x}Zr_xO_{3-δ}, diferentes estruturas cristalinas da fase perovskita são formadas, para diferentes temperaturas, como mostra a Figura 9. Com o aumento do teor do Zr, nota-se uma diminuição dos parâmetros de rede da estrutura cristalina formada, resultando em uma estrutura com maior estabilidade. Isso ocorre devido ao raio iônico do Zr⁴⁺ (0,72Å), menor do que o do Ce⁴⁺ (0,87Å), fazendo com que composições com maiores teores de Zr mostrem

fator de tolerância de Goldschmidt (t) mais próximos a 1 (fator $t_{\text{BaZrO}_3 \text{ puro}}=1$ e $t_{\text{BaCeO}_3 \text{ puro}}=0,94$). Na faixa de temperatura de 26°C a 600°C (300 a 873K), para o BaZrO_3 puro pode ser observada uma estrutura cúbica, enquanto para o BaCeO_3 puro, a estrutura formada é ortorrômbica. Sendo assim, ao diminuir a razão Ce/Zr, ocorre a seguinte evolução estrutural: ortorrômbica ($Pnma$) > ortorrômbica ($Imma$) > romboédrica ($R-3c$) > cúbico ($Pm-3m$), como mostra a Figura 9 (b) [37–39].

Se por um lado maiores teores de Zr promovem a formação de estruturas cristalinas com menores distorções, como a cúbica, e maior estabilidade química, por outro, sua baixa sinterabilidade é um grande desafio. O BaZrO_3 é um óxido muito refratário, com temperatura de fusão acima de 2700°C (2978K) [39], sendo necessárias altas temperaturas (>1600°C) e longos tempos de sinterização para o eletrólito atingir altas densidades (densidade relativa acima de 95%) e promover o crescimento de grãos. Como já citado, os contornos de grãos são altamente resistivos, cerca de 100 a 1000 vezes acima da resistência aparente, o que diminui a condutividade protônica da cerâmica, sendo necessário reduzir o volume total de contornos de grãos, a fim de não prejudicar a condutividade do material [23,34,37].

Figura 9 - Relação do teor de Zr “x” para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (a) nos parâmetros de rede de uma estrutura pseudocúbica à temperatura ambiente e (b) nas estruturas formadas em função da temperatura.



Fonte: JING, J. *et al.* Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ based proton conducting materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, n. August, p. 132314, 2022 [37].

Vários estudos [40–47] investigaram o balanço entre as propriedades desejadas e as dificuldades de processamento com a alteração da razão Ce/Zr. Grande parte desses estudos demonstra que sistemas contendo 40%mol de Zr já apresentam uma estabilidade química adequada para condições operacionais de CaCOS, sem prejudicar a condutividade protônica.

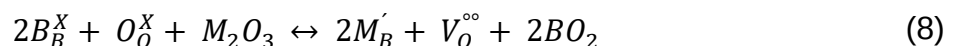
Com base nesses estudos, têm-se explorado novas composições de perovskitas complexas do sistema $BaCe_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$ e também, outras alternativas têm sido adotadas com o intuito de aprimorar a sinterabilidade do sistema e promover alta condutividade de prótons, juntamente com uma estabilidade química adequada, visando alcançar um desempenho celular máximo. Uma estratégia para incrementar a condutividade protônica é o aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, o que pode ser obtido por meio da dopagem do sistema $Ba(Ce,Zr)O_3$ com a incorporação de pequenas quantidades de elementos terras raras, um tema que será detalhado no Tópico 3.2.2. [5,21,23,37,48,49].

Para contribuir com a melhoria da sinterabilidade e controle microestrutural, têm sido empregadas diferentes abordagens de síntese, assim como o uso de aditivos de sinterização e técnicas não convencionais de sinterização, aspectos que serão discutidos nos Tópicos 3.3 e 3.4.

3.2.2 Dopantes

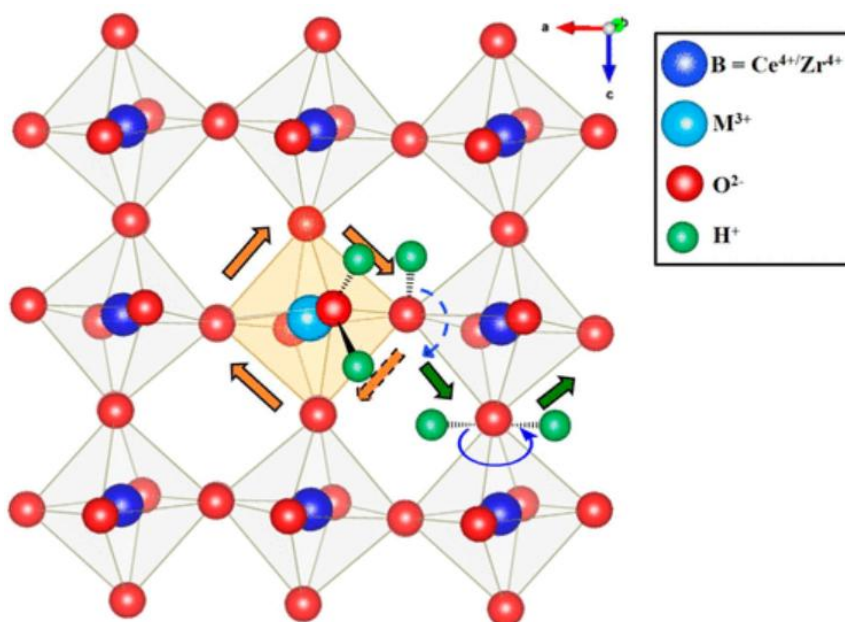
A condutividade elétrica dos eletrólitos nas CaCOS está diretamente relacionada com a concentração de dopantes incorporados na composição das perovskitas. Geralmente, os dopantes são elementos de menor valência, como metais de terra raras trivalentes, incorporados para substituir o cátion do sítio B ($AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$), onde M representa o dopante trivalente e δ a deficiência em oxigênio por unidade de célula). Isso ocorre porque a introdução de um dopante de menor valência na estrutura da perovskita provoca um desequilíbrio de cargas no material, o qual é compensado pela formação de vacâncias de oxigênio, como mostra a reação 8. A abordagem de dopagem do sítio B da perovskita é a mais comum, porém também existem investigações com a dopagem do sítio A [19,21,31,32,34,37,38].

Em atmosferas contendo vapor d'água, as vacâncias de oxigênio são ocupadas e a ligação de hidrogênio na molécula de H_2O é tal que permite que um dos átomos de hidrogênio se separe como uma espécie iônica móvel, o próton (H^+), conforme a reação 9. Como já mencionado, esse próton interage com o íon oxigênio, formando a hidroxila, e então ocorre a condução protônica [19,21,31,34,37,38].



O número de vacâncias de oxigênio e a concentração de portadores de carga aumentam com o aumento da concentração de dopante incorporado, resultando em um incremento na condutividade protônica. No entanto, isso ocorre até um limite e diminui gradualmente em concentrações mais elevadas de dopantes, o que está relacionado com a diminuição da mobilidade de prótons e uma atenuação de carga por efeitos eletrostáticos, associados ao provável aprisionamento de prótons devido à substituição no sítio B pelo dopante. Na Figura 10, as setas verdes indicam o caminho esperado para o salto dos prótons livres entre os íons oxigênio, obedecendo o mecanismo de Grotthuss. Por outro lado, as setas alaranjadas indicam o aprisionamento do salto de prótons, prótons aprisionados, ao redor do dopante M^{3+} [19,21,37].

Figura 10 - Representação esquemática do aprisionamento de prótons em óxidos perovskitas dopadas com cátions trivalentes.



Fonte: VIGNESH, D.; SONU, B. K.; ROUT, E. Factors Constituting Proton Trapping in BaCeO₃ and BaZrO₃ Perovskite Proton Conductors in Fuel Cell Technology: A Review. **Energy and Fuels**, v. 36, n. 14, p. 7219–7244, 2022 [21].

A mobilidade dos prótons através da rede da perovskita a longo alcance depende da interação próton-dopante. Para que esses prótons sejam livres, é necessário superar o efeito de aprisionamento nas vacâncias ao redor do dopante. A interação próton-dopante está relacionada e é avaliada estatisticamente em função da energia de ligação entre o próton e o dopante incorporado, ou seja, depende da profundidade do poço potencial que atua como barreira para o salto. Portanto, a

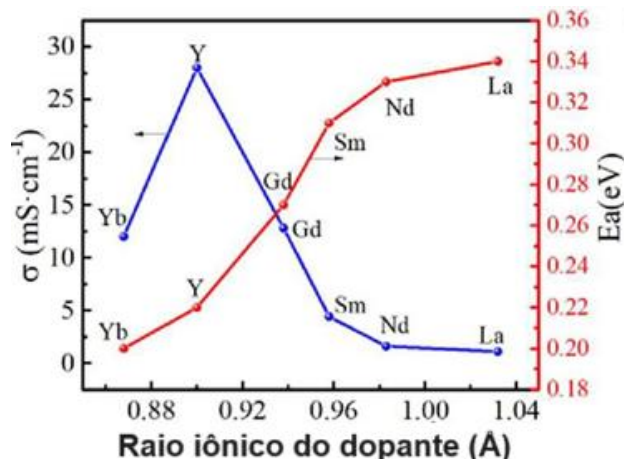
mobilidade dos prótons e consequentemente a condução protônica dependem da natureza e concentração do dopante incorporado à estrutura da perovskita. Por exemplo, quanto maior for a diferença entre o raio iônico do dopante e do íon de rede do sítio B da perovskita, maior será a energia de ativação e menor será a mobilidade dos prótons na estrutura [21,37].

Nesse contexto, além da concentração, a análise do raio iônico e a eletronegatividade do dopante escolhido é primordial, pois esses fatores afetam a simetria da estrutura da perovskita, os ângulos das ligações do octaedro BO_6 , a interação com os portadores de carga e o efeito de captura de prótons. Dopantes altamente eletronegativos causam uma alta atração entre o dopante e o próton, aumentando a energia de ligação e reduzindo a mobilidade do próton. Isso significa que os prótons estarão sob fortes interações atrativas, devido à interação eletrostática (Lei de Coulomb), em torno dos íons oxigênicos que estão situados na vizinhança mais próxima ao dopante [19,21,31,37].

O cenário ideal é estabelecer uma razão $B/M \approx 1$ (onde B representa o cátion do sítio B da perovskita e M o dopante), evitando variações estruturais e consequente, o aprisionamento dos prótons. Além disso, dopantes com o raio iônico semelhante ao do cátion B promovem uma sinterabilidade semelhante, promovendo densificação e crescimento de grãos em temperaturas e tempos reduzidos em relação à sinterização da perovskita sem dopagem [19,21,31,37].

Estudos [50–58] sobre a incorporação de dopantes na estrutura do sistema BCZ mostram que os mais utilizados são: ítrio (Y^{+3}), itérbio (Yb^{+3}), gadolínio (Gd^{+3}), samário (Sm^{+3}), lantânio (La^{+3}) e neodímio (Nd^{+3}). Dentre esses dopantes, os que causam um menor efeito de captura e aprisionamento de prótons e maiores valores de condutividade elétrica são o Y^{+3} e Gd^{+3} . A Figura 11 mostra os resultados obtidos nessas investigações, nas quais é possível verificar a relação entre o raio iônico do dopante e as propriedades elétricas das cerâmicas alcançadas com a respectiva dopagem. Quanto maior o raio iônico do dopante menor a condutividade elétrica e maior a energia de ativação.

Figura 11 - Relação da condutividade elétrica total e da energia de ativação em função do raio iônico do dopante.



Fonte: Adaptado de JING, J. *et al.* Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of Ba(Ce,Zr)O₃ based proton conducting materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, n. August 2021, p. 132314, 2022 [37].

Alcançar alta condutividade de prótons ao mesmo tempo em que se reduz o efeito de aprisionamento de prótons, mantendo a estabilidade química, requer otimizações precisas do material. A concentração de dopagem no BCZ dopado com M (M = dopante aceitador) e a escolha de qual dopante utilizar são cruciais para aprimorar propriedades elétricas do material para uso como eletrólito nas CaCOS [19,21]. Além disso, alguns dos estudos citados [54–56,58] mostram que a codopagem também pode ser uma rota promissora para atingir esse equilíbrio.

3.3 SÍNTESE DE PEROVSKITAS DO SISTEMA Ba(Ce,Zr)O₃

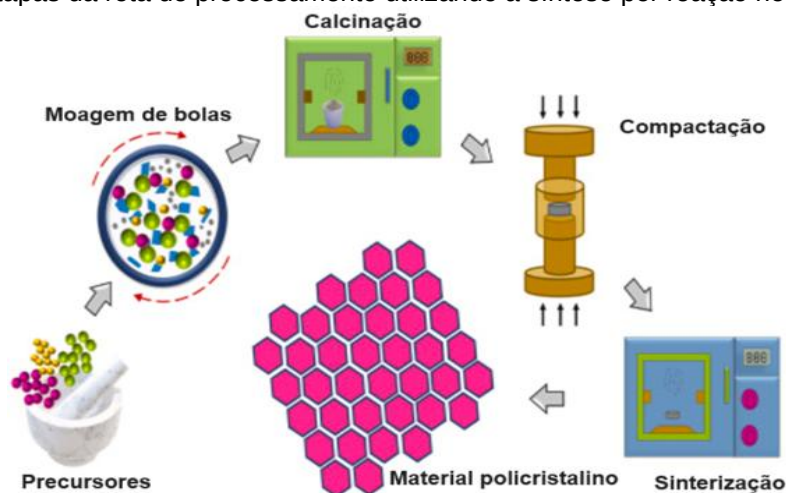
A obtenção de eletrólito densos, capazes de não permitir a passagem dos gases durante a operação da célula, em temperaturas de processamento reduzidas, e que possam operar na forma de finas camadas é um grande desafio. Devido à estabilidade da estrutura perovskita em altas temperaturas, os óxidos com estrutura tipo perovskita formam-se apenas em temperaturas superiores a aproximadamente 1000°C. Portanto, os métodos de síntese selecionados influenciam diretamente a morfologia e estrutura dos óxidos perovskitas do sistema BCZ e são de importância fundamental para alcançar pós submicrométricos e nanométricos com as propriedades finais específicas necessárias [16,19,23,32,37,38].

O método de síntese mais simples e tradicional para obtenção de óxidos perovskitas é o de reação no estado sólido, popularmente conhecido como mistura de óxidos. De maneira geral envolve cálculos estequiométricos da quantidade dos

precursores (óxidos simples: ZrO_2 , CeO_2 e carbonatos: BaCO_3) com base na composição específica do óxido perovskita desejado, seguido pela moagem desses compostos, utilizando solventes com baixo ponto de ebulição (álcool isopropílico) e, posterior calcinação em altas temperaturas [16,19,23,32,37,38]. A Figura 12 ilustra a rota de processamento utilizando a síntese por reação no estado sólido.

No entanto, como os materiais precursores, geralmente, possuem partículas de tamanho micrométrico e as temperaturas de calcinação são altas, o pó de perovskita final obtido possui uma área superficial pequena, em geral inferior a $10\text{m}^2/\text{g}$. Como depende da difusão no estado sólido, esse método é lento. Consequentemente, as temperaturas de sinterização necessárias são altas ($>1600^\circ\text{C}$) e tempos longos de permanência (4-30 horas) são exigidos para a formação da cerâmica final monofásica e densa [16,19,23,32,37,38].

Figura 12 - Etapas da rota de processamento utilizando a síntese por reação no estado sólido.



Fonte: Adaptado de NAYAK, A. K.; SASMAL, A. Recent advance on fundamental properties and synthesis of barium zirconate for proton conducting ceramic fuel cell. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, n. January, p. 135827, 2023 [19].

As altas temperaturas e longos tempos de sinterização, além de representarem um maior consumo de energia e custo associado, podem resultar em segregações, perda de elementos por evaporação (BaO) e até mesmo na formação de segundas fases. Para superar esses problemas e obter pós com tamanho de partículas finas (maior área superficial), maior pureza e homogeneidade, são propostos métodos de síntese químicos, também chamados: síntese química úmida, solução ou por fase líquida [16,19,23,37,38].

As rotas de síntese químicas úmidas geralmente envolvem a utilização de compostos orgânicos e oferecem vantagens e desvantagens em relação ao método de reação no estado sólido. [16,19,23,37]. Dentre essas rotas as mais comumente utilizadas são: a co-precipitação, a combustão (glicina-nitrato, citrato-nitrato) e sol-gel (Pechini), devido a sua simplicidade, versatilidade e fácil capacidade de reprodução em escala [19,23,37,59].

O método de co-precipitação consiste em dissolver o nitrato metálico (correspondente aos cátions iônicos desejados) em água deionizada e então adicionar o precipitante a solução. Em geral, o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ é usado como precipitante devido ao baixo custo e a baixa temperatura de decomposição. Após isso, o pH da solução é ajustado para precipitar completamente os cátions. Por fim, pós finos de óxido são obtidos após filtração, lavagem, secagem e calcinação em alta temperatura ($\sim 1100^\circ\text{C}$). Devido as últimas etapas, impurezas ou perda de componentes ativos podem ocorrer, representando uma desvantagem desse método. Outra etapa crucial é o controle do pH, o qual acaso seja inadequado pode resultar em um tamanho de partícula irregular e precipitação incompleta dos precursores, resultando em uma distribuição composicional não homogênea [23,37,38,59,60].

O método de combustão é baseado na complexação de nitratos metálicos e os pós de óxido são obtidos em uma reação de etapa única. Por um tempo determinado, uma solução com o agente oxidante (nitratos metálicos) e combustíveis (ureia, glicina) é mantida em estufa, em uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, para gelificação por evaporação do solvente. O gel transparente obtido é transferido para um recipiente de vidro pré-aquecido ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) e então, incha e auto-inflama, resultando num processo de combustão. Por fim, uma calcinação é realizada para obtenção do pó óxido, em geral em temperaturas mais baixas que os demais métodos ($950\text{-}1000^\circ\text{C}$) [19,23,37,59].

Por sua vez, o processo sol-gel envolve reações de polimerização inorgânicas, resultando na conversão de uma solução química em uma rede integrada semelhante a um gel. Em resumo, o processo consiste em agitação durante um período de tempo, centrifugação do precipitado e processo de secagem. Nesse método, ácidos como cítrico, láctico, acético ou glicólico, formam complexos com íons metálicos. Este quelato de ácido polibásico pode sofrer poliesterificação quando aquecido com um solvente (etilenoglicol). Isto estabiliza a distribuição de diferentes íons metálicos na solução, resultando assim, em maior homogeneidade para íons

metálicos durante o processo de síntese. Ao aquecer esta mistura, o excesso de solvente (etilenoglicol) evapora resultando em aumento da viscosidade até formar um gel polimérico com constituintes misturados homogeneamente em nível atômico. Então, esse gel é tratado termicamente para eliminação de água e compostos orgânicos e por fim, é calcinado [19,23,32,59].

Porém, essas rotas químicas possuem um custo mais elevado e problemas ambientais associados. Como a rota sólida (reação no estado sólido) é uma técnica menos complexa, mais econômica e ecologicamente correta, outras abordagens são empregadas para solucionar as altas temperaturas e longos tempos de síntese e sinterização associados a esse método. Essas abordagens incluem a utilização de aditivos de sinterização e métodos de sinterização não convencionais, como a sinterização por micro-ondas e a sinterização reativa no estado sólido [19,23,49]. Essas estratégias serão discutidas no Tópico 3.4.

3.4 SINTERIZAÇÃO

Como citado nos Tópicos 3.2.1 e 3.2.2, obter alta densidade (densidade relativa acima de 90%) e crescimento de grãos em óxidos perovskitas do sistema BCZ requer altas temperaturas ($>1600^{\circ}\text{C}$) e longos tempos de permanência (4-30 horas), principalmente, em composições com maiores teores de Zr e pós obtidos pela rota de síntese de reação no estado sólido. No entanto, quando são empregadas temperaturas de sinterização elevadas, a estequiometria da composição pode ser alterada, pela perda de Ba da estrutura da perovskita e, também, em decorrência da segregação de dopantes, resultando em menores valores de condutividade protônica. Portanto, além dos métodos de síntese, as condições e o método de sinterização selecionado desempenham um papel fundamental nas propriedades finais de eletrólitos de óxidos perovskitas [32,38,49].

A sinterização corresponde ao processo de tratamento térmico em que um pó compactado, ou seja, “corpos a verde” moldados com os pós obtidos após a síntese (reação no estado sólido ou química úmida), são aquecidos em altas temperaturas para formar um sólido único e coerente. Quando este corpo a verde é aquecido, o movimento atômico aumenta e, então, induz ao coalescimento de partículas e formação de novas ligações, levando o sistema a uma condição de menor energia. Sendo assim, a sinterização ocorre por processos de difusão e a força motriz para que

esses processos ocorram é a redução da energia livre de superfície total, associados à alta área específica das partículas do pó. Por isso, a etapa de síntese e as propriedades do pó obtido nessa etapa (como a morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partícula) influenciam diretamente nos parâmetros de sinterização (como temperatura, tempo, taxa de aquecimento e atmosfera) [61,62].

O método de sinterização mais antigo e ainda utilizado na maioria das indústrias cerâmicas é a sinterização convencional. Ela envolve uma sinterização no estado sólido, onde o compactado a verde é aquecido de fora para dentro por convecção e radiação em altas temperaturas durante longos tempos [61,62].

Devido aos longos tempos empregados na sinterização convencional, geralmente esse processo envolve grande quantidade de energia e baixa eficiência devido a perdas de calor. Na busca pela economia de energia, ao longo do tempo os parâmetros e técnicas de sinterização evoluíram, visando a diminuição da temperatura e do tempo de sinterização necessários para obtenção dos corpos cerâmicos com as propriedades finais desejadas. Dentre essas estratégias, são empregadas variações na etapa de sinterização, como a sinterização via fase líquida (aditivos de sinterização), sinterização em duas etapas e sinterização reativa no estado sólido. Além disso, métodos não convencionais de sinterização em escala laboratorial vem sendo estudados, como a sinterização por micro-ondas, sinterização por plasma spark, sinterização ultrarrápida em alta temperatura e sinterização flash [49,63,64].

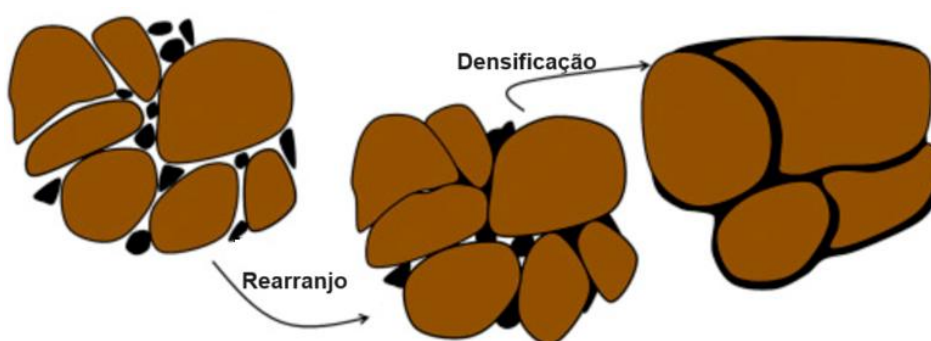
Sendo assim, aliar rotas não convencionais de sinterização, como a sinterização por micro-ondas e sinterização reativa no estado sólido, com o uso de aditivos de sinterização pode ser um caminho promissor para aprimorar a sinterabilidade de perovskitas do sistema BCZ.

3.4.1 Aditivos de Sinterização

A sinterização via fase líquida é uma das estratégias abordadas na literatura para aprimorar a sinterabilidade de cerâmicas. Ela proporciona a redução da temperatura de sinterização em relação ao processo convencional no estado sólido, pois altas taxas de difusão estão associadas à fase líquida proporcionando que as etapas de densificação e crescimento de grãos sejam mais rápidos. Portanto, depende da formação de um líquido durante a sinterização, o qual é obtido por meio do uso de aditivos de sinterização [49,62].

A sinterização via fase líquida depende da solubilidade sólido-líquido e consequentemente, da molhabilidade e ângulo de contato sólido/líquido. A situação mais comum é o líquido molhar o sólido, se os sólidos são solúveis no líquido formado. O líquido penetra entre os grãos do sólido e induz ao rearranjo dos grãos através de uma força capilar, resultando na união dos grãos, como mostra a Figura 13. Ao mesmo tempo, a alta temperatura proporciona o processo de difusão, auxiliando assim, na densificação da cerâmica e crescimento de grãos [49,62].

Figura 13 - Sinterização via fase líquida BaCeO₃-BaZrO₃.

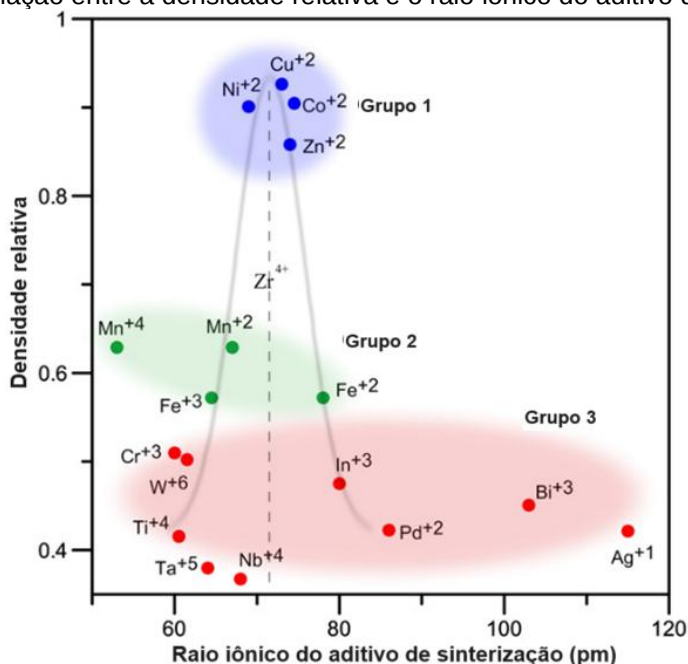


Fonte: Adaptado de LOUREIRO, F. J. A. *et al.* A review on sintering technology of proton conducting BaCeO₃-BaZrO₃ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 226991, 2019 [49].

No caso de óxidos perovskitas do sistema BCZ, vários óxidos alcalinos e metálicos vêm sendo investigados como aditivos de sinterização e mostrando bons resultados de densificação e crescimento de grãos em temperaturas inferiores a 1500°C, devido ao aparecimento de fases de baixo ponto de fusão [31,49,64].

Os primeiros artigos que tratam desta estratégia foram publicados há quase 20 anos. Babilio e Haile [65] analisaram o efeito da adição de ZnO na sinterização de uma perovskita BaZrO₃ dopada com ítrio (BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-δ}) obtendo uma redução de 400°C na temperatura de sinterização. Outro estudo, mostrou o efeito de vários óxidos como aditivos de sinterização para a perovskita de composição BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-δ} [66]. Níveis de densificação mais altos foram alcançados no caso dos aditivos de íons metálicos com raio iônico mais próximo ao do Zr⁴⁺ (0,72Å), como apresentado pelo grupo 1 na Figura 14. Sendo assim, os óxidos de metais de transição ZnO, NiO, CuO e CoO_x, são os mais amplamente empregados como aditivos de sinterização para perovskita do sistema BCZ [23,49,64].

Figura 14 - Relação entre a densidade relativa e o raio iônico do aditivo de sinterização.



Fonte: Adaptado de NIKODEMSKI, S.; TONG, J.; O'HAYRE, R. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 253, p. 201–210, 2013 [66].

Dentre esses aditivos de sinterização, o ZnO é o mais estudado no aprimoramento da sinterização. A melhor sinterabilidade alcançada com sua utilização está associada à reação entre o ZnO e o BaO, formando fases intermediárias com menor ponto de fusão, o BaZnO₂ (1100°C). Essas investigações mostram a eficácia do ZnO e que a adição entre 0,05 a 4%mol pode proporcionar a redução de 100 a 500°C na temperatura de sinterização das perovskitas BCZ [37,49,55,64,67–72].

Como citado, o íon Zn²⁺ (0,74Å) pode ser incorporado no sítio B da rede da perovskita, devido seu raio iônico semelhante ao do Zr⁴⁺ ou se acomodar em um sítio intersticial da estrutura. O mecanismo adotado pelo aditivo depende da rota de processamento empregada no processamento da perovskita. Por sua vez, o mecanismo irá afetar diretamente a condutividade elétrica da cerâmica, pois ao mesmo tempo que a incorporação do Zn²⁺ no sítio B, pode aumentar o número de vacâncias de oxigênio, também pode ter um maior efeito de aprisionamento de prótons, prejudicando a condutividade protônica. A condutividade protônica também é prejudicada, no caso de adições em excesso do aditivo de sinterização ZnO, devido ao enriquecimento dos contornos de grãos com Zn²⁺ ou precipitação de segundas fases, além da fase perovskita [37,49,64].

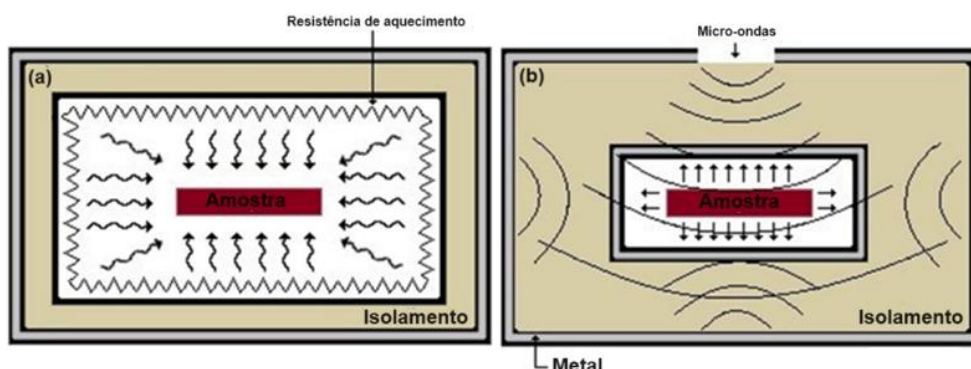
3.4.2 Sinterização por Micro-ondas

A sinterização por micro-ondas também é uma alternativa para a redução da temperatura e tempo de sinterização de cerâmicas empregadas como eletrólito em CaCOS. O uso da irradiação por micro-ondas vem sendo estudada tanto na síntese, quanto na sinterização desses compostos. Porém, para perovskitas do sistema BCZ esses estudos ainda são escassos [23,67,68,73–79].

Nessa técnica de sinterização ocorre um rápido aquecimento do material, devido a altas taxas de aquecimento, seguido por sua sinterização em elevadas temperaturas e curto período de tempo. Os benefícios dessa sinterização estão associados aos processos termicamente ativados que ocorrem com a absorção da energia da radiação de micro-ondas [80–84].

A Figura 15 mostra que diferentemente da sinterização convencional, a energia das micro-ondas é transformada em calor no material como um todo, ou seja, o uso da irradiação por micro-ondas permite o aquecimento volumétrico do material. Como resultado têm-se economia energética, pois há praticamente 100% de conversão de energia eletromagnética em calor que é aproveitada na sinterização do material. Além disso há a redução da temperatura e do tempo do processo de sinterização e, sobretudo, esse aquecimento volumétrico proporciona uma melhor homogeneidade térmica durante o aquecimento do material, resultando em uma microestrutura mais homogênea e propriedades finais aprimoradas [79–84].

Figura 15 - Comparação entre o aquecimento do corpo de prova (a) forno convencional e (b) forno micro-ondas.



Fonte: Adaptado de VESELI, R.; ŽMAK, I. a Review of Microwave-Assisted Sintering. v. XLV–1, p. 1–16, 2021 [84].

A interação da energia micro-ondas com o material está associada às suas propriedades dielétricas, e irão refletir na capacidade do material ser polarizado e

então, aquecido. Os materiais podem ser classificados como transparentes (baixas perdas dielétricas); opacos (condutores) e absorventes (altas perdas dielétricas). A tangente de perda ($\tan \delta$) representada na equação 10, é calculada pela razão entre a permissividade complexa (ϵ'') e permissividade real (ϵ') [80–84].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (10)$$

A permissividade complexa está associada a processos de dissipação de energia na forma de calor, ou seja, um parâmetro relacionado à capacidade do material ser aquecido pela irradiação micro-ondas. Já a permissividade real está relacionada à constante dielétrica do material. Portanto, maiores valores de $\tan \delta$ representam maior facilidade do material converter a energia micro-ondas em calor [80–83].

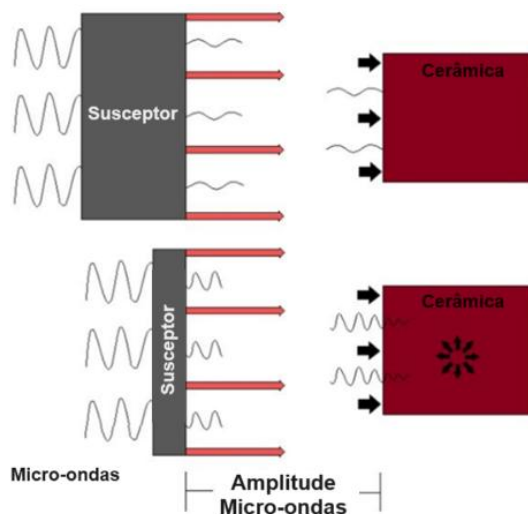
Em geral, as cerâmicas são transparentes às micro-ondas em temperatura ambiente, porém, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura, começam a absorvê-las e aquecer de forma eficaz com a irradiação micro-ondas. Isso ocorre em uma faixa entre 0,4 e 0,5 da temperatura de fusão do material devido ao aparecimento de diversos mecanismos de absorção verificados em altas temperaturas. Nestas condições, as ligações entre os íons dos cristais iônicos começam a se quebrar e os elétrons em materiais covalentes começam a preencher as bandas de condução [80,84].

Um aquecimento eficiente, por micro-ondas, é alcançado utilizando um material com altas perdas dielétricas como susceptor, como por exemplo o SiC, o qual vai auxiliar a aquecer a cerâmica até a temperatura em que o material começa a absorver as micro-ondas, como mostra a Figura 16. Devem ser levados em consideração parâmetros como o material utilizado como susceptor, bem como sua forma, tamanho e arranjo pois podem afetar a profundidade de penetração das micro-ondas. Isso pode dificultar a determinação da fração de material que foi sinterização por micro-ondas e a fração de material que foi sinterizada convencionalmente por meio da radiação do material susceptor, como representado na Figura 16 [84].

Além disso, outra variável que afeta a sinterização por micro-ondas e a interação com os materiais é a frequência das micro-ondas utilizados, que podem variar de 300 MHz a 300 GHz. A frequência mais comumente empregada para o

processamento cerâmico é a de 2,45 GHz com comprimento de onda correspondente de 122 mm [80,84].

Figura 16 - Forno micro-ondas utilizando um material susceptor para aquecimento de um material cerâmico.



Fonte: Adaptado de VESELI, R.; ŽMAK, I. a Review of Microwave-Assisted Sintering. v. XLV–1, p. 1–16, 2021 [84].

Barison *et al.* [78] utilizaram a irradiação por micro-ondas na etapa de síntese pelo método Pechini da perovskita de composição $\text{BaCe}_{0,65}\text{Zr}_{0,20}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$. Os resultados mostraram uma redução de 2 dias para 3,5 horas no tempo de preparação do pó. Além disso, os pós preparados pelo método assistido por irradiação micro-ondas apresentaram melhor densificação e maior tamanho de grãos após a sinterização.

Xu *et al.* [85] foram os pioneiros na investigação dos efeitos da utilização da sinterização por micro-ondas em perovskitas do sistema BCZ. A perovskita de composição $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ densa foi obtida na condição de 1200°C/2h na sinterização por micro-ondas, enquanto na sinterização convencional foi necessário maior temperatura e tempo, 1400°C/5h, para a densificação. Além disso, os resultados mostraram maior homogeneidade na distribuição de elementos e que não ocorreu segregação de Y_2O_3 e nem evaporação de Ba, no caso da sinterização por micro-ondas. Isso refletiu diretamente na condutividade elétrica total das amostras sinterizadas por micro-ondas.

Zhong *et al.* [86] encontraram o mesmo comportamento, ou seja, não observou a segregação de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ e evaporação de Ba, para a composição $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizada utilizando irradiação micro-ondas a 1350°C ou a

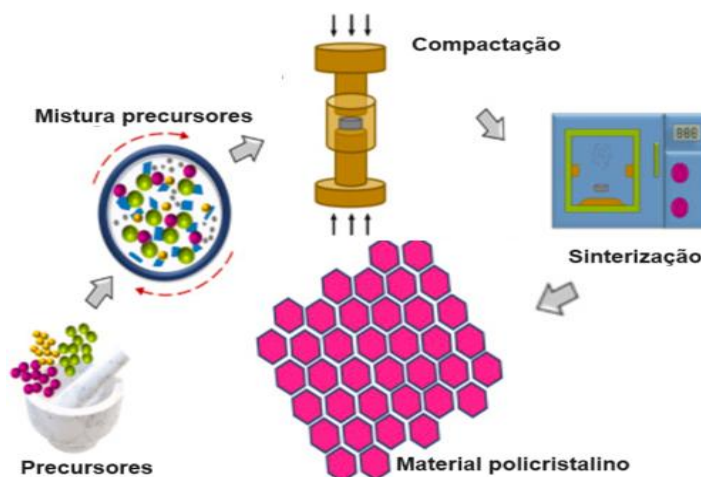
1400°C/2h. Mais recentemente, outras duas investigações [87,88] empregaram a sinterização por micro-ondas associada a aditivos de sinterização (NiO e ZnO) em perovskitas BCZY. Os resultados apresentaram redução na temperatura de sinterização e tempo de processamento em relação a sinterização convencional. E por fim, uma condutividade protônica aprimorada, com menores valores de energia de ativação, sendo observada em ambos os casos.

Portanto, a sinterização por micro-ondas, em conjunto com o uso de aditivos de sinterização, representa uma abordagem promissora para melhorar a sinterabilidade e aprimorar a condutividade elétrica de eletrólitos do sistema BCZ. No entanto, essa rota ainda demanda níveis mais aprofundados de investigação para explorar todo o seu potencial.

3.4.3 Sinterização Reativa no Estado Sólido

As rotas de sinterização convencional via estado sólido, sinterização via fase líquida (com aditivos de sinterização) e sinterização por micro-ondas foram abordadas envolvendo a densificação de uma fase previamente formada por algum processo de síntese. Por outro lado, a sinterização reativa no estado sólido, do inglês *solid-state reactive sintering (SSRS)*, consiste na mistura dos precursores seguida de uma única etapa de sinterização, como mostra a Figura 17. A partir da mistura dos precursores, a formação da fase perovskita desejada, a densificação e o crescimento de grãos ocorrem em uma única etapa [49,66,89].

Figura 17 - Etapas da rota de processamento utilizando a sinterização reativa no estado sólido (SSRS).



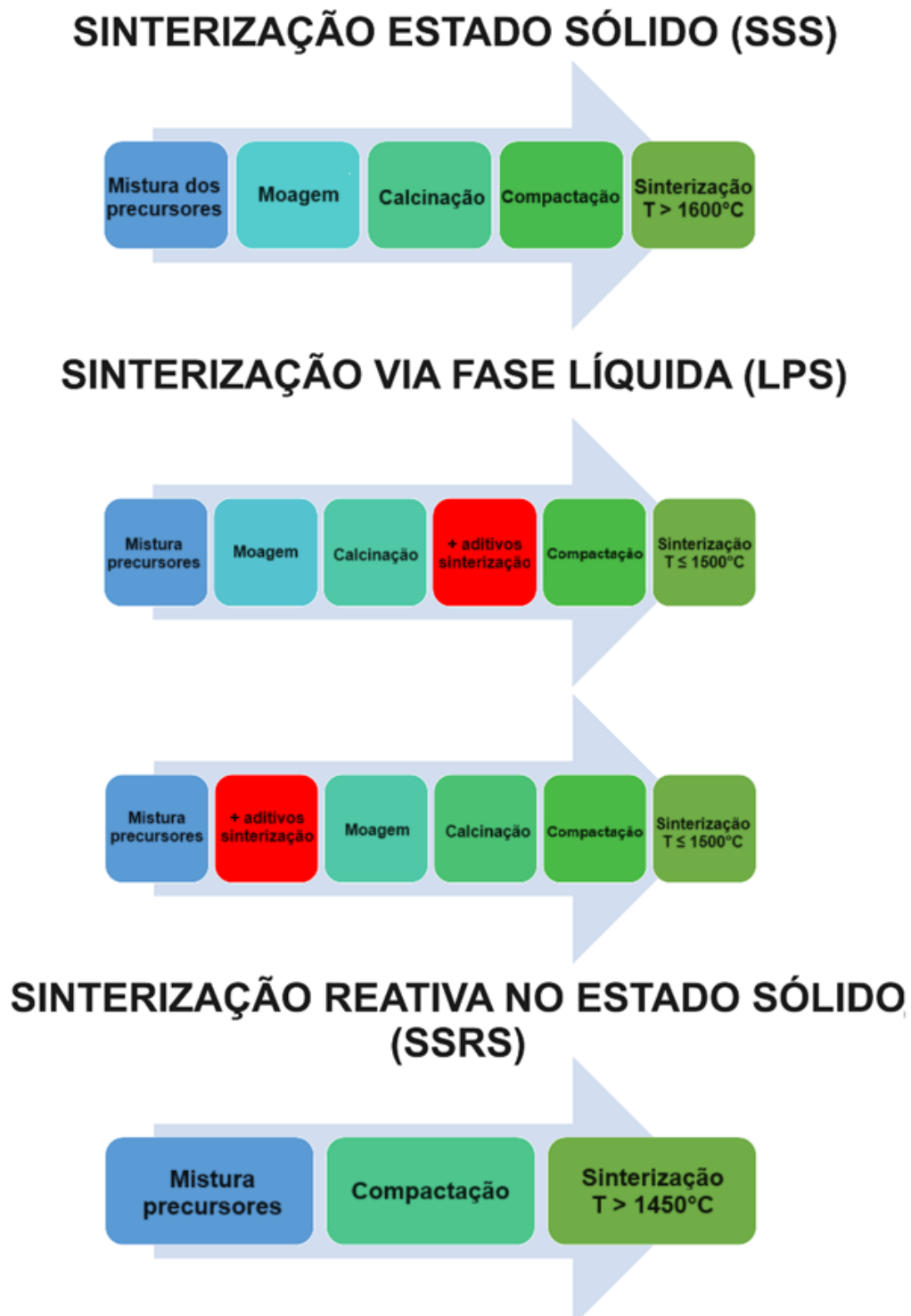
Fonte: Adaptado de NAYAK, A. K.; SASMAL, A. Recent advance on fundamental properties and synthesis of barium zirconate for proton conducting ceramic fuel cell. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, n. January, p. 135827, 2023 [19].

Em geral, a síntese de reação no estado sólido (SSR) envolve múltiplas etapas de mistura, moagem e calcinação, para a obtenção da fase pura, seguidas por sinterização em altas temperaturas para produzir um eletrólito denso. A sinterização reativa, por outro lado, representa uma rota mais econômica de fabricação de eletrólitos. Além de reduzir o consumo de energia e os longos tempos e etapas de processamento, se associada ao uso de aditivos de sinterização, também pode resultar em diminuição de 200 a 400°C nas temperaturas de sinterização em comparação com aquelas aplicadas na rota convencional (síntese + calcinação + sinterização) [49,66,89]. A diferença entre as etapas de processamento de cada uma das rotas de sinterização é apresentada na Figura 18.

A combinação dos processos de formação de fase e sinterização em uma única etapa pode resultar em contribuições adicionais à sinterização que não estão presentes no processo convencional. Por exemplo, como a reação no estado sólido para formação de fases ocorre durante o processo de SSRS, pode haver um aumento significativo da força motriz para a densificação devido à energia livre de Gibbs, extremamente negativa. E, quando associado a aditivos de sinterização adequados, gera misturas eutéticas, resultando em um processo de SSRS com sinterização via fase líquida. Com isso, as mobilidades atômicas são aceleradas facilitando a densificação e o crescimento de grãos [49,66,89].

Alcançar a alta densidade necessária para evitar a passagem de elétrons pelo eletrólito durante a operação da célula e evitar presença de segundas fases residuais são desafios críticos que precisam de atenção na sinterização reativa. Esses aspectos têm um impacto significativo no desempenho da célula. Além de comprometer a condutividade elétrica, a existência de segundas fases nos limites dos grãos pode prejudicar a durabilidade da célula, reduzindo a resistência mecânica do eletrólito e expondo-o a falhas. Portanto, é essencial desenvolver estratégias eficazes para garantir uma sinterização reativa bem-sucedida, ou seja, obtenção da fase perovskita pura e alta densificação [66,89].

Figura 18 - Comparação das etapas da sinterização no estado sólido, via fase líquida e sinterização reativa.



Fonte: A autora.

Tong *et al.* [90–92] conduziram vários estudos sobre a sinterização reativa de perovskitas $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ utilizando NiO como aditivo de sinterização e mostraram que é possível formar a fase perovskita e obter eletrólitos

densos, em temperaturas na faixa de 1350-1400°C. Comparando com a rota convencional, utilizando o método de síntese sol-gel e sinterização convencional, a temperatura necessária para densificação foi 100°C menor. E mesmo apresentando a fase secundária BaY₂NiO₅, os resultados de condutividade elétrica total foram maiores para cerâmicas obtidas pela sinterização reativa. Mais recentemente, eletrólitos densos de perovskitas do sistema BCZ dopadas com Y, Yb, Gd e Sm foram alcançados em pesquisas empregando a sinterização reativa no estado sólido utilizando temperaturas entre 1400 e 1600°C [51,55,71].

A sinterização reativa é um método de processamento simples, porém os mecanismos envolvidos ainda são pouco compreendidos. Nikodemski *et al.* [66], propuseram um mecanismo de SSRS para o BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-δ} utilizando aditivos de sinterização como ZnO, CuO e NiO. Segundo os autores, o mecanismo ocorre pela substituição em um sítio B⁴⁺ da estrutura da perovskita por um cátion dopante M²⁺, criando defeitos de zircônio compensadores de carga, vacâncias de oxigênio e/ou buracos eletrônicos. Esse aumento das concentrações de defeitos catiônicos, aniônicos e eletrônicos favoreceria a formação da solução sólido BCZY em baixas temperaturas, facilitando assim, a densificação durante a sinterização.

Com base nas pesquisas apresentadas na Tabela 2, que incluem a sinterização de eletrólitos do sistema BCZ, abordadas nos Tópicos 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3, pode-se inferir que a combinação de diferentes métodos pode ser uma estratégia promissora para aprimorar ainda mais a sinterabilidade desses compostos. Ao integrar abordagens variadas, como o uso de aditivos de sinterização, técnicas não convencionais de sinterização e sinterização reativa, é possível explorar sinergias e otimizar o processo de fabricação dos eletrólitos, visando alcançar densidades adequadas, uniformidade microestrutural e alta condutividade elétrica. Essa abordagem integrada pode abrir novas possibilidades para avanços significativos no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações em células de óxido sólido.

Tabela 2 - Resultados encontrados na literatura para várias composições do sistema BCZ dopadas, onde foram empregados diferentes métodos de síntese e sinterização.

Composição	Add.	Síntese	Sinterização	DR (%)	σ_T (mS.cm ⁻¹)	Ref
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Y _{0,1} O _{3-δ}	-	Precipitação	CON 1400°C/6h	97,0%	61,3	[50]
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Gd _{0,1} O _{3-δ}	-	Precipitação	CON 1400°C/6h	97,0%	-	[50]
BaCe _{0,5} Zr _{0,4} Sm _{0,1} O _{3-δ}	-	Precipitação	CON 1400°C/6h	97,0%	-	[50]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,1} Sm _{0,1} O _{3-δ}	NiO	SSRS-CON	1400°C/18h	-	7,9	[51]
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1450°C/5h	-	29,2	[52]
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Yb _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1450°C/5h	-	22,6	[52]
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Gd _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1450°C/5h	-	25,0	[52]
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Sm _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1450°C/5h	-	19,1	[52]
BaCe _{0,8} Sm _{0,1} Y _{0,1} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1500°C/5h	86,9%	23,7	[54]
BaCe _{0,8} Sm _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1500°C/5h	90,9%	20,4	[54]
BaCe _{0,6} Zr _{0,2} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	<i>Freeze-drying</i>	CON 1200°C/5h	-	49,0	[55]
BaCe _{0,6} Zr _{0,2} Gd _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	<i>Freeze-drying</i>	CON 1200°C/5h	-	32,0	[55]
BaCe _{0,45} Zr _{0,45} Y _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	CON 1600°C/10h	>95%	10,6	[57]
BaCe _{0,45} Zr _{0,45} Gd _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	CON 1600°C/10h	>95%	8,2	[57]
BaCe _{0,45} Zr _{0,45} Sm _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	CON 1600°C/10h	>95%	6,9	[57]
BaCe _{0,5} Zr _{0,2} Y _{0,1} Yb _{0,1} Gd _{0,1} O _{3-δ}	-	Sol-gel	CON 1350°C/10h	-	10,5	[58]
BaZr _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ}	ZnO	SSR	CON 1300°C/10h	95,0%	-	[69]
BaZr _{0,852} Y _{0,148} O _{3-δ}	-	SSR	CON 1600°C/5h	90,0%	-	[70]
BaZr _{0,852} Y _{0,148} O _{3-δ}	ZnO	SSR	CON 1300°C/5h	95,0%	-	[70]
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	NiO	SSRS-CON	1600°C/10h	98,6%	-	[71]
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	CuO	SSRS-CON	1600°C/10h	98,1%	-	[71]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	CON 1400°C/5h	-	4,0	[85]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	Combustão	MW 1200°C/2h	-	7,6	[85]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	CON 1550°C/10h	>90%	22,0	[86]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	MW 1300°C/2h	>90%	28,0	[86]
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	-	SSR	MW 1400°C/2h	97,6%	38,0	[86]
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,15} Ni _{0,05} O _{3-δ}	NiO	Sol-gel	CON 1500°C	-	-	[87]
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,15} Ni _{0,05} O _{3-δ}	NiO	Sol-gel	MW 1300°C	-	-	[87]
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	SSR	CON 1400°C/4h	>90%	1,2	[88]
BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	ZnO	SSR	MW 1400°C/0,5h	>90%	1,2	[88]
BaZr _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	Sol-gel	CON 1600°C/24h	poroso	-	[91]
BaZr _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	SSRS-CON	1500°C/24h	>95%	33,0	[91]
BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ}	-	Sol-gel	CON 1500°C/12h	-	0,4	[92]
BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ}	NiO	SSRS-CON	1200°C/12h	-	2,7	[92]

Fonte: A autora.

Notas: Add = aditivo de sinterização; CON = sinterização convencional; MW = Sinterização por micro-ondas; SSR = síntese por reação no estado sólido; SSRS = sinterização reativa no estado sólido; DR = densidade relativa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi estudada a perovskita de composição nominal $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\sigma}$, onde M representa o dopante incorporado à rede da perovskita na quantidade de 0,1 mol. Foram utilizados como dopante: ítrio (Y), gadolínio (Gd), samário (Sm) e itérbio (Yb). Além disso, também foi utilizado óxido de zinco (ZnO) como aditivo de sinterização, na quantidade de 2%mol.

Para a preparação dos pós e amostras sinterizadas foram selecionadas duas rotas:

- Rota convencional composta de múltiplas etapas de moagem e calcinação com posterior sinterização (SSR) e;
- Sinterização reativa no estado sólido (SSRS).

Os pós obtidos por meio das duas rotas foram compactados e empregada a técnica não convencional de sinterização utilizando a irradiação por micro-ondas, além da sinterização em fornos convencionais.

As matérias-primas utilizadas como precursores na preparação dos pós das perovskitas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Matérias primas utilizadas como precursores.

Matéria prima	Fórmula	Grau de pureza	Fornecedor
Carbonato de bário	BaCO_3	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de cério	CeO_2	99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de gadolínio	Gd_2O_3	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de samário	Sm_2O_3	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio	Y_2O_3	99,9%	Sigma-Aldrich
Óxido de itérbio	Yb_2O_3	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de zinco	ZnO	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de zircônio	ZrO_2	99,0%	Sigma-Aldrich
Triton X-100	-	-	Sigma-Aldrich
Polivinil Butiral	-	-	Solutia butvar B98
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich

Fonte: a autora.

Para verificar se os precursores dos dopantes utilizados (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3) possuíam diferentes níveis de higroscopicidade, ou seja, diferentes níveis de absorção da umidade da atmosfera, foi realizado um teste de secagem de 48h em

estufa (~110°C). Os quatro óxidos apresentaram um mesmo nível de absorção de umidade entre 0 e 0,6% não influenciando na quantidade real de dopante adicionado em cada composição.

4.1 ROTA CONVENCIONAL

4.1.1 Síntese - Reação no Estado Sólido (SSR)

O método de síntese por reação no estado sólido envolveu etapas de moagem e calcinação baseados em estudos prévios do grupo de pesquisa [88]. Foram calculadas as quantidades estequiométricas de cada precursor (descritos na Tabela 3) de acordo com a composição nominal $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\sigma}$ para cada dopante, ou seja, $\text{M}=\text{Y}$, Gd , Sm e Yb .

Os precursores foram adicionados em um jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene®) contendo álcool isopropílico e esferas de zircônia de 2,4 mm de diâmetro, na relação esfera:material de 10:1. Além disso, foi adicionado 0,5% em massa do dispersante Triton X-100. A moagem foi realizada em moinho excêntrico *CB2-T* durante 6 horas e então, a suspensão foi seca em fluxo de ar quente e o pó foi desaglomerado em malha de nylon 80 mesh. O pó obtido foi calcinado em uma mufla *JUNG* a 1250°C/2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Essas duas etapas, moagem e calcinação, foram realizadas em duplicata.

Em uma terceira etapa, realizou-se a moagem durante 6 horas com adição do o ligante polivinil butiral (PVB) na quantidade de 1% em massa. Nessa etapa também foi adicionado o aditivo de sinterização (ZnO) em 2% mol, porém nesse caso as esferas de zircônia que foram utilizadas eram de maior diâmetro (5 mm) a fim de evitar que o Zn^{2+} incorporasse na estrutura da perovskita.

Foram obtidas 8 composições diferentes, descritas na Tabela 4. A fim de facilitar o acompanhamento do leitor, dos métodos utilizados e subsequentes resultados obtidos para cada composição e dopante, foi adotado um padrão visual com cores diferentes para cada dopante, além das siglas indicadas na Tabela 4. A cor rosa/magenta indica composições/amostras dopadas com Y, a cor laranja com o Gd, a cor azul com o Sm e por fim, a cor verde com o Yb. Note também que sempre o Y e Yb estarão “o mais distante possível” para evitar confusão com a sigla semelhante (“Y e Yb”).

Tabela 4 - Composições obtidas após a síntese por reação no estado sólido.

$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\sigma}$		
Sigla	Dopante (M)	Aditivo
BCZY	Ítrio (Y)	-
BCZYZ2		ZnO
BCZGd	Gadolínio (Gd)	-
BCZGdZ2		ZnO
BCZSm	Samário (Sm)	-
BCZSmZ2		ZnO
BCZYb	Ítérbio (Yb)	-
BCZYbZ2		ZnO

Fonte: a autora.

Os pós das 8 composições distintas foram compactados utilizando um molde de aço cilíndrico com diâmetro interno de 8 mm e espessura média de 1 mm, em uma prensa manual uniaxial, aplicando-se uma pressão de 200 MPa.

4.1.2 Sinterização - Convencional

As amostras compactadas de cada uma das composições descritas na Tabela 4 foram sinterizadas ao ar em um forno convencional box *LINDBERG BLUE M*, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C, com patamar de 0,5 h (30 minutos) para eliminação do ligante PVB e então, uma taxa de aquecimento de 10°C/min para atingir a temperatura final de sinterização. Foram utilizadas três temperaturas de sinterização: 1200°C, 1350°C e 1500°C, todas com um patamar de 4 horas, baseadas em estudos prévios [88, 145].

Em todas as sinterizações, as amostras foram recobertas com pó calcinado da composição correspondente, para não expor a superfície da amostra à atmosfera (ar) e evitar perdas de bário (Ba) em altas temperaturas.

4.1.3 Sinterização - Micro-ondas

As sinterizações não convencionais utilizando a irradiação por micro-ondas foram realizadas na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) em um forno micro-ondas doméstico *single-mode* adaptado, com potência de 1400 W na frequência

de 2,45 GHz. A Figura 19 mostra a caixa refratária contendo carbeto de silício (SiC), o qual foi utilizado como material suscepter devido a sua alta absorção às micro-ondas.

Figura 19 - Caixa refratária e suscepter (SiC) utilizados na sinterização por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Amostras de todas as composições (Tabela 4) foram sinterizadas na temperatura de 1400°C e para as composições com o aditivo de sinterização (ZnO) também foi empregada a temperatura de 1500°C, ambas com um patamar de 0,5h (30 minutos) e uma taxa de 450°C/min. Um tratamento térmico prévio (5°C/min até 600°C/0,5h), em forno convencional (mufla *JUNG*), foi realizado para promover a remoção do ligante PVB.

4.2 SINTERIZAÇÃO REATIVA NO ESTADO SÓLIDO

4.2.1 Mistura dos Precursores

Da mesma forma descrita no método de síntese SSR, Tópico 4.1.1, foram calculadas as quantidades estequiométricas de cada precursor para cada composição em estudo. Os precursores foram adicionados em um jarro de polietileno de alta densidade (Nalgene) onde o meio de moagem foi álcool isopropílico e esferas de zircônia de 5 mm de diâmetro, na relação de massa 10:1 (esfera:material) e adicionado o ligante polivinil butiral (PVB) na quantidade de 1% em massa. Foi realizada então, uma mistura dos precursores e o ligante em moinho excêntrico *CB2-T* durante 2 horas.

No caso das composições com o aditivo de sinterização, ZnO, o mesmo foi colocado nessa mesma etapa, ou seja, junto com os demais precursores e o ligante PVB. Nessas composições, a mistura foi realizada por 2h e 6h para os quatro dopantes (Y, Gd, Sm e Yb) e também por 12h para os dopantes Gd e Sm. Foram obtidas 14 composições distintas, descritas na Tabela 5.

Note que o padrão visual de cores foi mantido e foi adicionado na sigla o termo “R” (referindo-se à sinterização reativa) seguido do tempo de mistura, por exemplo, R2 correspondendo ao tempo de mistura de 2 horas.

Tabela 5 - Composições obtidas após a etapa de mistura.

BaCe _{0,2} Zr _{0,7} M _{0,1} O _{3-σ}			
Sigla	Tempo mistura	Dopante (M)	Aditivo
R2-BCZY	2h	Ítrio (Y)	-
R2-BCZYZ2	2h		ZnO
R6-BCZYZ2	6h		ZnO
R2-BCZGd	2h	Gadolínio (Gd)	-
R2-BCZGdZ2	2h		ZnO
R6-B6CZGdZ2	6h		ZnO
R12-BCZGdZ2	12h		ZnO
R2-BCZSm	2h	Samário (Sm)	-
R2-BCZSmZ2	2h		ZnO
R6-B6CZSmZ2	6h		ZnO
R12-BCZSmZ2	12h		ZnO
R2-BCZYb	2h	Itérbio (Yb)	-
R2-BCZYbZ2	2h		ZnO
R6-BCZYbZ2	6h		ZnO

Fonte: a autora.

Os pós das 14 composições foram compactados utilizando molde de aço cilíndrico com diâmetro interno de 8 mm e espessura média de 1 mm, em uma prensa manual uniaxial, aplicando-se uma pressão de 100 MPa.

4.2.2 Sinterização Reativa - Convencional

As amostras compactadas de cada composição descrita na Tabela 5 foram sinterizadas em um forno convencional box *LINDBERG BLUE M* (UEPG), utilizando taxas de aquecimento, temperaturas e patamares de sinterização variados:

Parâmetro 1

Taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C, com patamar de 0,5h (30 minutos) para eliminação do ligante PVB e então, taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura final de sinterização.

Mistura 2h (R2) - Nessa condição foram empregadas as temperaturas finais de sinterização 1350°C e 1500°C, com patamar de 4h. Para as amostras com aditivo de sinterização (ZnO) também foi empregada a temperatura de 1600°C e com o mesmo patamar. A fim de verificar a influência do tempo de sinterização, foram realizadas sinterizações com patamares de 8h e 12h para a temperatura de 1500°C.

Mistura 6h (R6) e Mistura 12h (R12) - Foram empregadas as temperaturas de sinterização de 1500°C e 1600°C com patamar de 4h.

Parâmetro 2

Taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura final de sinterização (sem patamar intermediário).

Mistura 2h (R2) - Nessa condição foram empregadas as temperaturas finais de 1500°C e 1600°C (apenas composições com o aditivo de sinterização), ambas com patamar de 4h.

Mistura 6h (R6) - Foram empregadas as temperaturas de sinterização de 1500°C e 1600°C com patamar de 4h.

Mistura 12h (R12) - Não foram empregadas amostras com esse tempo de mistura nesses parâmetros de sinterização.

Essas variações de parâmetros foram utilizadas com objetivo de avaliar a influência da temperatura de sinterização, do tempo de patamar e da taxa de aquecimento na sinterabilidade das composições.

Assim como descrito no Tópico 4.1.2, as amostras foram recobertas com pó calcinado da composição correspondente.

4.2.3 Sinterização Reativa - Micro-ondas

As sinterizações não convencionais utilizando a irradiação por micro-ondas foram realizadas em um forno conforme descrito no Tópico 4.1.3. Amostras de todas as composições com o aditivo de sinterização (ZnO) da Tabela 5 foram sinterizadas na temperatura de 1500°C com patamar de 0,5h (30 minutos), variando a taxa de aquecimento da sinterização.

Taxa de aquecimento 1: Uma taxa alta de aquecimento, 450°C/min, foi empregada até a temperatura final de sinterização nas misturas de 2, 6 e 12h.

Taxa de aquecimento 2: Uma taxa menor de aquecimento, 225°C/min, foi empregada na mistura de 2h (R2) para o dopante Sm e nas misturas de 6 e 12h (R6 e R12) para os dopantes Gd e Sm.

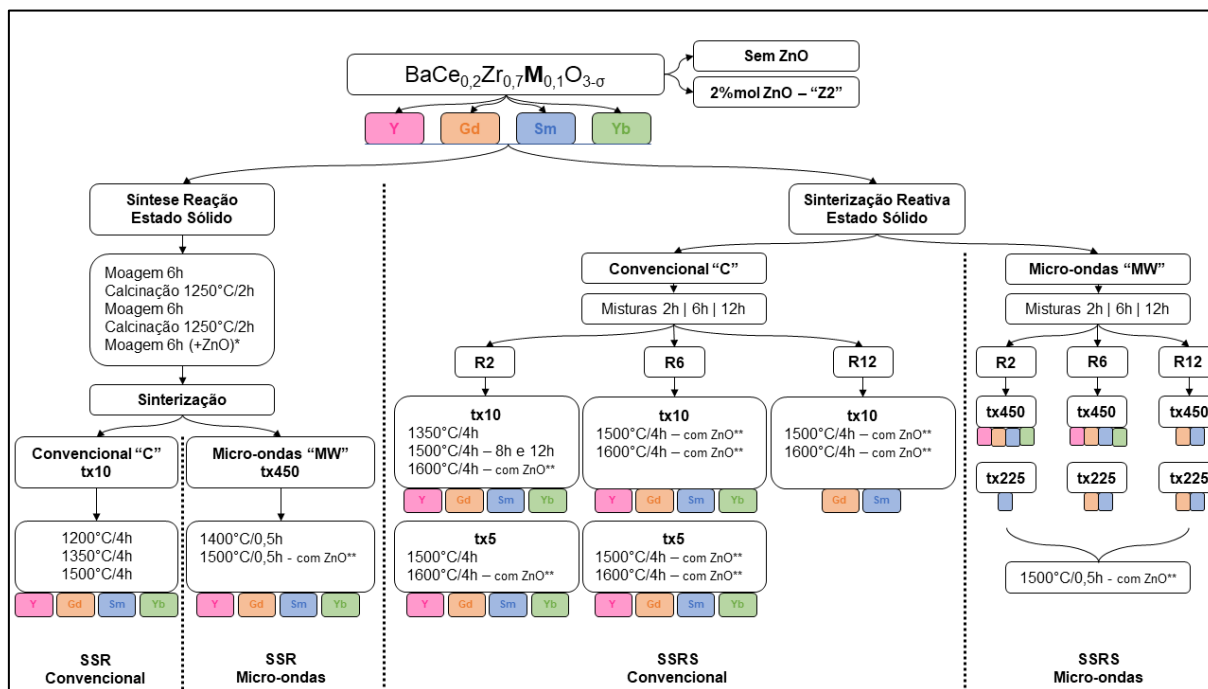
Assim como descrito no Tópico 4.1.3, um tratamento térmico prévio (5°C/min até 600°C/0,5h), em forno convencional (mufla *JUNG*), foi realizado para promover a remoção do ligante PVB.

4.3 RESUMO DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO

Para auxiliar o entendimento, a Figura 20 apresenta um resumo das rotas que foram empregadas no estudo, tanto a rota convencional SSR composta por síntese e sinterização (em etapas distintas) e a rota empregando a sinterização reativa de estado sólido (SSRS).

Na rota convencional, síntese SSR com posterior sinterização, foram avaliadas as influências das seguintes variáveis: elemento utilizado como dopante (Y, Gd, Sm ou Yb), aditivo de sinterização (ZnO), método de sinterização (convencional ou micro-ondas) e temperatura de sinterização. No caso da sinterização reativa (SSRS) as variáveis envolvidas foram o dopante utilizado, aditivo de sinterização, tempo de mistura (2, 6 ou 12h), método de sinterização, taxa de aquecimento da sinterização (convencional - 5 ou 10°C/min; micro-ondas - 225 ou 450°C/min), patamar de sinterização convencional (4, 8 ou 12h) e temperatura de sinterização convencional. Por fim, foi realizada uma comparação da influência global de todos os parâmetros envolvidos e das duas rotas de processamento, definindo os melhores parâmetros para obtenção de um eletrólito denso e com alta condutividade, em cada uma das rotas empregadas.

Figura 20 - Resumo das rotas, taxas, temperaturas e patamares de sinterização utilizados.



Fonte: a autora.

Nota: os termos tx5, tx10, tx225 e tx450 representam as taxas de aquecimento (5, 10, 225 e $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$); SSR-síntese reação no estado sólido; SSRS-sinterização reativa no estado sólido.

*Etapa de moagem (SSR) na qual foi adicionado 2%mol ZnO.

**Nessas condições de sinterizações só foram empregadas as composições com ZnO.

Conforme já explanado, a identificação das amostras seguirá o padrão de composições apresentado na Tabela 4 e na Tabela 5, onde tem-se a utilização da sigla genérica BCZM para representar a composição, sendo que o "M" corresponde ao dopante utilizado (Y, Gd, Sm ou Yb), com seu respectivo padrão de cor. A sigla BCZM será antecedida pela letra "R" e o número 2, 6 ou 12 para indicar o tempo de mistura da composição no caso da sinterização reativa, e sucedida pela letra/número "Z2" no caso do uso do aditivo de sinterização ZnO.

Para diferenciar a sinterização em forno convencional e a sinterização utilizando irradiação por micro-ondas será utilizada as letras "MW" ao final da sigla, para designar a sinterização por micro-ondas. (Obs.: pode ocorrer pequena variação de tonalidade no padrão de cor utilizado - rosa, laranja, azul e verde - dependendo do *software* utilizado na elaboração dos gráficos, figuras e demais resultados).

4.4 CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Os pós obtidos ao final da síntese (SSR) e após as misturas de 2, 6 e 12h (pós SSRS) foram caracterizados por difração de raios X (DRX) a fim de verificar as fases referentes aos precursores, a evolução de fases (fases intermediárias) e formação da fase perovskita.

As amostras sinterizadas (forno convencional e micro-ondas) pela rota convencional e sinterização reativa também foram caracterizadas por DRX. Nesse caso as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata para obtenção de pó para a análise. Os dados de DRX foram obtidos em um difratômetro *Rigaku*, modelo Ultima IV, com radiação $K\alpha(Cu)$, em um intervalo 2Θ de 20° a 90° e velocidade de varredura de $30^\circ/\text{min}$.

4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece dados químicos e estruturais das amostras, pois é relacionada ao espalhamento da luz devido as vibrações da rede cristalina. Essa técnica foi empregada para a complementação dos dados de DRX, tanto para os pós obtidos na síntese e mistura quanto para as pastilhas das amostras sinterizadas pela rota convencional e sinterização reativa. Os espectros Raman foram obtidos por meio de um microscópio confocal *Bruker*, modelo Senterra II, com laser operando a 532 nm (verde) e lente objetiva de 20x.

4.4.3 Densidade Aparente (DA) Porosidade Aparente (PA)

Para avaliar a densificação e porosidade aberta das amostras sinterizadas foram realizadas medidas de densidade aparente e porosidade aparente utilizando do método de imersão em líquido, baseado no princípio de Arquimedes. Para o cálculo da densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA) foram utilizadas a equação 11 e equação 12:

$$DA = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (11)$$

$$PA = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \times 100 \quad (12)$$

Onde M_s , M_u e M_i representam a massa seca, úmida e imersa das amostras, respectivamente. Esses valores foram obtidos ao colocar as pastilhas sinterizadas em água destilada e mantidas imersas por 24 horas, a temperatura ambiente. Após esse tempo, com auxílio de um kit hidrostático para balança analítica, foram aferidas as medidas de M_i na água destilada e M_u , após serem levemente secas com auxílio de um papel umedecido. A M_s foi medida após as pastilhas serem secas em estufa ($\sim 110^\circ\text{C}/24\text{h}$).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Avaliações da microestrutura das amostras sinterizadas, complementando as análises de densificação, foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca *TESCAN*, modelo Vega 3. Além disso, a observação no MEV também foi empregada para medir o tamanho médio de grão (diâmetro máximo) e verificar a possível formação de fases secundárias. As análises foram realizadas nos pós obtidos em ambas as rotas (SSR e SSRS), na superfície de fratura das amostras sinterizadas, e, também foram analisadas a superfície polida de amostras selecionadas para complementar a discussão e análise de resultados.

A realização do MEV dos pós teve como objetivo avaliar a morfologia e o tamanho das partículas obtidas pela rota convencional de síntese em estado sólido (SSR), que inclui as etapas de moagem e calcinação, bem como observar as características dos pós provenientes das diferentes misturas (2, 6 e 12h) utilizadas na sinterização reativa (SSRS).

Para as amostras sinterizadas, no caso da superfície polida, as amostras foram embutidas em resina, para facilitar o manuseio e, lixadas em lixas d'água de granulometria 150, 300, 400, 600 e 1200. Posteriormente, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1,0 e 0,25 μm . Após isso, foram desembutidas com auxílio de um soprador de ar quente e então, lavadas em água destilada utilizando um ultrassom.

Foi realizado um ataque térmico para a revelação dos contornos de grãos utilizando um forno box *LINDBERG BLUE M*, aquecendo as amostras a uma taxa de 15°C/min até atingirem uma temperatura 100°C menor do que a temperatura final empregada na sinterização. Para as amostras sinterizadas convencionalmente foi mantido um patamar de 10 minutos e para as amostras sinterizadas em micro-ondas o patamar foi de 1 minuto.

A fim de avaliar a distribuição dos elementos na microestrutura bem como identificar possíveis segregações e/ou vaporização desses elementos, em amostras polidas selecionadas foi realizada a análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nesse caso, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG), marca *TESCAN*, modelo MIRA 3 com EDS acoplado.

Para a avaliação no microscópio eletrônico de varredura, as amostras (superfície fraturada ou polida) foram fixadas em um porta amostras com fita dupla face de carbono e recobertas por meio de deposição de uma fina camada de ouro.

4.4.5 Espectroscopia de Impedância (EIS)

Para investigação da condutividade elétrica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância nas amostras com porosidade aparente (PA) inferior a 5%. Para isso foi utilizado um analisador de impedância *HIOKI* (modelo IM3570), com faixa de frequência variando entre 5 MHz a 4 Hz e tensão de 300 mV. Antes das medições, eletrodos de platina (tinta de platina *Platinum Ink - NexTech Materials*) foram depositados em ambas as faces das amostras densas e para aderir à superfície foram tratadas termicamente a 950°C/1h (forno box *LINDBERG BLUE M*), com taxa de aquecimento de 5°C/min.

As medições de impedância foram realizadas em intervalos de temperatura de 50°C, entre 550 e 200°C (em resfriamento) e para estabilização, inicialmente, a amostra foi mantida em 550°C por 2h. Todas as medições foram realizadas em atmosfera úmida de nitrogênio (N₂), com vazão de 1 mL/min em água destilada aquecida a 80°C.

Os dados de impedância obtidos foram ajustados no programa *ZView®*, sendo que primeiro foram calculados os valores dos elementos do circuito equivalente e, então obtiveram-se os valores de resistência e capacitância elétrica (do grão,

contorno de grão e total) de cada amostra. Por fim, com os valores de resistência elétrica, foram calculadas as de condutividades elétricas através da equação 13:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (13)$$

Onde:

σ = condutividade (S.cm⁻¹);

L = espessura da amostra (cm);

A = área da sessão paralela as faces da amostra pintada com eletrodo (cm²);

R = resistência (Ω)

Utilizando os resultados de condutividade do grão, contorno de grão e total foram plotadas as curvas do tipo Arrhenius. Como a condutividade elétrica do material em estudo é um processo termicamente ativado, a energia de ativação do grão, contorno de grão e total também foram calculadas. A energia de ativação corresponde à inclinação linear da curva do tipo Arrhenius, conforme as equações 14 e 15.

$$\sigma T = A \exp \frac{-E_a}{KT} \quad (14)$$

$$\ln (\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{KT} \quad (15)$$

Onde:

σ = condutividade (S.cm⁻¹);

T = temperatura do ensaio (K);

K = constante de Boltzmann (8,617 x 10⁻⁵ eV.K⁻¹);

A = constante pré exponencial;

E_a = energia de ativação.

Para complementar os resultados de condutividade elétrica e energia de ativação, foram calculados os valores de frequência de relaxação do contorno de grão (Fr_{cg}) e espessura do contorno de grão (δ_{cg}). O cálculo da frequência de relaxação envolve os valores de resistência de contorno de grão (R_{cg}) e a capacitância de contorno de grão (C_{cg}), conforme mostrado na equação 16 [93,94]:

$$Fr_{cg} = (2 \cdot \pi \cdot R_{cg} \cdot C_{cg})^{-1} \quad (16)$$

Onde:

Fr_{cg} = frequência de relaxação contorno de grão (Hz);

R_{cg} = resistência do contorno de grão ($\Omega \cdot \text{cm}$);

C_{cg} = capacitância do contorno de grão (F).

Os valores de espessura de contorno de grão foram determinados para as amostras que no programa *ZView* apresentaram valores de capacitância do grão (C_g), capacitância do contorno de grão (C_{cg}) e, utilizando o valor de tamanho médio de grão (d_g). Os dados foram obtidos pela equação 17, derivada do modelo de camada de tijolos [70,95,96].

$$\delta_{cg} = d_g \left(\frac{C_g}{C_{cg}} \right) \quad (17)$$

Onde:

δ_{cg} = espessura do contorno de grão (μm);

d_g = tamanho médio de grão (μm);

C_g = capacitância do grão (F);

C_{cg} = capacitância do contorno de grão (F).

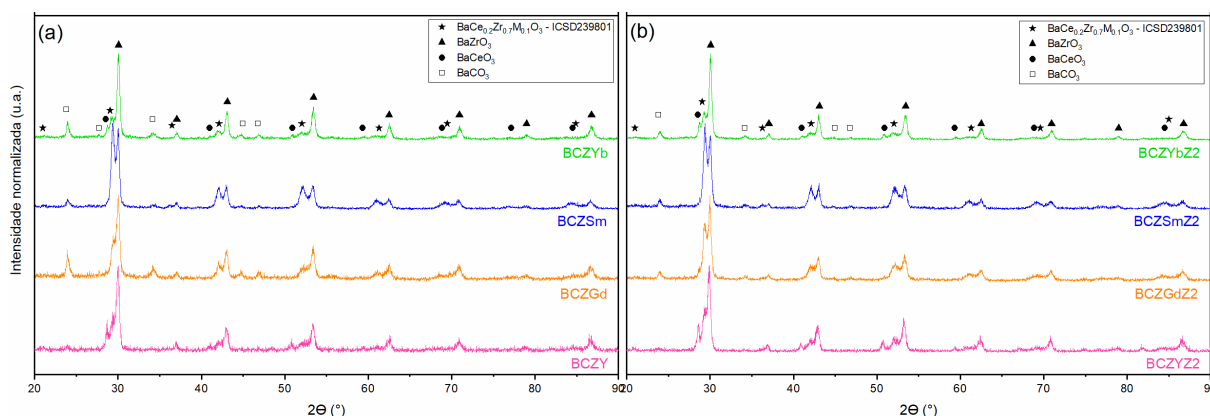
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

5.1.1 Síntese Reação no Estado Sólido - SSR

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese reação no estado sólido (descrita no Tópico 4.1.14.1.1) para as composições, com diferentes dopantes, puras e com o aditivo de sinterização.

Figura 21 - Difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese SSR (calcinados a 1250°C) (a) puras e (b) com ZnO.



Fonte: a autora.

Nota: fichas de comparação ICSD - BaZrO₃ 90049, BaCeO₃ 15196 e BaCO₃ 441487. A ficha ICSD 239801 (cúbica *pm-3m*) corresponde a composição BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-δ}, ou seja, com o dopante Y, e foi adotada como padrão para comparação de todos os dopantes.

É possível observar que, mesmo após duas calcinações a 1250°C, nenhuma das amostras apresentou formação completa da fase perovskita de interesse. Esse comportamento é característico da síntese no estado sólido, nas condições empregadas e está relacionado com a baixa reatividade dos pós precursores utilizados [37,38,40,49].

Ao comparar os difratogramas das amostras contendo os dopantes, observam-se diferenças significativas entre elas. Nas amostras dopadas com Y e Yb (BCZY e BCZYb), são identificados picos correspondentes às fases BaZrO₃, BaCeO₃ e ao precursor não reagido BaCO₃. Para a composição contendo Gd, os picos referentes à fase BaCeO₃ são praticamente inexistentes, sendo observados apenas com pequena intensidade nas regiões próximas a 29°, 52° e 68°. Por outro lado, os picos relacionados ao BaCO₃ se mostram mais intensos, sugerindo que, no caso da

dopagem com o Gd, há maior facilidade de formação da solução sólida com o CeO_2 , porém menor com o BaCO_3 .

A composição com Sm se destaca por apresentar formação da maior quantidade da fase perovskita desejada, evidenciada tanto pela maior intensidade dos picos característicos da estrutura perovskita, quanto pela ausência de picos relacionados à fase BaCeO_3 . Além disso, os picos associados à fase BaZrO_3 são visivelmente menos intensos do que nas demais amostras. Esses resultados indicam que o dopante Sm favorece a formação da fase perovskita já durante a etapa de síntese, comportamento não observado para as composições contendo os demais dopantes (Y, Gd e Yb).

Tais resultados mostram a dificuldade do Zr para formar a solução sólida com o BaCeO_3 , conforme relatado na literatura [37,40], sendo a dissolução do mesmo e dos dopantes, a etapa de controle da reação da síntese SSR, o que demanda longos tempos e altas temperaturas para a completa dissolução e formação da solução sólida de $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$. Além disso, a análise comparativa entre os dopantes permite identificar uma clara diferença na reatividade química para oxidação (M^{3+}) e incorporação na rede cristalina, apontando uma escala de desempenho reativo crescente: $\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$.

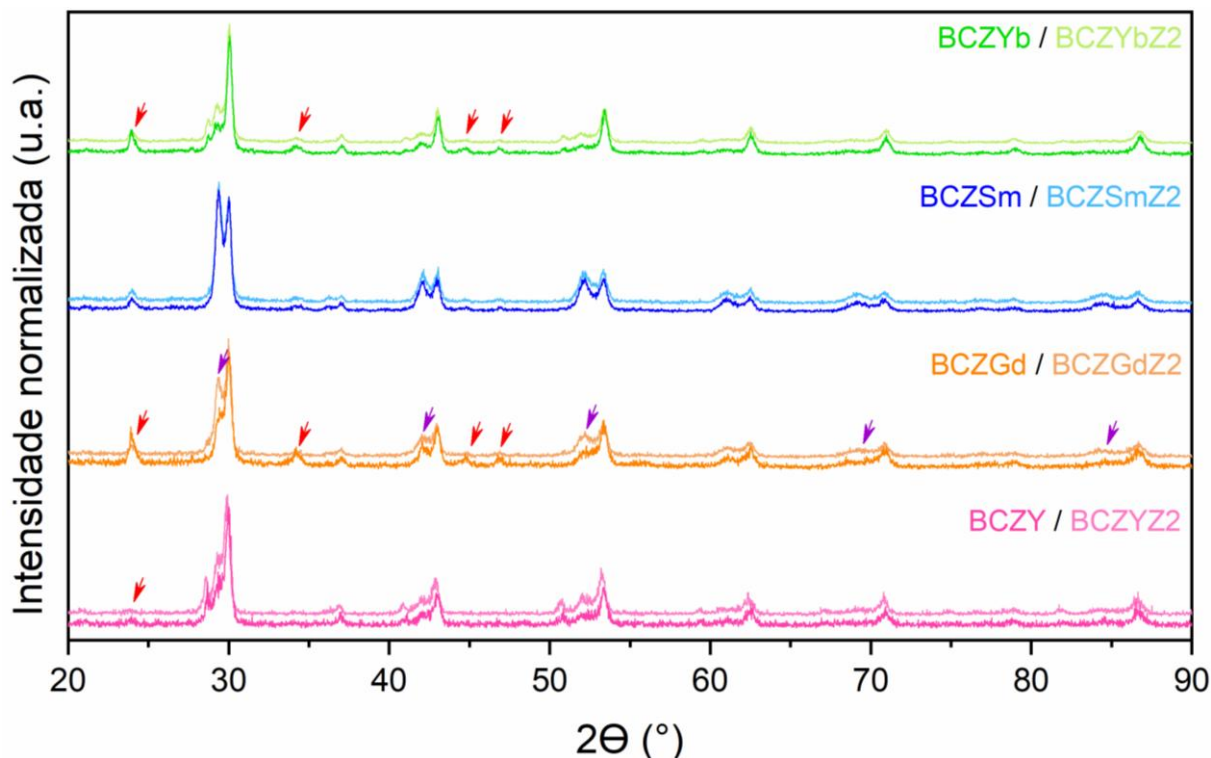
Mesmo na composição com Sm, ainda são detectados picos referentes ao BaCO_3 . Esse aparecimento do BaCO_3 , após a síntese SSR, é relatado na literatura [40,97] e está relacionado à sua faixa de decomposição térmica, que ocorre entre 1100 e 1300°C. Isso indica que, embora a temperatura empregada na calcinação seja elevada, ainda não foi adequada para garantir a completa decomposição do BaCO_3 .

A Figura 21 (b) não apresenta picos referentes ao aditivo de sinterização, ZnO , o que pode ser atribuído ao baixo teor adicionado ou à limitação de detecção do equipamento de DRX utilizado. Para uma comparação mais clara entre as amostras puras e aquelas contendo o aditivo de sinterização, a Figura 22 apresenta os difratogramas sobrepostos para as composições contendo os diferentes dopantes, permitindo observar o impacto do aditivo na formação da fase de interesse.

Os picos destacados com setas vermelhas na Figura 22 correspondem à fase residual do precursor BaCO_3 . Observa-se que, nas amostras BCZY22, BCZGd22 e BCZYb22, esses picos apresentam intensidades significativamente reduzidas, praticamente nulos, em comparação com suas respectivas amostras sem aditivo. Esse comportamento sugere que a adição de ZnO atuou de forma eficaz na reação

entre o BaCO_3 e os demais óxidos, favorecendo a formação da solução sólida e, consequentemente, da fase perovskita desejada.

Figura 22 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na síntese SSR das amostras puras e com o aditivo de sinterização.



Fonte: a autora.

No caso dos dopantes Y e Yb, apesar da redução do BaCO_3 , os picos associados às demais fases permanecem praticamente inalterados, indicando que o ZnO teve um impacto limitado na formação da fase de interesse nessas amostras. Em contrapartida, na composição dopada com Gd, é possível observar um leve aumento na intensidade dos picos referentes a fase de interesse, indicados pelas setas roxas, sugerindo que o aditivo de sinterização também contribuiu, ainda que de forma moderada, para a formação da fase perovskita desejada.

Já na composição BCZSmZ2, nenhuma alteração significativa é identificada nos padrões de difração quando comparada à composição sem uso do aditivo de sinterização. Isso indica que, para o dopante Sm, a adição de ZnO não exerceu influência relevante na formação de fases durante a síntese por estado sólido. Esse comportamento pode ser atribuído à elevada reatividade do Sm, que, mesmo na ausência do aditivo, já favorece a formação da solução sólida BCZSm de forma mais eficiente do que os demais dopantes avaliados.

Esses resultados reforçam a tendência experimental da reatividade crescente entre os dopantes ($\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$), e sugerem que o auxílio do aditivo de sinterização na formação da fase perovskita está diretamente relacionada à reatividade dos dopantes. Para melhor compreensão desse comportamento, a Tabela 6 apresenta as propriedades eletrônicas periódicas dos quatro elementos utilizados como dopantes, com o objetivo de correlacionar esses dados com a sua influência na formação da fase perovskita.

Tabela 6 - Propriedades eletrônicas periódicas dos elementos terras-raras utilizados como dopantes.

	Ítrio Y	Gadolínio Gd	Samário Sm	Itérbio Yb
Número atômico (Z)	39	64	62	70
Configuração eletrônica	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Energia de ionização (I, II, III)	6,22 eV	6,15 eV	5,64 eV	6,25 eV
	599,87 KJ/mol	593,37 KJ/mol	544,54 KJ/mol	603,43 KJ/mol
	12,24 eV	12,095 eV	11,07 eV	12,19 eV
	1179,40 KJ/mol	1165,2 KJ/mol	1068,90 KJ/mol	1175,11 KJ/mol
	20,52 eV	20,63 eV	23,42 eV	25,03 eV
	1980,30 KJ/mol	1980,00 KJ/mol	2270,00 KJ/mol	2417,20 KJ/mol
Afinidade eletrônica	+30	<50	<50	<50
Eletronegatividade	1,22	1,20	1,17	1,10
Raio atômico (Å)	1,80	1,80	1,85	1,75
Raio iônico (M ³⁺) (Å)	0,90	0,94	0,95	0,86
Ref.	[98–101]			

Fonte: a autora.

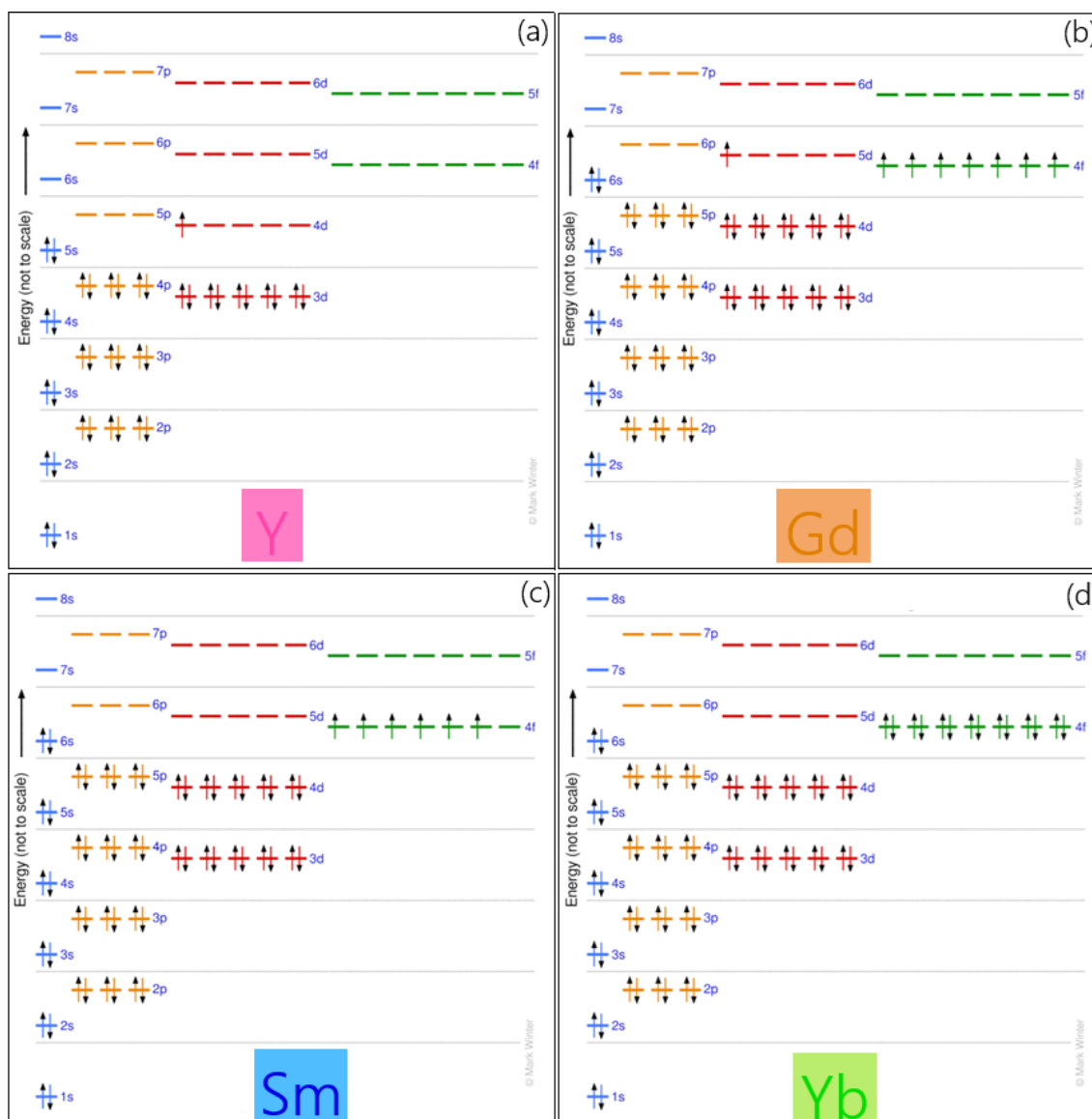
Nota: [Kr] corresponde a configuração eletrônica do criptônio e [Xe] a configuração eletrônica do xenônio.

As propriedades eletrônicas periódicas dos elementos terras-raras estudados, como configuração eletrônica, energia de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade e raio atômico, exercem influência direta sobre a sua reatividade química e, por consequência, sobre a sua atuação como dopantes e na formação da fase perovskita. Essas propriedades estão relacionadas com o arranjo específico dos elétrons nos orbitais atômicos, ou seja, da configuração eletrônica, sendo que cada

uma delas impacta a facilidade com que o elemento participa de reações de formação de solução sólida [98,102].

A Figura 23 apresenta as configurações eletrônicas dos elementos Y, Gd, Sm e Yb. O ítrio (Y), com um número atômico (Z) igual a 39, é um metal de transição do grupo 3, cuja camada mais externa é a $5s^2$ e a camada mais energética é a $4d^1$. Diferentemente, o Gd, Sm e Yb pertencem ao grupo dos lantanídeos e compartilham uma configuração eletrônica de camada de valência igual ($6s^2$). A principal distinção entre eles está no preenchimento da camada 4f, o que resulta em diferenças significativas no comportamento químico.

Figura 23 - Representação esquemática da configuração eletrônica e níveis de energia das camadas, dos elementos terras-raras: (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb.



Fonte: adaptado de WINTER, M. (The University of Sheffield and Webelements Ltd, UK). **The periodic table**. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Acesso em: 30 mar. 2025. [101].

O gadolínio (Gd, $Z = 64$) possui a configuração $4f^7 5d^1 6s^2$, com um elétron na camada 5d, conferindo-lhe uma energia de ionização intermediária entre os demais dopantes. O samário (Sm, $Z = 62$), com configuração $4f^6 6s^2$, apresenta a camada 4f parcialmente preenchida, característica que favorece a liberação de elétrons e o torna quimicamente mais reativo. Por sua vez, o itérbio (Yb, $Z = 70$) possui a configuração $4f^{14} 6s^2$, ou seja, com orbitais 4f completamente preenchidos. A estabilidade das camadas externas do Yb dificulta a perda de elétrons, reduzindo sua tendência à oxidação para Yb^{3+} , limitando sua solubilidade na fase perovskita. O que torna o Yb o dopante menos reativo entre os avaliados nesse estudo [99,100,103].

O raio atômico é outro fator que influencia a reatividade química dos elementos e está intrinsecamente relacionado à sua configuração eletrônica. De modo geral, o aumento do raio atômico decorre da adição de níveis de energia à estrutura eletrônica, o que reduz a atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons mais externos. Esse enfraquecimento das forças atrativas facilita a perda de elétrons, aumentando, portanto, a reatividade do átomo [98,99,102].

A Tabela 6 apresenta a seguinte escala crescente do raio atômico entre os dopantes estudados: $Yb < Y = Gd < Sm$. Essa tendência corrobora os dados experimentais, onde observa-se que o Yb, com menor raio atômico, mantém seus elétrons mais fortemente ligados ao núcleo, dificultando a oxidação e reduzindo sua reatividade. Em contraste, o Sm, com o maior raio atômico, apresenta maior facilidade para perder elétrons e, portanto, se mostra mais reativo na formação da solução sólida $Ba(Ce,Zr)O_3$.

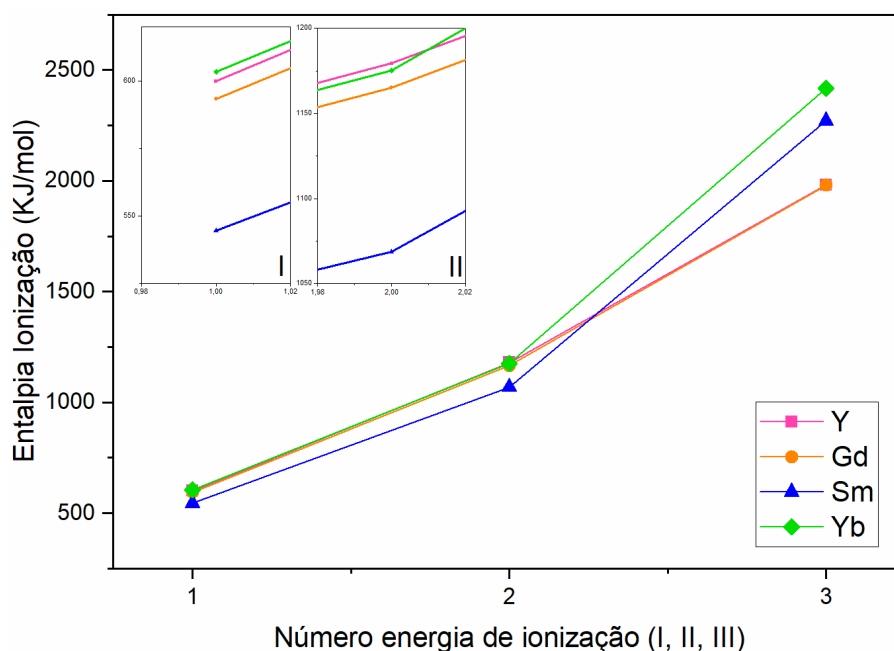
Outros fatores que afetam diretamente o comportamento dos dopantes são a eletronegatividade e a afinidade eletrônica. A eletronegatividade, que representa a capacidade de um átomo de atrair elétrons em uma ligação química, pode ser estimada por uma correlação entre a afinidade eletrônica e a energia de ionização [98,99,101,102]. Para os dopantes analisados, Y, Gd e Sm apresentam valores de eletronegatividade muito semelhantes, enquanto o Yb se destaca por um valor ligeiramente inferior. Esse desvio pode sugerir que a interação do Yb com a rede cristalina da perovskita $Ba(Ce,Zr)O_3$ ocorre de maneira distinta, o que pode contribuir para sua menor capacidade de incorporação na estrutura durante a síntese.

A afinidade eletrônica, por sua vez, refere-se à variação de energia associada à adição de um elétron a um átomo neutro. Em geral, elementos com elevada afinidade eletrônica tendem a ganhar elétrons mais facilmente, refletindo em uma

possível maior reatividade. No entanto, os valores de afinidade eletrônica para elementos terras-raras são escassos e, frequentemente, inconsistentes na literatura, o que limita a confiabilidade dessa propriedade como critério exclusivo de comparação. Por esse motivo, embora apresentada na Tabela 6, a afinidade eletrônica não oferece uma base conclusiva para justificar as diferenças observadas experimentalmente.

Por outro lado, aos valores de energia de ionização fornecem uma tendência clara e consistente sobre as diferenças no comportamento entre os dopantes. A energia de ionização (entalpia de ionização) é definida como a quantidade de energia necessária para remover um elétron de um átomo ou íon. Em metais como o Y, Gd, Sm e Yb, há uma tendência de perder elétrons e formar íons positivos, no processo conhecido como oxidação. A facilidade com que um metal pode perder seus elétrons e, portanto, se oxidar, é um fator-chave na determinação de sua reatividade [98,99,101,102]. A Figura 24 ilustra as entalpias de ionização correspondentes as três primeiras energias de ionização (I, II e III) dos dopantes.

Figura 24 - Entalpia de ionização para as três primeiras energias de ionização dos elementos terras-raras utilizados como dopantes (Y, Gd, Sm e Yb).



Fonte: a autora.

Nota: Energia de ionização: I - primeiro elétron, II - segundo elétron, III - terceiro elétron.

De modo geral, a energia de ionização reflete o grau de dificuldade com que um átomo perde seus elétrons, sendo, portanto, um parâmetro fundamental para

compreender sua reatividade química. Elementos com baixas energias de ionização tendem a ser mais reativos, pois seus elétrons de valência estão menos fortemente atraídos pelo núcleo, facilitando sua remoção e promovendo a formação de íons positivos mais estáveis. Essa facilidade de oxidação favorece sua participação em processos químicos como a formação de soluções sólidas. Por outro lado, elementos com altas energias de ionização mantêm seus elétrons mais fortemente ligados ao núcleo, o que dificulta sua oxidação e reduz a sua reatividade [98,99,101,102].

Na Figura 24, observa-se que o Sm apresenta as menores energias de ionização (I, II) entre os dopantes estudados, indicando que seus elétrons de valência são mais facilmente removidos. Esse comportamento favorece a sua oxidação para Sm^{3+} e, conseqüentemente, sua incorporação na estrutura da perovskita. Em contraste, o Yb apresenta os maiores valores de energia de ionização, evidenciando sua maior dificuldade em se oxidar para o estado trivalente (Yb^{3+}). Essa característica compromete sua solubilidade e reatividade no sistema.

Já o Y, difere dos demais dopantes por não apresentar elétrons na camada 4f, o que contribui para um comportamento intermediário em termos de energia de ionização e reatividade. Quando esses dados são analisados em conjunto com outras propriedades periódicas, como raio atômico e eletronegatividade, observa-se que Y e Gd possuem reatividades bastante similares.

A correlação entre as propriedades eletrônicas apresentadas na Tabela 6, Figura 23 e Figura 24 com os dados experimentais de formação de fase (Figura 21), reforça de forma coerente que o Sm é o dopante mais reativo, seguido por Gd, Y e, por fim, Yb. A combinação de menor energia de ionização e o maior raio atômico favorecem a incorporação do Sm na matriz da perovskita. Por outro lado, o Yb, além de possuir alto valor de energia de ionização e menor raio atômico, apresenta camadas eletrônicas externas completamente preenchidas, o que resulta em uma configuração eletrônica mais estável e menor disponibilidade de elétrons para interação com a rede cristalina. Esses fatores explicam a menor propensão do Yb à formação da solução sólida $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$.

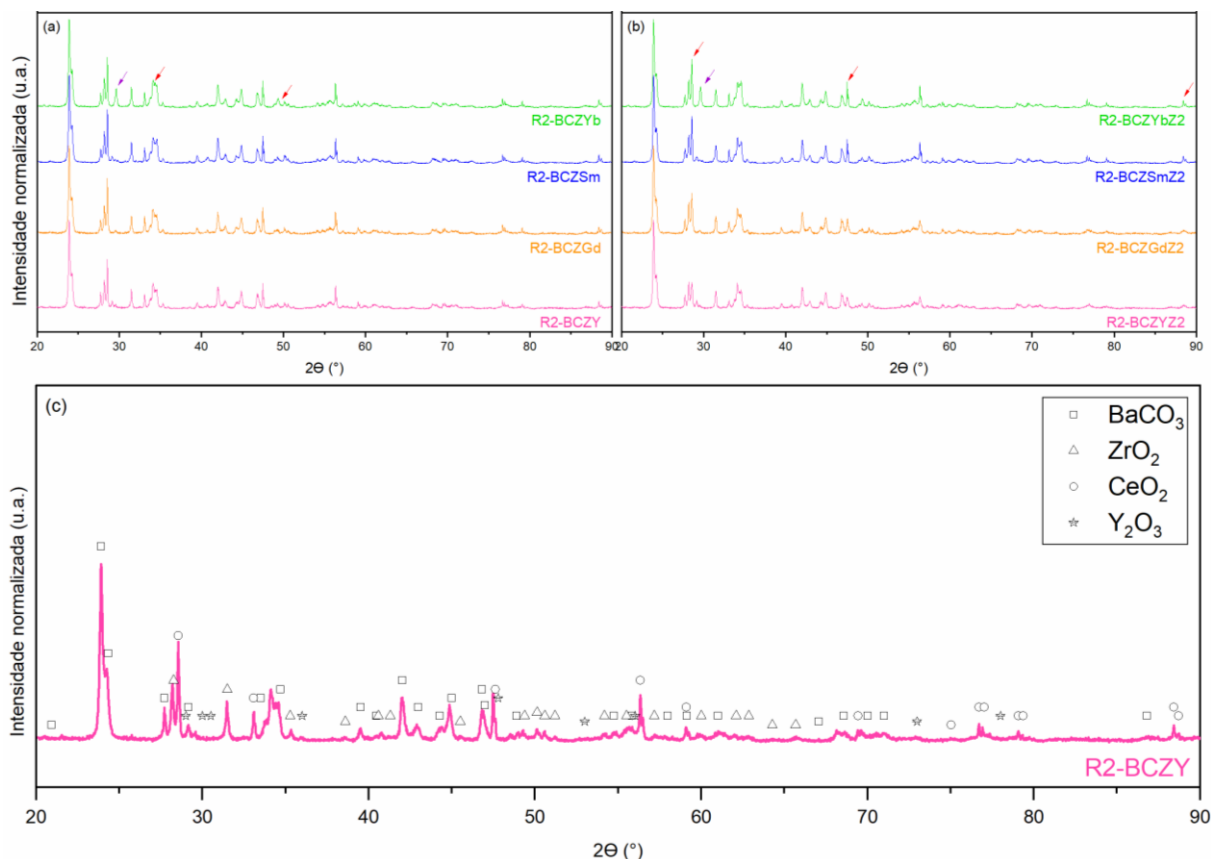
Assim, esses dados evidenciam a escala de desempenho reativo identificada experimentalmente ($\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$), e demonstram de maneira clara que as tendências periódicas dos elementos dopantes exercem influência direta sobre sua reatividade e capacidade de formação da fase perovskita. Essa análise não apenas contribui para o entendimento fundamental dos mecanismos de incorporação iônica,

como também oferece subsídios relevantes para a seleção adequada de dopantes em formulações das perovskitas $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$, com implicações práticas no desenvolvimento de eletrólitos com propriedades otimizadas.

5.1.2 Mistura dos Precursores para Sinterização Reativa - SSRS

A Figura 25 apresenta os difratogramas dos pós obtidos na mistura de 2h para a sinterização reativa (descrita no Tópico 4.2.1). Como esperado, em todas as amostras podem ser observados picos referentes a todos os óxidos e ao carbonato utilizados como precursores.

Figura 25 - Difratogramas de raios X dos pós da mistura de 2h para a SSRS (a) puras, (b) com ZnO e (c) composição R2-BCZY com identificação das fases.



Fonte: a autora.

Nota: fichas de comparação ICSD - ZrO_2 36420, CeO_2 81792 e BaCO_3 441487.

O padrão dos picos observados nos difratogramas é o mesmo tanto para as amostras puras quanto para as amostras com o uso do aditivo de sinterização. Apenas variações sutis na intensidade de alguns picos são verificadas entre os diferentes dopantes, evidenciadas por setas vermelhas e roxas na Figura 25 (a) e (b),

sendo que, as setas roxas destacam as diferenças associadas aos picos relativos aos óxidos precursores dos dopantes utilizados.

As fichas padrão de DRX dos óxidos Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 e Yb_2O_3 possuem picos principais localizados em ângulos (2θ) bastante semelhantes, conforme apresentado na Tabela 7. Em função dessa similaridade, a Figura 25 (c) ilustra apenas a composição R2-BCZY como exemplo representativo, uma vez que as demais amostras com diferentes dopantes exibem comportamentos análogos quanto à identificação de fases.

Tabela 7 - Picos principais (2θ) identificados em comparação com a ficha padrão do óxido precursor respectivo para cada dopante.

2θ			
Y_2O_3	Gd_2O_3	Sm_2O_3	Yb_2O_3
29,35	28,55	28,30	29,62
-	33,09	34,88	34,34
-	-	41,98	44,20
47,70	47,50	47,04	49,35
53,04	-	54,93	54,13
57,04	56,36	-	55,65
60,65	-	-	-

Fonte: a autora.

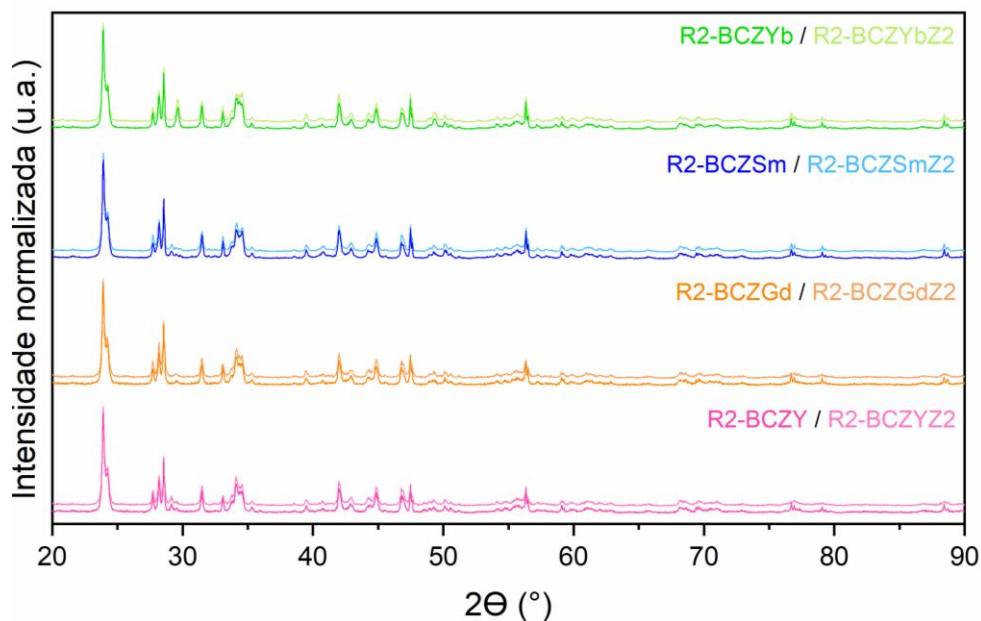
Nota: fichas de comparação ICSD - Y_2O_3 42368, Gd_2O_3 48238, Sm_2O_3 8493, Yb_2O_3 39179. Existem outros picos entre 60-90° para esses óxidos, porém de intensidade muito baixa e irrelevantes para a comparação.

Comparando os picos destacados pelas setas vermelhas (em torno de $2\theta = 28^\circ$, 35° , 47° e 50°) com os dados da Tabela 7, observa-se que essas diferenças podem, inicialmente, ser atribuídas à presença dos dopantes específicos em cada composição. No entanto, ao confrontar esses mesmos picos com a Figura 25 (c), verifica-se que eles coincidem com as fases CeO_2 , BaCO_3 , CeO_2 e ZrO_2 , respectivamente. Esse fato sugere que tais variações podem não estar diretamente relacionadas à natureza dos dopantes, mas sim a possíveis flutuações na amostragem. Como foi utilizada uma massa reduzida (0,2 g) para a análise de DRX, é plausível que haja uma leve heterogeneidade na distribuição das fases analisadas, o que explicaria as diferenças de intensidade observadas.

A Figura 26 apresenta a comparação entre as amostras puras e aquelas com aditivo de sinterização para a mistura de 2h. Já a Figura 27 mostra a comparação entre os tempos de mistura de 2 e de 6h, considerando apenas as amostras contendo o aditivo de sinterização. Observa-se que, tanto a adição do ZnO na mistura de 2h

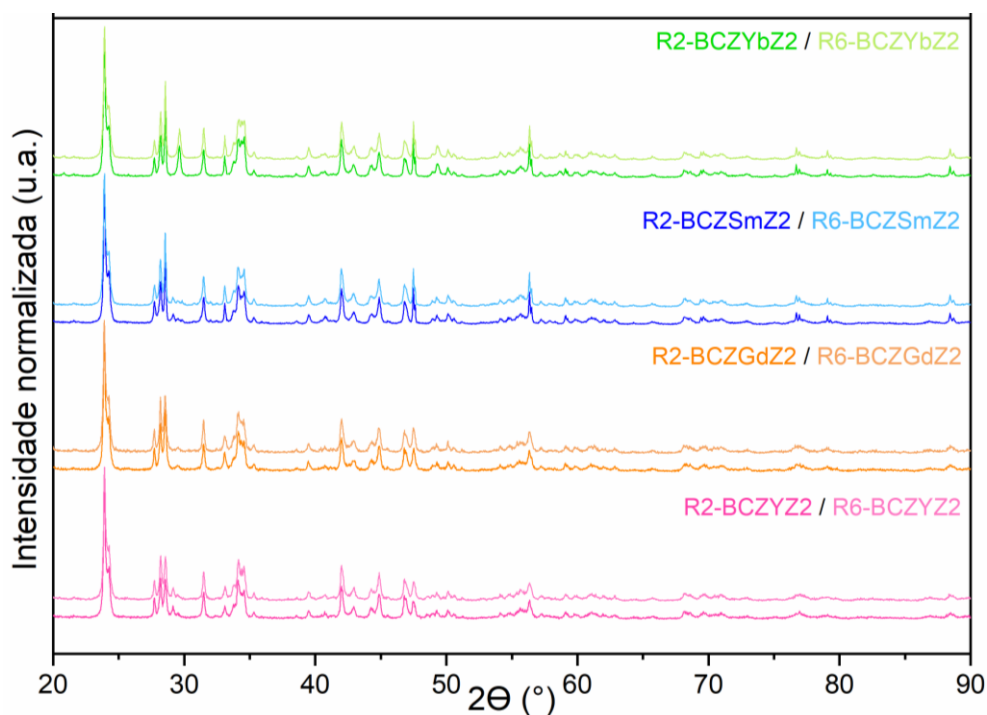
quanto o aumento do tempo de mistura para 6h não promoveram alterações significativas nos picos dos difratogramas de cada composição. Todas as amostras mantêm o padrão de picos observado para os precursores, conforme previamente identificado na Figura 25 (c).

Figura 26 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na mistura de 2h-SSRS das amostras puras e com o aditivo de sinterização.



Fonte: a autora.

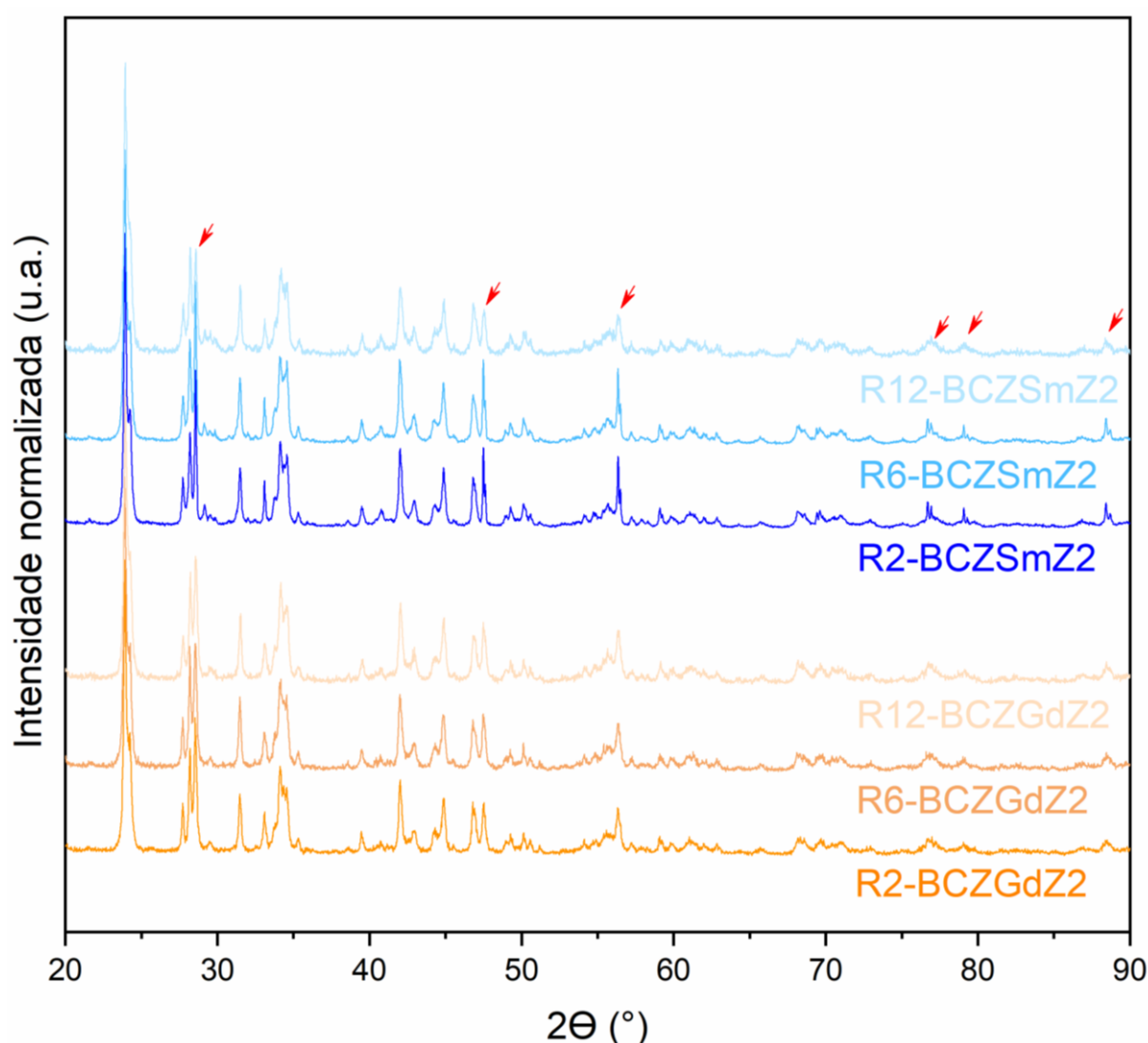
Figura 27 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos na mistura de 2h-SSRS e mistura de 6h-SSRS das amostras com o aditivo de sinterização.



Fonte: a autora.

A Figura 28 apresenta a comparação entre os tempos de mistura de 2, 6 e 12h para as amostras dopadas com Gd e Sm. Para o dopante Gd, observa-se que o aumento do tempo de mistura para 12h não provoca alterações significativas nas intensidades dos picos de difração, os quais permanecem praticamente inalterados ao longo dos diferentes tempos analisados. Isso indica que, nesse caso, a homogeneização dos precursores não é influenciada pelo tempo de mistura, ao menos não nas condições experimentais adotadas.

Figura 28 - Comparação dos difratogramas de raios X dos pós obtidos nas misturas de 2h-SSRS, 6h-SSRS e 12h-SSRS das amostras com o aditivo de sinterização e com Gd e Sm como dopante.

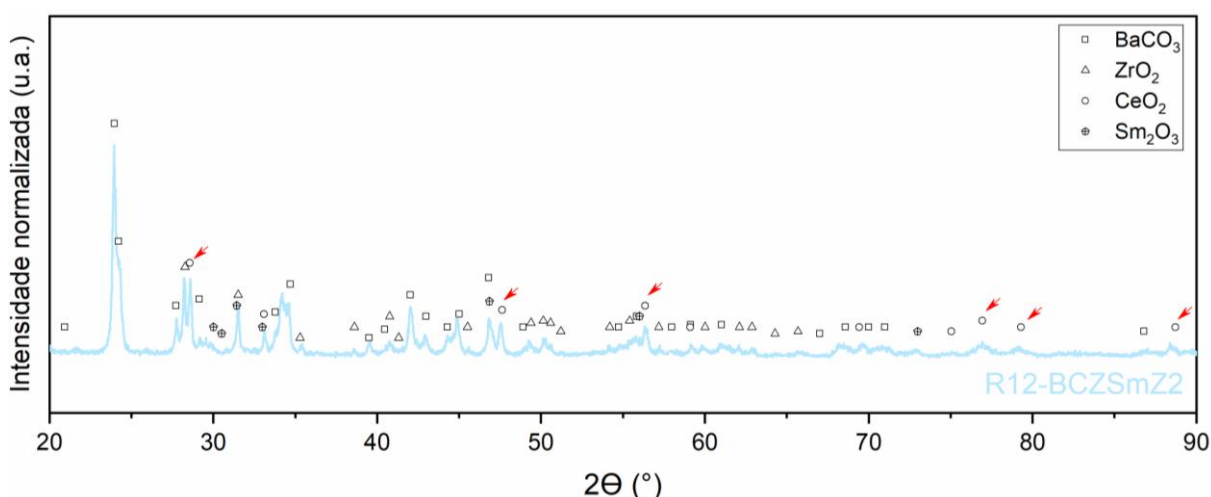


Fonte: a autora.

Por outro lado, o pó R12-BCZSmZ2 apresenta pequenas diferenças de intensidade dos picos destacados pelas setas vermelhas na Figura 28. Conforme ilustrado na Figura 29, todos esses seis picos correspondem ao CeO_2 e apresentam

intensidades menores na mistura de 12h em comparação com as misturas de 2 e 6h. Ye *et al.* [104] realizaram um estudo sobre as relações de fases entre o CeO_2 e Sm_2O_3 , no qual identificaram dois tipos de soluções sólidas. Mostraram a coexistência de duas fases (“F” e “C”) e uma fase única (“C- Sm_2O_3 ”), cada uma com uma faixa específica de solubilidade de Sm_2O_3 . Esse comportamento sugere que, para tempos maiores de mistura, pode ter iniciado a formação de uma solução sólida entre os precursores Sm_2O_3 e CeO_2 . Além disso, essa possível formação está alinhada à maior reatividade química do Sm discutida anteriormente no Tópico 5.1.1.

Figura 29 - Difratograma de raios X do pó obtido na mistura de 12h-SSRS da composição com Sm como dopante e com o aditivo de sinterização.



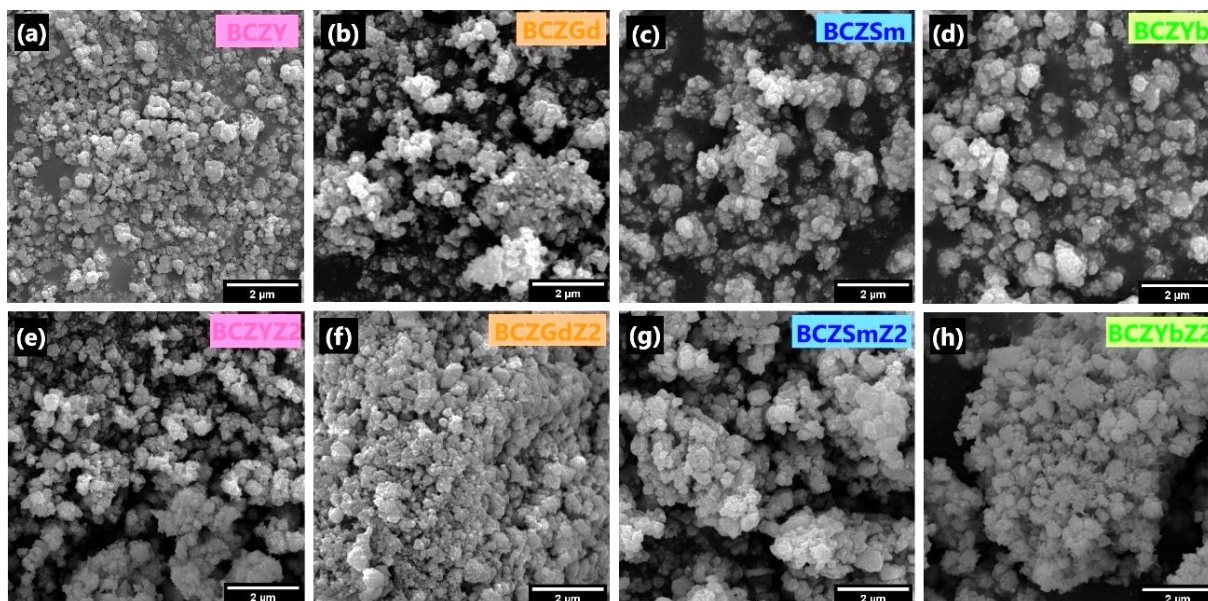
Fonte: a autora.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pó - SSR e SSRS

Como abordado anteriormente no Tópico 3.3, os métodos de síntese (rotas sólidas ou químicas/úmidas) influenciam diretamente a morfologia e o tamanho de partículas dos pós obtidos, o que, por sua vez, impacta nas temperaturas e tempos necessários no processo de sinterização, visando a obtenção de cerâmicas monofásicas e densas.

A Figura 30 apresenta as imagens de MEV dos pós após a última etapa de moagem da síntese SSR para os diferentes dopantes. Todos os pós apresentam elevado grau de aglomeração, com partículas homogêneas, de tamanho submicrométrico e morfologia predominantemente esférica. Não são observadas diferenças significativas entre os diferentes dopantes, nem entre as amostras puras e aquelas com adição do aditivo de sinterização.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos na síntese para os diferentes dopantes, amostras puras (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb e amostras com 2%mol ZnO (e) Y, (f) Gd, (g) Sm e (h) Yb.

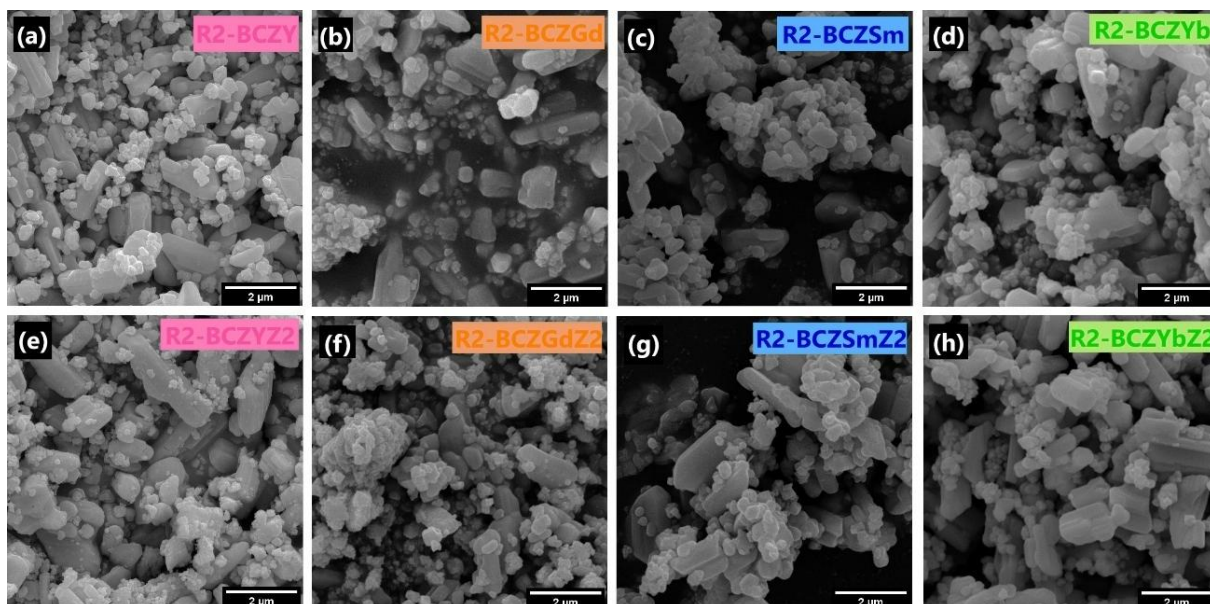


Fonte: a autora.

Uma comparação semelhante, mas para os pós obtidos após a mistura de 2h-SSRS, é apresentada na Figura 31. Diferentemente do observado na Figura 30, esses pós apresentam grande heterogeneidade no tamanho de partículas, com a presença de aglomerados formados por partículas menores aderidas à superfície das partículas maiores. Essa característica está relacionada às propriedades intrínsecas dos pós de cada um dos precursores utilizados.

Além da variação nos tamanhos das partículas e da presença de aglomerados, observam-se duas morfologias distintas. As partículas menores e que aparecem em agregados são provavelmente associadas ao ZrO_2 , CeO_2 e ao óxido do dopante (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 ou Yb_2O_3) [97,105]. Já as partículas de morfologia alongada e de maiores dimensões são características do BaCO_3 [105], sendo observadas em todas as amostras analisadas. Vale destacar que, nos certificados dos precursores fornecidos pela *Sigma-Aldrich*, os tamanhos das partículas não são informados com precisão, sendo apenas indicado que as partículas são inferiores a 5 µm.

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após a mistura de 2h-SSRS para os diferentes dopantes, amostras puras (a) Y, (b) Gd, (c) Sm e (d) Yb e amostras com 2%mol ZnO (e) Y, (f) Gd, (g) Sm e (h) Yb.



Fonte: a autora.

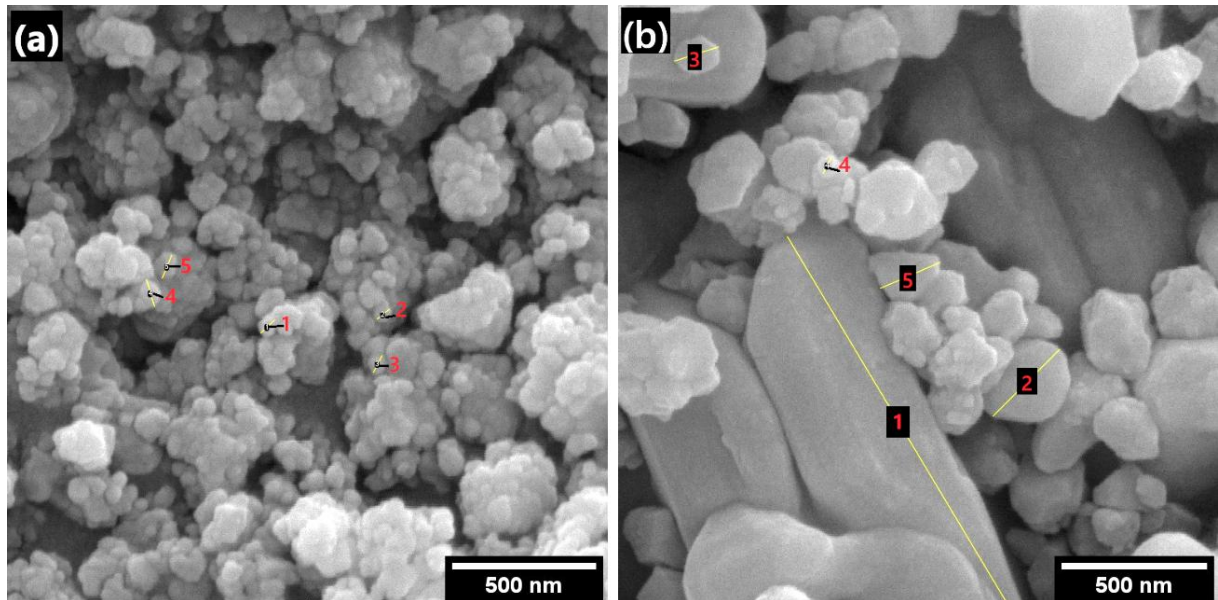
A Figura 32 apresenta as imagens de MEV com maior aumento para os pós obtidos pelas duas rotas de síntese, considerando o dopante Y como exemplo, com o objetivo de evidenciar e comparar as características morfológicas descritas anteriormente para as Figura 30 e Figura 31. Conforme já discutido, observa-se nitidamente que o pó obtido pela rota SSR apresenta partículas com tamanho submicrométrico, enquanto, na mistura de 2h da rota SSRS, são visíveis partículas de diferentes tamanhos, variando de submicrométrico a micrométrico, atribuídas aos diferentes precursores utilizados.

Para exemplificar a diferença no tamanho de partículas, foi realizada a medição de cinco partículas em cada imagem, utilizando o software *Image J*. As partículas medidas estão destacadas em amarelo e numeradas em vermelho na Figura 32, e os seus respectivos valores são apresentados na Tabela 8. Os pós obtidos pela síntese SSR apresentaram tamanhos de partículas na faixa de 52 a 96 nm, compatíveis com alguns valores reportados na literatura [106,107], e consideravelmente menores do que geralmente esperado para materiais obtidos por rotas convencionais de síntese no estado sólido [19,38,64].

Os tamanhos de partícula apresentados na rota SSR podem favorecer uma melhor dispersão, aumento da área superficial específica e maior a reatividade, resultando em uma difusão mais eficiente entre as fases. Como consequência, há um

potencial benefício tanto para a formação completa da fase perovskita quanto para a densificação da cerâmica durante a etapa da sinterização.

Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos nas duas rotas (a) SSR e (b) Mistura 2h-SSRS para a composição BCZY.



Fonte: a autora.

Por outro lado, a Tabela 8 mostra que os valores de tamanho de partícula do pó da composição R2-BCZY variam bastante, desde ~60 nm até valores superiores a 1 μm . Ubaldini *et al.* [105], em seu estudo sobre a cinética e mecanismos de formação da perovskita BaZrO_3 , observaram que partículas finas, na faixa de 70-90 nm, estavam associadas ao ZrO_2 , enquanto que as partículas mais grosseiras (~1 μm) ao BaCO_3 . Nikodemski *et al.* [66] e Medvedev *et al.* [64] destacam que, na rota SSRS, a redução da energia de superfície está relacionada à diminuição da área de contato entre os cristalitos durante a sinterização. Isso ocorre devido à formação de fases com baixas temperaturas de fusão, que promovem maior mobilidade iônica no sistema heterofásico (sólido-líquido), além da geração de elevadas concentrações de defeitos, favorecendo a transferência de massa.

Dessa forma, embora a heterogeneidade observada no pó possa, à primeira vista, parecer uma característica negativa, ela está em consonância com as particularidades dessa rota de processamento, especialmente considerando o rápido tempo de mistura e a ausência da etapa de calcinação.

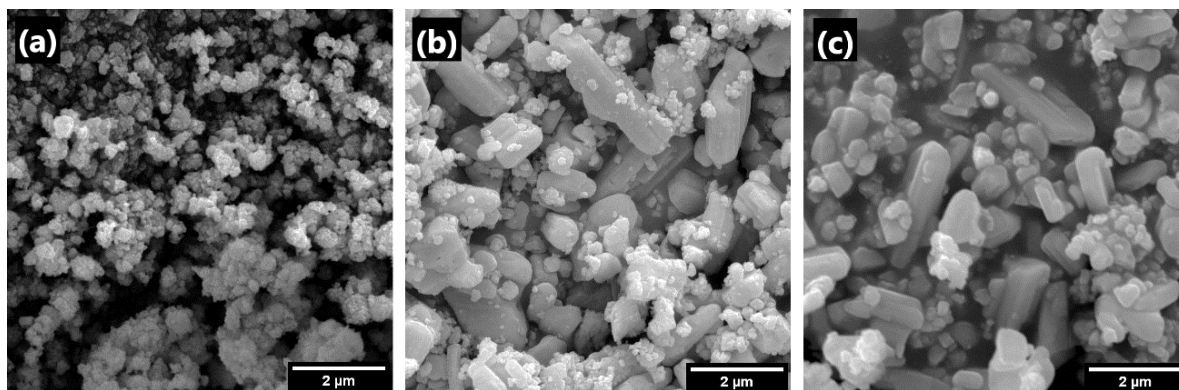
Tabela 8 - Comparação de tamanho de partículas entre os pós da síntese BCZY e R2-BCZY.

Tamanho de partícula (nm)	BCZY	R2-BCZY
1	63	1467
2	52	323
3	64	158
4	96	60
5	85	222

Fonte: a autora.

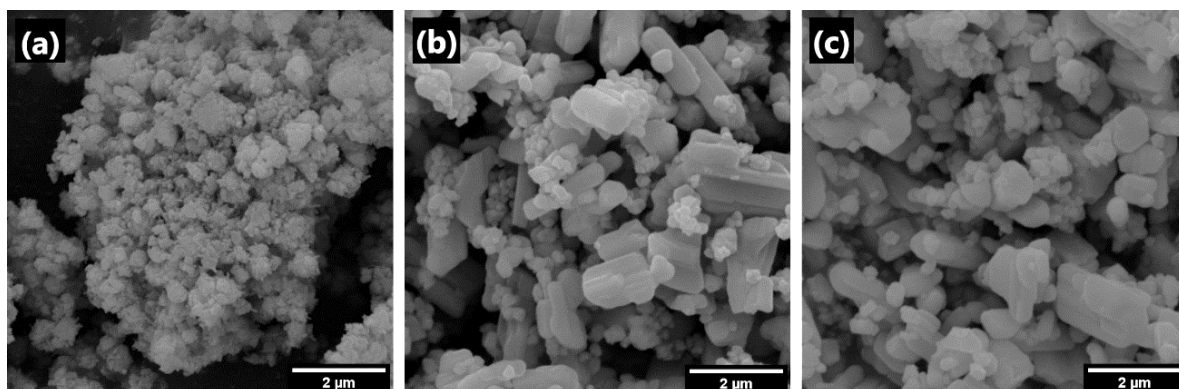
Uma comparação das imagens do pó das amostras com o aditivo de sinterização, obtidas pela síntese SSR (após a última moagem) e pelas misturas de 2 e 6h na rota SSRS, são apresentadas na Figura 33 e Figura 34, para o dopantes Y e Yb, respectivamente. Para os dopantes Gd e Sm, além dessas misturas, também são exibidas as imagens correspondentes à mistura de 12h, na Figura 35 e Figura 36, respectivamente.

Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Y como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h e (c) mistura 6h.



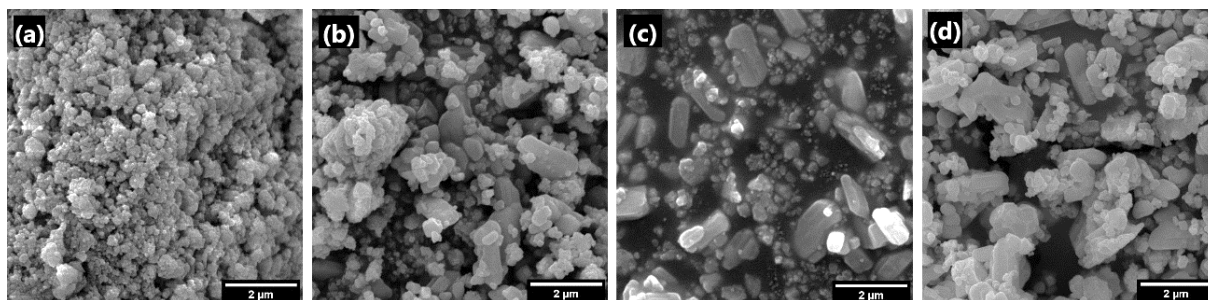
Fonte: a autora.

Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Yb como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h e (c) mistura 6h.



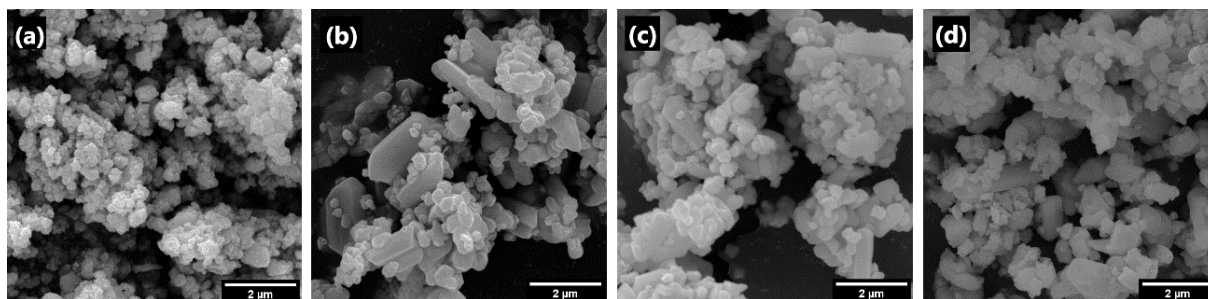
Fonte: a autora.

Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Gd como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h, (c) mistura 6h e (d) mistura 12h.



Fonte: a autora.

Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós com Sm como dopante e 2%mol de ZnO (a) SSR, (b) mistura 2h, (c) mistura 6h e (d) mistura 12h.



Fonte: a autora.

Assim como descrito, anteriormente, para o pó sem o aditivo de sinterização (Figura 32), as características observadas para os pós pela síntese SSR e pelas misturas na rota SSRS com aditivo são mantidas, ou seja, partículas de tamanho submicrométrico para a primeira rota e uma distribuição heterogênea de tamanhos e morfologia de partículas para a segunda. Em relação ao tempo de mistura na rota SSRS, não foram observadas mudanças significativas entre as misturas de 2, 6 e 12h, independentemente do dopante utilizado.

A influência do teor de cada fase presente (BaZrO_3 , BaCeO_3 , BaCO_3), além da perovskita de interesse (Figura 21), bem como das características dos pós obtidos por SSRS, cujos difratogramas indicam apenas picos dos precursores utilizados (Figura 25), aliado às diferenças de morfologia e tamanho de partículas (como exemplificado na Figura 32), será discutida no Tópico 5.2, para as etapas subsequentes de conformação e da sinterização convencional e por micro-ondas.

5.2 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E POR MICRO-ONDAS

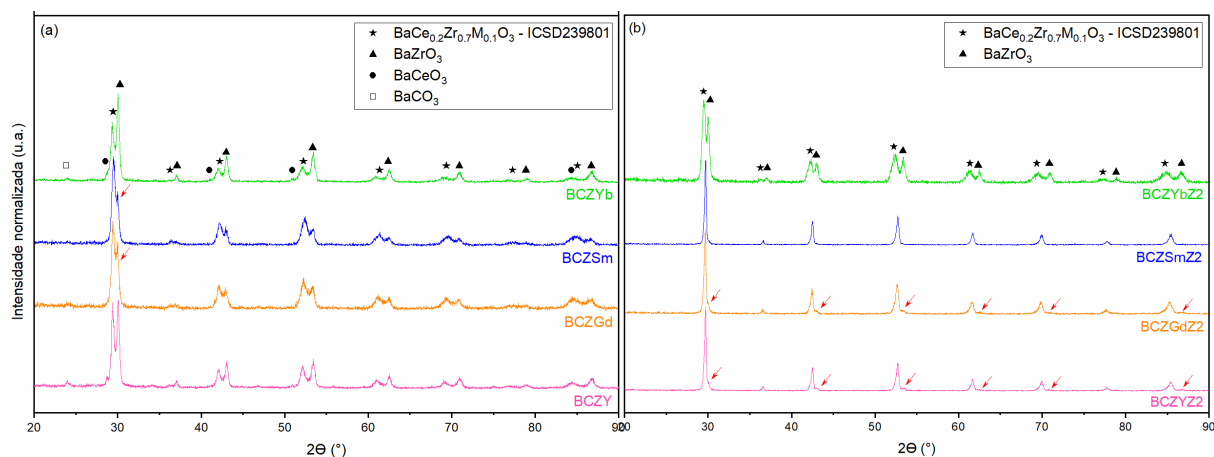
5.2.1 Síntese Reação no Estado Sólido - SSR

5.2.1.1 Efeitos das variáveis na formação da fase perovskita

Os difratogramas de raios X das amostras descritas na Tabela 4, sinterizadas convencionalmente, são apresentados nas Figura 37, Figura 38 e Figura 39. As fichas padrão utilizadas para a identificação das fases BaCeO_3 , BaZrO_3 e BaCO_3 foram as mesmas citadas no Tópico 5.1.

Nas amostras SSR sinterizadas convencionalmente a 1200°C (Figura 37), observa-se que ocorreu a eliminação do precursor BaCO_3 em todas as amostras contendo o aditivo de sinterização (Figura 37 (b)). Já nas amostras sem ZnO (Figura 37 (a)), ainda é identificado um pico em torno de 24° , correspondente ao BaCO_3 . Contudo, mesmo para a amostra BCZGd, que apresentava o maior teor de BaCO_3 após a síntese (Figura 21), observa-se uma eliminação quase completa desse precursor, com apenas esse pico residual em $\sim 24^\circ$, de intensidade inferior à observada para a composição BCZY.

Figura 37 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$.



Fonte: a autora.

As amostras BCZY, BCZGd e BCZSm (Figura 37 (a)) apresentam picos característicos da fase perovskita de interesse e da fase BaZrO_3 . Próximo ao pico principal da perovskita ($\sim 29^\circ$), nota-se que o pico referente ao BaZrO_3 é menos intenso nas amostras com Gd e Sm, conforme destacado pelas setas vermelhas na

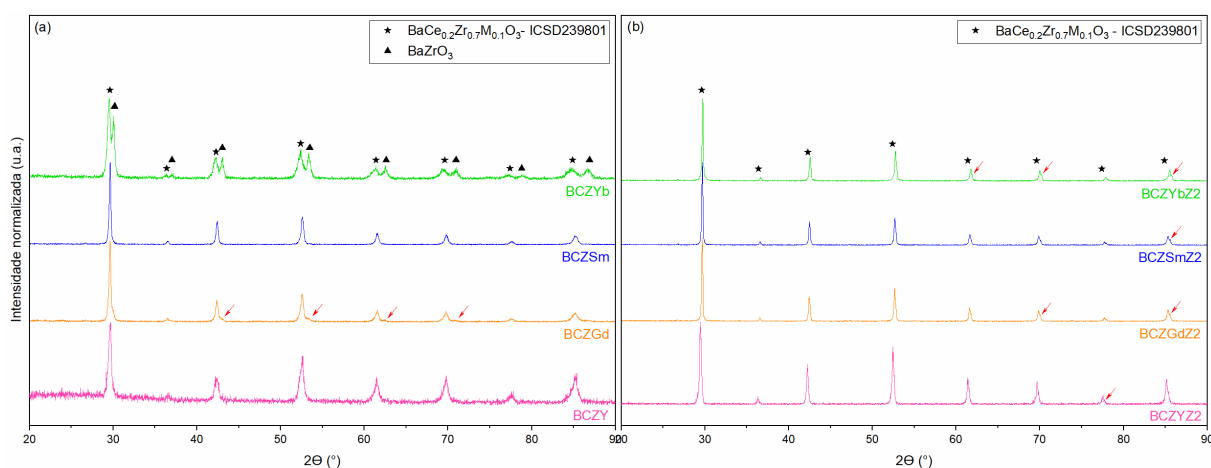
Figura 37 (a). A amostra BCZY exibe um pico de baixa intensidade associado ao BaCeO_3 , próximo a essa mesma região. Em contraste, a amostra com Yb apresenta diversos picos da fase BaCeO_3 , indicando que a formação da fase de interesse é mais lenta nessa composição.

Por outro lado, nas amostras com o uso do ZnO (Figura 37 (b)), o aditivo de sinterização demonstrou favorecer a formação da fase perovskita. A composição BCZSmZ2 já apresenta formação completa da fase desejada mesmo com a baixa temperatura de sinterização (1200°C), corroborando a evidência de que o dopante Sm facilita a formação da perovskita.

As amostras com Y e Gd mostram uma formação quase completa da fase de interesse, embora picos residuais de BaZrO_3 ainda sejam identificados (setas vermelhas), evidenciando uma pequena quantidade dessa fase que não reagiu. Já na amostra BCZYbZ2, mesmo com o aditivo de sinterização, observam-se picos intensos da fase BaZrO_3 juntamente com a fase desejada, indicando uma menor eficiência na reação de formação da perovskita para essa composição.

Com o aumento da temperatura de sinterização convencional para 1350°C , Figura 38, todas as amostras contendo ZnO apresentam formação completa da fase perovskita de interesse. Em destaque com setas vermelhas na Figura 38 (b), são observados pequenos “cotovelos” (quase imperceptíveis) próximos aos picos característicos da fase desejada. Esses desvios não coincidem com a fase BaZrO_3 , mas sim com uma perovskita semelhante à de interesse, porém com um pequeno desvio na estequiometria da razão Ce/Zr.

Figura 38 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.



Fonte: a autora.

Nas amostras sem o aditivo de sinterização (Figura 38 (a)), não são mais identificados picos referentes ao precursor BaCO_3 , indicando que a eliminação e reação completa do carbonato ocorre apenas em temperaturas próximas a 1350°C , como também reportado na literatura [40,97]. A formação total da fase de interesse é confirmada para as amostras com Y e Sm como dopantes. Por outro lado, a amostra BCZGd ainda apresenta pequenos picos residuais da fase BaZrO_3 , enquanto a amostra BCZYb, embora não exiba mais picos da fase BaCeO_3 como observado em 1200°C , continua apresentando uma quantidade significativa de BaZrO_3 . Esses resultados reforçam a maior dificuldade da composição com Yb em atingir a formação completa da fase perovskita desejada.

Assim, como discutido, anteriormente, para os difratogramas da síntese (Figura 21), observa-se novamente uma tendência de reatividade crescente dos dopantes, sendo que o Yb apresenta o pior desempenho e o Sm é o mais eficiente na formação da fase. Esses resultados estão alinhados com as propriedades eletrônicas dos dopantes (Tabela 6, Figura 23 e Figura 24), especialmente em relação aos valores de energia de ionização e ao raio atômico. É importante destacar que, na sinterização convencional, o comportamento do dopante Y difere do observado durante a síntese, mostrando uma maior facilidade na formação da fase em comparação ao Gd, contrariando a tendência verificada anteriormente.

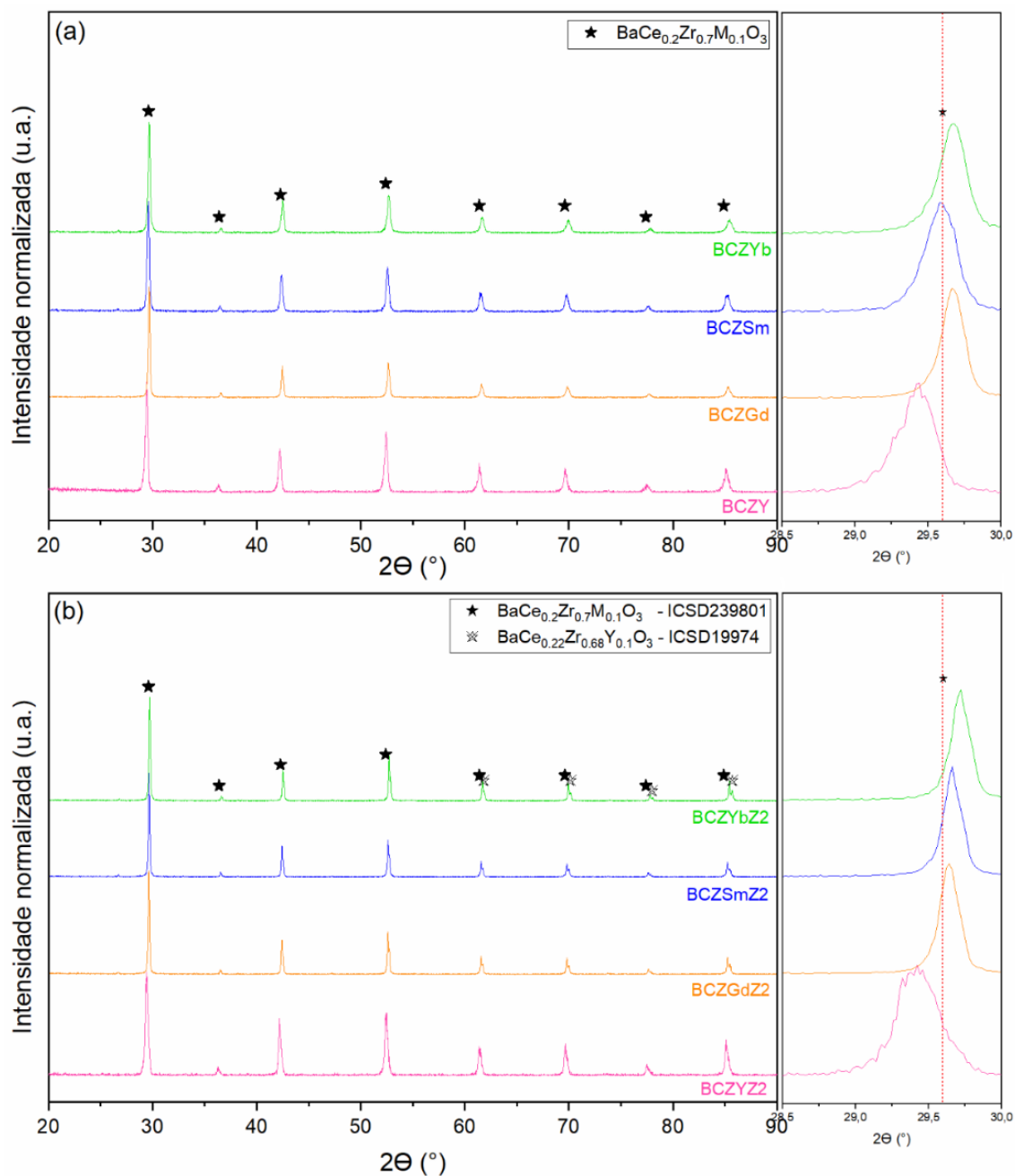
Nos difratogramas das amostras sinterizadas convencionalmente a 1500°C , apresentados na Figura 39 (a), são observados apenas picos referentes à fase perovskita de interesse, evidenciando que a formação completa da fase ocorre apenas em temperaturas próximas a 1500°C para as amostras sem o uso do aditivo de sinterização (ZnO).

Nas amostras contendo o aditivo, BCZGdZ2, BCZSmZ2 e BCZYbZ2, apresentadas na Figura 39 (b), nota-se que, a essa temperatura, os picos situados acima de 60° apresentam-se duplicados. Os picos de menor intensidade, deslocados à direita, coincidem com a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (ICSD 19974 - $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), sugerindo que o aditivo de sinterização pode ter favorecido a formação da fase perovskita com leve variação na razão Ce/Zr.

Esses picos duplicados são mais evidentes nas amostras com ZnO sinterizadas a 1500°C do que nas sinterizadas a 1350°C (destacados por setas vermelhas Figura 38 (b)), indicando que a elevação da temperatura pode intensificar a

segregação ou redistribuição catiônica, levando à formação dessa segunda perovskita.

Figura 39 - Difratomogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



Fonte: a autora.

Assim, conclui-se que, do ponto de vista da formação da fase desejada, a temperatura ideal de sinterização convencional, sem ZnO, para as amostras, BCZY, BCZGd, BCZSm e BCZYb, é de 1500°C. Enquanto, para as amostras com ZnO

(BCZYZ2, BCZGdZ2, BCZSmZ2 e BCZYbZ2) a temperatura ideal é de 1350°C, uma vez que, já apresentam a formação da fase perovskita de interesse nessa condição, com menor evidência de fases secundárias.

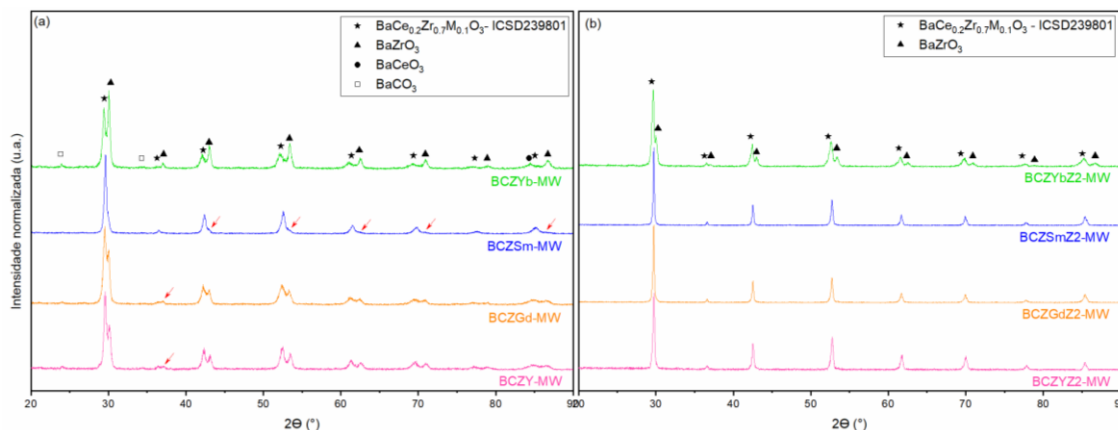
A fim de uma melhor comparação entre os diferentes dopantes e as amostras com ZnO, os difratogramas apresentados na Figura 39 incluem, à direita, um destaque para o pico principal da perovskita, localizado em aproximadamente 29,5°. Ao comparar uma mesma composição com e sem aditivo, observa-se que, com exceção do Sm, não há diferenças significativas na posição do pico principal. Esse comportamento indica que o uso do aditivo de sinterização não provocou alterações estruturais significativas na perovskita formada, sugerindo que o íon Zn^{2+} não foi incorporado à rede cristalina.

No caso das amostras com Sm como dopante e sem aditivo, nota-se que a composição BCZSm apresenta o pico principal exatamente na posição da ficha padrão adotada, compatível com uma estrutura cristalina cúbica (grupo espacial *Pm-3m*). Já a amostra com aditivo, BCZSmZ2, exibe um pequeno deslocamento ($\sim 0,1^\circ$) para ângulos maiores, indicando uma leve contração da estrutura.

Comparando os diferentes dopantes, observa-se também pequenos deslocamentos ($\sim 0,1^\circ$) para maiores ângulos nas amostras com Gd e Yb, o que sugere a formação de estruturas ligeiramente mais compactas, com menor volume de célula unitária. Esse comportamento pode estar associado aos menores raios iônicos do Gd^{3+} (0,94 Å) e Yb^{3+} (0,86 Å), em comparação ao Sm^{3+} (0,95 Å), conforme apresentado na Figura 11. Embora o Y^{3+} possua um raio iônico menor (0,90 Å), do que o Sm e Gd, as amostras BCZY e BCZYZ2 exibem um deslocamento do pico principal de aproximadamente $\sim 0,2^\circ$ para a esquerda (menores ângulos), indicando maior espaçamento interatômico, e, conseqüentemente, uma estrutura com maior volume [50,108,109].

As Figura 40 e Figura 41 apresentam os difratogramas de raios X das amostras obtidas por síntese SSR sinterizadas por micro-ondas. Na sinterização por micro-ondas a 1400°C (Figura 40), observa-se que a formação da fase desejada não ocorre completamente em todas as amostras. A alta taxa de aquecimento (450°C/min) aliada ao tempo de patamar curto (30 minutos), parece não ter sido suficiente para promover a completa eliminação do precursor BaCO_3 , bem como promover os processos de difusão e reações necessárias à formação da fase perovskita.

Figura 40 - Difratomogramas de raios X das amostras BCZM-SSR (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h.



Fonte: a autora.

Nas amostras sem o aditivo de sinterização (Figura 40 (a)), são verificados padrões distintos de difratograma, conforme o dopante utilizado. Enquanto a amostra BCZSm-MW apresenta uma formação praticamente completa da fase perovskita, as amostras BCZY-MW, BCZGd-MW e BCZYb-MW ainda apresentam picos residuais atribuídos a outras fases.

A amostra BCZSm-MW, além da fase desejada, apresenta picos de baixa intensidade atribuídos à fase BaZrO₃, destacados pelas setas vermelhas. As amostras BCZY-MW e BCZGd-MW, por sua vez, exibem difratogramas bastante semelhantes. Nessas amostras, além da fase perovskita desejada, são identificados picos característicos do precursor BaCO₃ (~24°) e da fase BaZrO₃. Já a amostra BCZYb-MW apresenta, adicionalmente, um pico da fase BaCeO₃ (~85°), além do BaCO₃ e BaZrO₃.

Esses resultados obtidos na sinterização a 1400°C reforçam a tendência observada, anteriormente, na síntese (Figura 21) e na sinterização convencional (Figura 37), evidenciando uma escala crescente de reatividade dos dopantes na formação da fase. Novamente, verifica-se que o Sm promove a formação mais eficiente da fase perovskita, enquanto o Yb apresenta um comportamento mais lento.

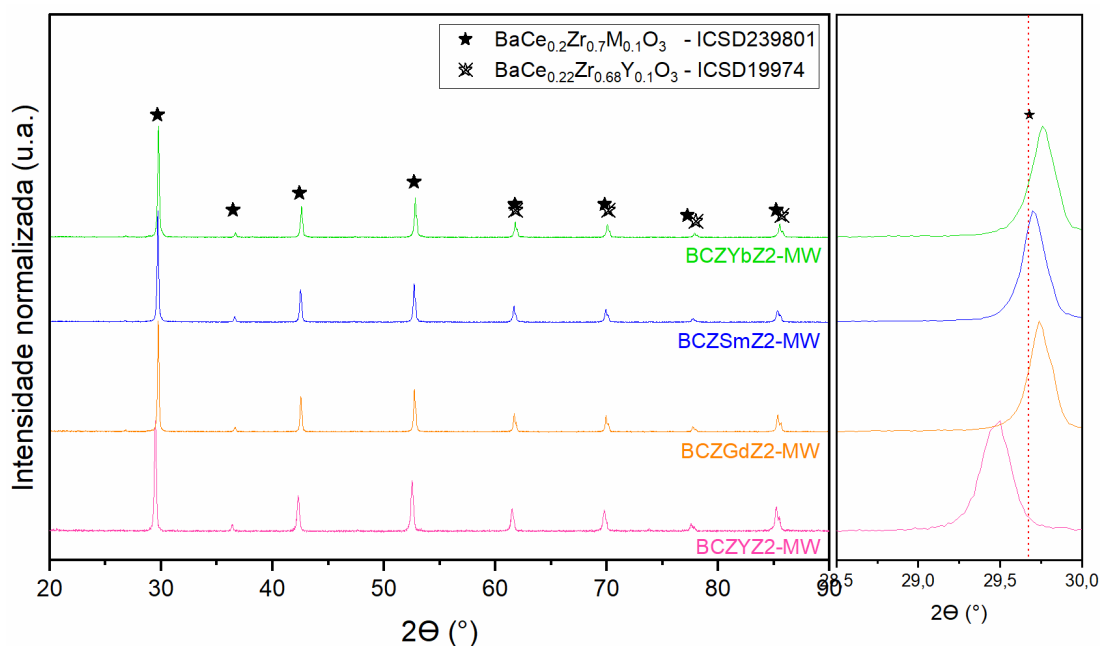
No caso específico da sinterização por micro-ondas, os dopantes Y e o Gd mantêm a mesma relação de reatividade observada na etapa da síntese. Isso contrasta com os resultados obtidos na sinterização convencional, em que o Y mostrou maior facilidade na formação da fase quando comparado ao Gd. Tal divergência sugere que o mecanismo de formação de fase perovskita e a reatividade química dos dopantes podem ser influenciados pelas particularidades do aquecimento

por micro-ondas, como a taxa elevada de aquecimento e a interação das micro-ondas com os materiais.

Na Figura 40 (b), observa-se que, para a composição com Yb como dopante, mas, com a adição de ZnO (BCZYbZ2-MW), não há mais picos das fases BaCO_3 e BaCeO_3 , embora os picos da fase BaZrO_3 ainda estejam presentes, mostrando que a formação da fase de interesse ainda não foi completamente concluída. Nas demais amostras com aditivo, BCZYZ2-MW, BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW, a adição do ZnO favoreceu a formação completa da fase, uma vez que apenas picos relacionados à fase perovskita de interesse são observados.

Os difratogramas de Raios X das amostras com ZnO sinterizadas por micro-ondas a 1500°C são apresentados na Figura 41. De forma semelhante ao observado para a sinterização convencional a 1500°C , as amostras apresentam formação completa da fase de interesse. No entanto, os picos acima de 60° apresentam-se duplicados. Os picos secundários de menor intensidade (à direita), correspondem a fase $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, conforme já discutido anteriormente. Esses resultados indicam que a formação de uma segunda perovskita, com maior razão Ce/Zr, ocorreu independentemente do dopante utilizado e do método de sinterização empregado.

Figura 41 - Difratogramas de raios X das amostras BCZM-SSR com ZnO, sinterizadas por micro-ondas a $1500^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente $29,5^\circ$.



Fonte: a autora.

Vale ressaltar que, nas amostras sinterizadas por micro-ondas a 1400°C (Figura 40), esses picos duplos não foram observados, o que reforça a influência da temperatura na estabilidade da composição final e na possível segregação de outras fases.

Comparando os dois métodos de sinterização, sob a perspectiva da formação da fase desejada, observa-se um desempenho superior da sinterização convencional para as amostras sem o aditivo. As amostras BCZY-MW, BCZGd-MW, BCZSm-MW e BCZYb-MW, não apresentam formação completa da fase perovskita a 1400°C/0,5h, enquanto que as amostras sinterizadas convencionalmente a 1350°C/4h, com exceção da BCZYb, já resultam em formação completa da fase de interesse.

Essa diferença pode ser atribuída aos parâmetros específicos da sinterização por micro-ondas, em especial à elevada taxa de aquecimento (450°C/min) e ao curto tempo de patamar de sinterização (30 minutos), que limitam o tempo necessário para as reações e os processos de difusão. Esses fatores destacam a importância do uso do aditivo de sinterização no caso do método do aquecimento por micro-ondas, a fim de viabilizar a formação completa da fase desejada.

Para as amostras com adição do ZnO, observa-se um comportamento semelhante entre os dois métodos de sinterização. Em 1500°C, independentemente do método empregado, são detectados picos referentes a uma perovskita secundária, indicando a formação de uma segunda fase com pequena variação na estequiometria Ce/Zr. Por outro lado, as temperaturas mais baixas (1350°C na sinterização convencional e 1400°C na sinterização por micro-ondas) mostraram-se mais adequadas para obtenção exclusiva da fase de interesse, com a estequiometria correta. A única exceção é amostra BCZYbZ2-MW, que, mesmo com o aditivo, não apresenta formação completa da fase desejada em 1400°C/0,5h.

Um destaque para o pico principal da fase perovskita em $\sim 29^\circ$ é apresentado na Figura 41. De maneira análoga ao observado na sinterização convencional (Figura 39), a amostra com Sm exibe a maior proximidade em relação ao pico da ficha padrão utilizada como referência, indicando uma estrutura cúbica (*Pm-3m*). Comparando essa posição padrão do pico em 29° para amostras contendo os demais dopantes, observam-se pequenos deslocamentos ($\sim 0,1^\circ$) para as amostras dopadas com Gd e Yb, sugerindo novamente uma estrutura mais compacta, com menor volume.

Assim como discutido anteriormente para a sinterização convencional, esse comportamento pode estar associado ao menor raio iônico desses dopantes em relação ao Sm. Por fim, o resultado apresentado para o Y reforça a tendência previamente observada para as amostras SSR, com o deslocamento do pico para menores ângulos, o que indica maior espaçamento interatômico e, portanto, uma estrutura com volume ligeiramente expandido.

Além de influenciar no deslocamento dos picos (Figura 39 e Figura 41), o tamanho do raio iônico do elemento dopante também afeta a estabilidade da perovskita. Como discutido no Tópico 3.1.2, o fator de tolerância de Goldschmidt (t) desempenha um papel fundamental na previsão do grau de estabilidade ou distorção da estrutura da perovskita, com base nos raios iônicos dos íons constituintes, conforme descrito na Equação 5. A Tabela 9 apresenta os valores calculados do fator de Goldschmidt para as composições empregadas neste estudo.

Tabela 9 - Fator de Goldschmidt das composições BCZY, BCZGd, BCZSm e BCZYb.

	$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(0,2r_{Ce} + 0,7r_{Zr} + 0,1r_M + r_O)}$
BCZY	0,9843
BCZGd	0,9825
BCZSm	0,9820
BCZYb	0,9861

Fonte: a autora.

Nota: raios iônicos $Ba^{2+}=1,61 \text{ \AA}$, $O^{2-}=1,38 \text{ \AA}$, $Ce^{4+}=0,87 \text{ \AA}$, $Zr^{4+}=0,72 \text{ \AA}$, $Y^{3+}=0,90 \text{ \AA}$, $Gd^{3+}=0,94 \text{ \AA}$, $Sm^{3+}=0,95 \text{ \AA}$ e $Yb^{3+}=0,86 \text{ \AA}$ [110,111].

Os valores do fator de tolerância (t) apresentados estão dentro da faixa de estabilidade das perovskitas ($0,8 < t < 1,1$), sugerindo a formação de uma fase perovskita estável para os quatro dopantes avaliados, ou seja, para as amostras BCZM ($M = Y, Gd, Sm \text{ e } Yb$), independentemente do método de sinterização empregado. Esses resultados indicam que a incorporação desses dopantes na rede cristalina não compromete significativamente a simetria e estabilidade estrutural da perovskita.

Adicionalmente, valores mais elevados do fator de tolerância estão geralmente associados a uma maior simetria e estabilidade estrutural. As diferenças observadas entre os dopantes são sutis, porém, observa-se que o BCZYb é a composição com o

maior valor do fator de tolerância, o que pode estar relacionado a uma maior estabilidade de fase.

Para compreender melhor as diferenças estruturais e deslocamentos de picos observados nos difratogramas de raios X, os espectros Raman das amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas são apresentados nas Figura 42 a Figura 44. A espectroscopia Raman é sensível às vibrações da rede de oxigênio (ânions), o que a torna uma ferramenta complementar importante ao DRX na investigação de sistemas multióxidos com distorção de rede, como as perovskita deste estudo. Enquanto o DRX fornece informações estruturais da sub-rede de cátions de longo alcance, os espectros Raman permitem analisar a simetria local de curto alcance da estrutura cristalina.

Em uma perovskita cúbica ideal, não se esperam modos ativos Raman, contudo, distorções induzidas por dopantes na rede cristalina levam ao surgimento desses modos. Para facilitar as análises, a Tabela 10 reúne todos os modos Raman vibracionais e de alongamento ativos das perovskitas do sistema $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ [112–114], os quais também estão indicados nas Figuras relacionadas aos espectros Raman. Todas as discussões, nos tópicos subsequentes, tomarão como referência os dados contidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Descrição das bandas encontradas nos espectros Raman, nomenclatura adotada e seus respectivos modos ativos Raman associados.

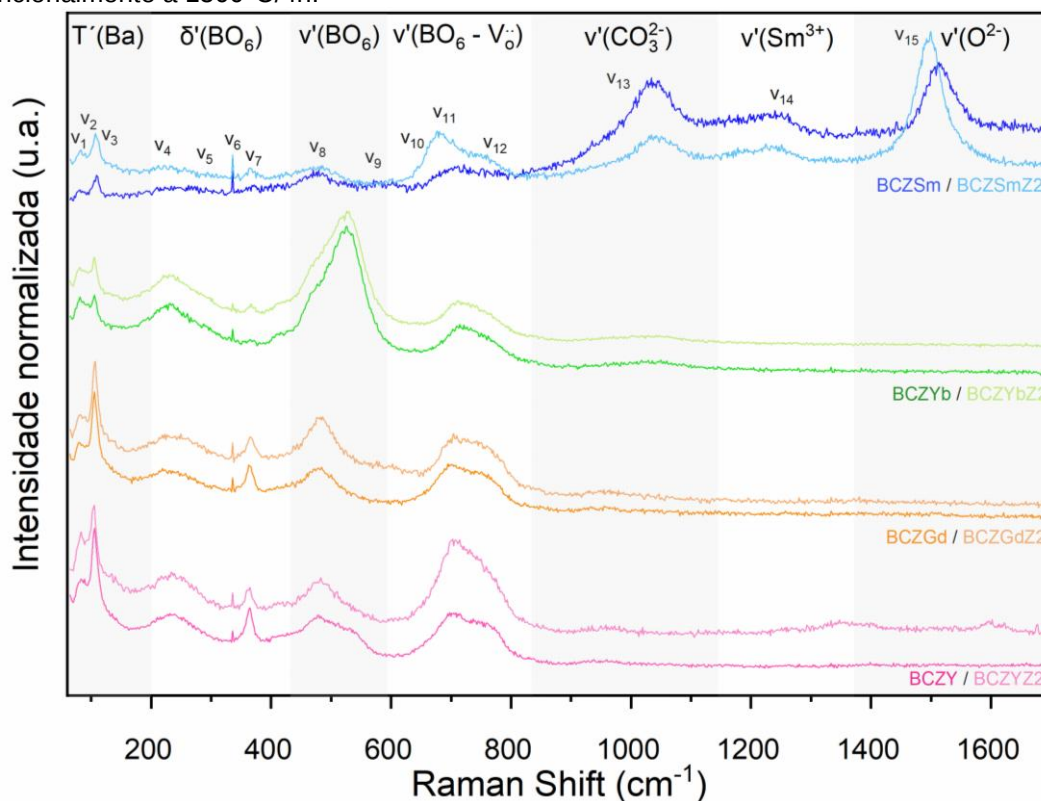
Raman Shift (aproximado)		Modos Raman ativos associados	Ref.
80 cm^{-1}	V ₁	Alongamento Ba-O	[50,113–119]
100 cm^{-1}	V ₂	Translação Ba-O	
135 cm^{-1}	V ₃	Estiramento Ba-O	
215 cm^{-1}	V ₄	Modo de flexão Zr-O	[119,120]
305 cm^{-1}	V ₅	Modo de flexão Ce-O	
335 cm^{-1}	V ₆	Modo de flexão Ce-O	[50,120]
360 cm^{-1}	V ₇	Modo de flexão Y-O	[118,119,121]
475 cm^{-1}	V ₈	Estiramento CeO_6	[119,122]
577 cm^{-1}	V ₉	Estiramento ZrO_6	
630 cm^{-1}	V ₁₀	Presença de vacâncias de oxigênio - $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$	[50,117,118,123]
690 cm^{-1}	V ₁₁	Estiramento Zr-O perturbado por uma $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$	[118,119,121,122]
760 cm^{-1}	V ₁₂	Estiramento Ce-O perturbado por uma $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$	
1030 cm^{-1}	V ₁₃	Alongamento simétrico CO_3^{2-}	[118–120]
1250 cm^{-1}	V ₁₄	Fotoluminescência Sm^{3+} e estiramento Sm-O	[124,125]
1500 cm^{-1}	V ₁₅	Distorção da sub-rede aniônica O^{2-}	[122,126,127]

Fonte: a autora.

De forma geral, as perovskitas desses sistemas apresentam bandas vibracionais ativas até 900 cm^{-1} e, como mencionado anteriormente, reduções na simetria ou aumento na desordem da rede das perovskitas resultam no aparecimento de modos vibracionais e de alongamento ativos Raman na faixa de $100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. Além disso, a dopagem pode causar a formação de vacâncias de oxigênio, que também podem ser detectáveis por meio da espectroscopia Raman [116,128,129]. A região abaixo de 200 cm^{-1} está associada às vibrações translacionais dos cátions Ba ($T'(\text{Ba})$), enquanto as faixas entre $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos modos de flexão ($\delta'(\text{BO}_6)$) e alongamento ($\nu'(\text{BO}_6)$) dos octaedros BO_6 , respectivamente [118,119,122,126].

A Figura 42 apresenta os espectros Raman das amostras SSR sinterizadas convencionalmente a 1500°C , verifica-se que o uso do aditivo de sinterização, ZnO , provoca variações sutis nas bandas vibracionais ν_7 , ν_8 , ν_{11} e ν_{12} , quando comparadas às amostras obtidas sem o aditivo. Embora essas alterações sejam discretas, elas sugerem uma possível influência do ZnO na modulação local da rede cristalina, a qual será explorada com maior detalhamento no Tópico 5.2.1.2, que trata dos efeitos do aditivo de sinterização na densificação das amostras.

Figura 42 - Espectros Raman das amostras SSR com e sem aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente a $1500^\circ\text{C}/4\text{h}$.



Fonte: a autora.

Em contraste, ao comparar os diferentes elementos dopantes, observam-se mudanças mais expressivas nos espectros Raman, na região até 900 cm^{-1} e, acima dessa região, exclusivamente para as amostras dopadas com Sm. Essas diferenças são evidentes, principalmente, nas amostras dopadas com Sm e Yb, reforçando a sensibilidade da estrutura da perovskita às propriedades físico-químicas dos dopantes incorporados. Tais variações indicam alterações significativas na simetria local e nos modos vibracionais da rede, refletindo o impacto direto da natureza do dopante sobre o grau de distorção estrutural e, por consequência, sobre o comportamento elétrico do material.

As bandas em torno de 100 cm^{-1} (v_1 , v_2 e v_3) são atribuídas às vibrações de alongamento e translação da ligação Ba–O, sendo características de estruturas com simetria romboédrica (grupo espacial $R-3c$) ou ortorrômbica (grupo espacial $Pnma/Imma$) [50,112–114,116,118,119,121]. Observa-se que, para as amostras dopadas com Y e Gd, a intensidade dessas bandas é consideravelmente mais elevada, o que sugere uma maior distorção estrutural da rede perovskita. Esse comportamento espectral é compatível com uma estrutura, predominantemente, ortorrômbica ($Pnma$) [112,113,116,117], indicando que tais dopantes prejudicam a simetria ideal da rede cristalina.

Nas amostras BCZY e BCZYZ2, essa intensificação das bandas v_1 , v_2 e v_3 pode ser correlacionada ao deslocamento para menores ângulos do pico principal observado na Figura 39, bem como ao aumento no volume de célula unitária, previamente discutido. Já nas amostras BCZYb e BCZYbZ2, a menor intensidade dessas bandas está associada ao menor raio iônico do Yb^{3+} e ao aumento do fator de tolerância (Tabela 9), aspectos que favorecem uma estrutura menos distorcida.

Sistemas de perovskita complexas, como os dopados com múltiplos cátions no sítio B, frequentemente exibem a formação de nanodomínios com diferentes simetrias cristalinas. Na perovskita BCZM, a presença de cátions Ce^{4+} , Zr^{4+} e dos dopantes M^{3+} ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ou Yb) nos sítios B leva à coexistência de diferentes unidades octaédricas, CeO_6 , ZrO_6 e MO_6 . A eventual incorporação do aditivo de sinterização ZnO (Zn^{2+}) na rede cristalina, também pode introduzir uma quarta unidade octaédrica (ZnO_6), aumentando ainda mais a complexidade estrutural. Cada uma dessas unidades pode formar domínios com diferentes simetrias e dimensões (por exemplo, CeO_6 com simetria cúbica, ZrO_6 romboédrica e MO_6 ortorrômbica), os quais

contribuem para a ativação de modos Raman na faixa de 200–900 cm^{-1} e podem ser correlacionado aos deslocamentos observados nos difratogramas de raios X [115,119,120].

Na faixa espectral de 200–400 cm^{-1} (ν_4 , ν_5 , ν_6 e ν_7), observam-se variações sutis nas posições e intensidades das bandas entre os diferentes dopantes. A banda ν_4 , relacionada aos modos de flexão dos octaedros de ZrO_6 , está ausente nas amostras BCZSm e BCZSmZ2. De forma semelhante, a banda ν_5 , atribuída aos modos de flexão dos octaedros CeO_6 , não é detectada em nenhuma das amostras, apenas a banda ν_6 , também associada ao CeO_6 , é claramente observada. A ausência das bandas ν_4 e ν_5 , nas amostras dopadas com Sm reforça os resultados obtidos por DRX, indicando uma estrutura cristalina mais simétrica. Contudo, não se pode afirmar categoricamente a formação de uma fase cúbica ($Pm-3m$), uma vez que tal estrutura ideal não apresenta modos Raman ativos.

A banda ν_7 , por sua vez, está relacionada às vibrações de flexão dos octaedros MO_6 formados pelos dopantes [119,121]. Esses modos estão diretamente relacionados à substituição de Zr^{4+} pelo M^{3+} nos sítios B da estrutura da perovskita, conforme descrito pela Equação 8. A intensidade dessa banda é acentuada nas amostras com BCZY e BCZGd, enquanto é quase ausente nas amostras dopadas com Sm e Yb, sugerindo menor participação dos octaedros MO_6 nos modos vibracionais detectados, o que pode estar associado à menor distorção induzida por esses dopantes.

Na região de 400-600 cm^{-1} , destacam-se as bandas atribuídas ao estiramento dos octaedros CeO_6 (ν_8) e ZrO_6 (ν_9) [119,122]. Particular atenção deve ser dada às amostras BCZYb e BCZYbZ2 que, embora tenham apresentado distorções modestas nas bandas de menor frequência, exibem intensidades elevadas nessas bandas de estiramentos, indicando distorções significativas da rede cristalina. Em contrapartida, as amostras BCZSm e BCZSmZ2, apresentam intensidades muito reduzidas para essas bandas (ν_8 e ν_9), corroborando mais uma vez a hipótese de uma estrutura menos distorcida.

As bandas entre 600-900 cm^{-1} são indicativas das interações entre as ligações Zr–O e Ce–O com as vacâncias de oxigênio induzidas pela dopagem. Nenhuma das amostras obtidas pela rota SSR-Convencional apresenta a banda específica em $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{10}), frequentemente associada à presença direta de vacâncias de oxigênio

[50,117,118,123]. No entanto, as bandas ν_{11} e ν_{12} fornecem evidências indiretas da formação desses defeitos.

A banda em 700 cm^{-1} (ν_{11}) representa o modo de estiramento Zr influenciado por vacâncias de oxigênio vizinhas ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), enquanto a banda em 750 cm^{-1} (ν_{12}), corresponde a um modo análogo para os octaedros CeO_6 [118,119,121,122,126]. De maneira geral, as intensidades dessas bandas são semelhantes entre as amostras, sugerindo níveis comparáveis de interação entre os sítios Zr/Ce e as vacâncias de oxigênio. A exceção é a amostra BCZSm, que apresenta menor intensidade dessas bandas, indicando uma menor quantidade de defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio.

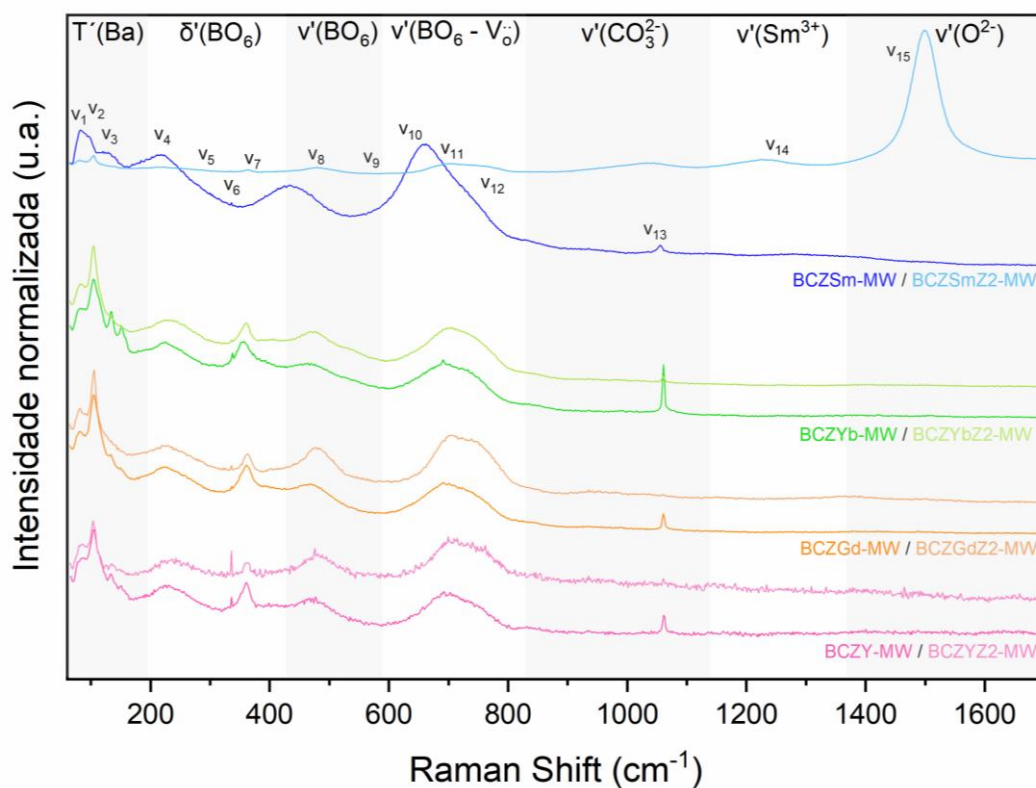
A banda ν_{13} , localizada em torno de 1050 cm^{-1} , é atribuída ao modo de alongamento simétrico do íon carbonato (CO_3^{2-}) [118–120]. Embora os difratogramas de raios X das amostras BCZSm e BCZSmZ2 (Figura 39) não revelem a presença de fases de BaCO_3 , os espectros Raman evidenciam a presença de precursores não totalmente reagidos, sugerindo um desvio na estequiometria do Ba nessas amostras. Este comportamento, ou seja, modo ativo Raman associado ao CO_3^{2-} , não foi observado nas amostras dopadas com Y, Gd e Yb, reforçando a singularidade do Sm nesse contexto.

Deepa *et al.* [124] e Arshad *et al.* [125] relataram uma banda em aproximadamente 1250 cm^{-1} (ν_{14}), atribuída às vibrações Sm^{3+} , O- Sm^{3+} e à emissão fotoluminescente do Sm^{3+} , respectivamente. Essa banda (ν_{14}) é notada nos espectros das amostras dopadas com Sm, Figura 42. Ainda, uma banda de alta intensidade é observada em 1500 cm^{-1} (ν_{15}), também exclusiva das amostras dopadas com Sm. Esta última está associada a distorções na sub-rede de oxigênio (O^{2-}) [122,126,127], e será discutida com maior aprofundamento após a apresentação dos espectros Raman da sinterização por micro-ondas.

Conforme evidenciado na Figura 40 (a), as amostras sinterizadas por micro-ondas em 1400°C , sem o uso do ZnO, não apresentaram a formação completa da fase perovskita de interesse. Entretanto, a amostra BCZSm-MW se destacou por apresentar majoritariamente picos correspondentes à fase de interesse. Dado esse resultado expressivo, e com o intuito de evidenciar a complementaridade entre as técnicas de DRX e espectroscopia Raman, os espectros das amostras sinterizadas por micro-ondas a 1400°C são apresentados na Figura 43.

Duas características principais devem ser destacadas nos espectros Raman das amostras dopadas com Y, Gd e Yb (Figura 43). A primeira é a presença de um maior número de bandas na região correspondente aos modos de translação e estiramento do Ba ($T'(Ba)$). Observa-se que a banda v_3 aparece desdobrada em duas bandas nas amostras BCZY-MW, BCZGd-MW e BCZYb-MW, o que está associado à presença significativa da fase $BaZrO_3$ para as três amostras, além da fase $BaCeO_3$ na amostra BCZYb-MW, conforme evidenciado nos difratogramas (Figura 40).

Figura 43 - Espectros Raman das amostras SSR com e sem aditivo de sinterização, sinterizadas por micro-ondas a $1400^\circ C/0,5h$.



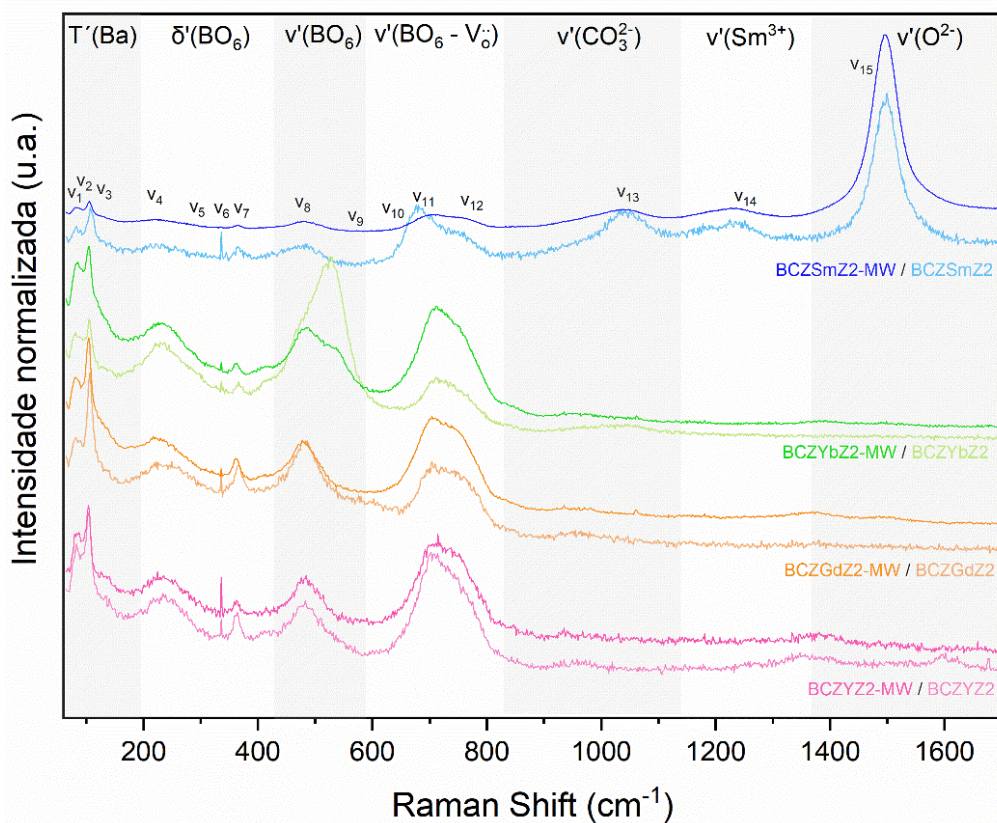
Fonte: a autora.

A segunda característica relevante é a presença da banda v_{13} , associada ao modo simétrico de alongamento do CO_3^{2-} , nas mesmas três amostras (BCZY-MW, BCZGd-MW e BCZYb-MW). Essas características estão em consonância com os resultados de DRX (Figura 40), que indicam a presença do pico característico do $BaCO_3$ em $\sim 24^\circ$. Curiosamente, embora as amostras BCZSm-MW e BCZYbZ2-MW não apresentem esse pico nos difratogramas, ambas mostram o modo Raman ativo correspondente ao íon CO_3^{2-} , sugerindo a presença de $BaCO_3$ residual em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento de DRX utilizado.

As amostras dopadas com Sm apresentam comportamentos contrastantes. A amostra BCZSmZ2-MW, com ZnO, exibe um espectro com baixa intensidade entre 200-900 cm^{-1} e um perfil mais linear, sugerindo menor distorção estrutural. Contudo, a presença da banda ν_{15} contradiz essa hipótese, indicando distorções significativas na sub-rede aniônica de O^{2-} , o que pode estar relacionado ao maior raio iônico do Sm^{3+} (0,95 Å). Por outro lado, a amostra BCZSm-MW, sem ZnO, apresenta distorções espectrais comparáveis às observadas para os demais dopantes (Y, Gd e Yb), mas não exibe as bandas de flexão Ce-O (ν_5 , ν_6) nem a banda de estiramento ZrO_6 (ν_9). Destaca-se ainda a presença da banda ν_{10} , típica de vacâncias de oxigênio geradas pela dopagem, associada à ausência da banda ν_{15} , o que pode indicar um comportamento elétrico mais favorável dessa composição.

A Figura 44 apresenta uma comparação entre os espectros Raman das amostras com ZnO, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C. De modo geral, observa-se uma similaridade nos padrões espectrais entre os dois métodos de sinterização, com variações pontuais em determinadas bandas, especialmente nas amostras dopadas com Sm e Yb.

Figura 44 - Comparação dos espectros Raman das amostras SSR com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C.



Fonte: a autora.

Conforme apresentado nos difratogramas de raios X (Figura 39 e Figura 41), as amostras contendo Y e Gd como dopantes não apresentam apenas a formação de fases de maneira semelhante, mas também estruturas cristalinas perovskitas comparáveis. Essa semelhança é confirmada pelos espectros Raman da Figura 44. As amostras BCZYZ2 e BCZYZ2-MW mostram espectros quase idênticos, diferenciando-se apenas na intensidade das bandas ν_6 e ν_7 , associadas ao modo de flexão Ce-O e Y-O, respectivamente.

Já as amostras BCZGdZ2 e BCZGdZ2-MW apresentam intensidades mais elevadas nas bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 , quando comparadas às amostras dopadas com Y, o que indica maior distorção nas ligações Ba-O (sítio A). Apesar disso, não são observadas diferenças significativas entre os métodos de sinterização para essas amostras. Assim como no caso do Y, a sinterização por micro-ondas reduz ligeiramente a intensidade da banda ν_6 . Além disso, observa-se um leve aumento na intensidade das bandas ν_{11} e ν_{12} nas amostras sinterizadas por micro-ondas, sugerindo maior formação de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), já que essas bandas estão relacionadas aos modos de estiramento próximos a vacâncias de oxigênio. Esse resultado aponta para uma dopagem mais eficiente do Gd a 1500°C via sinterização por micro-ondas.

No caso das amostras com Yb, o comportamento entre os dois métodos de sinterização difere. Na sinterização convencional a 1500°C (Figura 42), a amostra BCZYbZ2 apresenta menor intensidade nas bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 , comportamento atribuído ao menor raio iônico do Yb^{3+} e ao maior fator de tolerância da perovskita formada. No entanto, esse efeito não é verificado para a amostra BCZYbZ2-MW, onde as bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 apresentam maior intensidade. Além disso, as bandas ν_8 e ν_9 são menos intensas e separadas, enquanto as bandas ν_{11} e ν_{12} tornam-se mais intensas. Essas alterações estão em concordância com a presença simultânea da fase $BaZrO_3$ e da fase perovskita desejada, conforme evidenciada no DRX (Figura 41), impactando diretamente nos modos Raman ativos.

É importante destacar que, para as amostras sinterizadas por micro-ondas a 1500°C, não foi observada a banda em $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ (ν_{10}), atribuída exclusivamente a presença de vacâncias de oxigênio. Tal banda é, no entanto, claramente identificada na amostra BCZSm-MW sinterizada por micro-ondas a 1400°C (Figura 43), sugerindo uma maior incorporação do Sm no sítio B da estrutura da perovskita nessa temperatura de sinterização.

A amostra BCZSmZ2-MW (1500°C) apresenta variações expressivas no espectro Raman (Figura 44). As bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 aparecem menos intensas, sugerindo menores distorções nas ligações Ba-O e, portanto, uma estrutura mais próxima da cúbica ($Pm-3m$). As bandas entre 200-900 cm^{-1} são bastante tênues, com modos como ν_4 , ν_5 , ν_6 e ν_9 quase imperceptíveis. A baixa intensidade da banda ν_{13} sugere que a sinterização por micro-ondas eliminou praticamente todo o precursor BaCO_3 . Além disso, não são observados modos ativos associados ao Sm^{3+} (ν_{14}) nessa amostra (BCZSmZ2-MW).

Comparando os dois métodos de sinterização na temperatura de 1500°C, destaca-se nas amostras dopadas com Sm a presença da banda ν_{15} , associada às distorções na sub-rede aniônica, que apresenta alta intensidade em ambas as técnicas de sinterização. Essa banda está possivelmente relacionada ao maior raio iônico do Sm^{3+} e ao menor fator de tolerância (Tabela 9), indicando menor estabilidade estrutural da fase perovskita e possível segregação do Sm^{3+} , perdendo a efetividade na dopagem.

Esses resultados mostram que, embora as amostras BCZSm, BCZSmZ2 e BCZSmZ2-MW apresentem menor distorção estrutural até 900 cm^{-1} , indicando uma estrutura cristalina mais simétrica, os dados acima de 900 cm^{-1} revelam a presença de BaCO_3 e distorções associadas ao Sm^{3+} , na sinterização convencional e, associados a sub-rede do ânion oxigênio, nos dois métodos de sinterização. Essas distorções podem impactar negativamente as propriedades elétricas dos materiais dopados com Sm [21].

A ausência da banda ν_{15} na amostra BCZSm-MW sinterizada a 1400°C reforça a hipótese de que, para o Sm^{3+} , a temperatura de 1500°C e o uso de aditivo na sinterização por micro-ondas não são ideais, tal como já observado para a sinterização convencional. Por fim, as demais amostras dopadas com Y, Gd e Yb exibem espectros Raman consistentes entre os dois métodos de sinterização, indicando maior similaridade estrutural frente às condições de sinterização avaliadas.

5.2.1.2 Efeito das variáveis na densificação das amostras

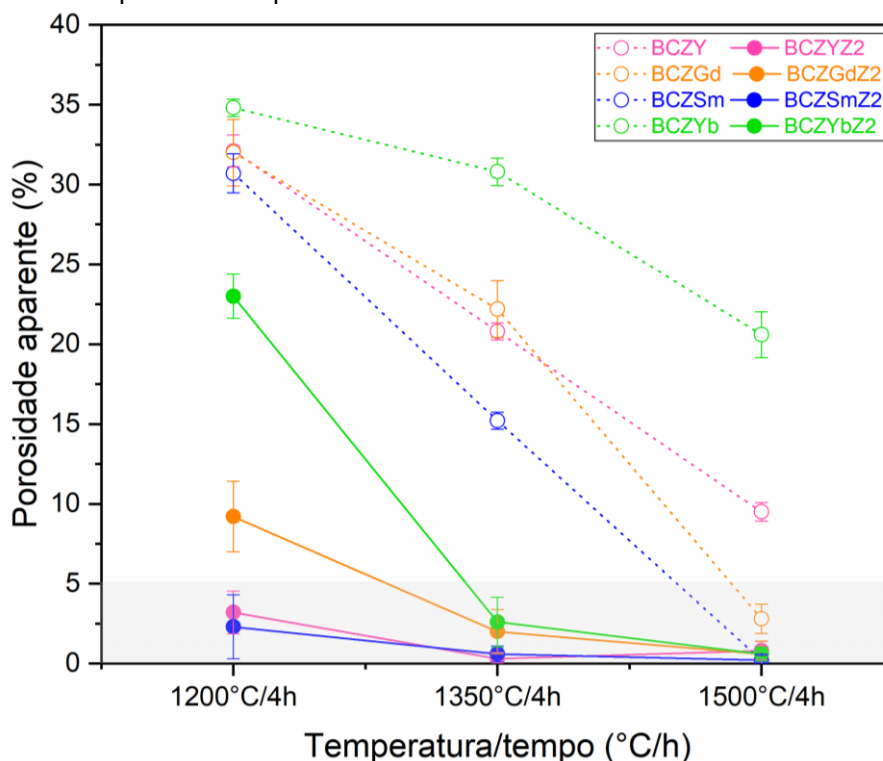
A Figura 45 apresenta os valores de porosidade aparente das amostras obtidas pela rota SSR sinterizadas convencionalmente, com um patamar de 4 horas, enquanto a Tabela 11 complementa esses dados com os respectivos valores de densidade

aparente. De forma análoga, a Figura 46 e Tabela 12, mostram os resultados obtidos para as amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.

Embora os valores de densidade aparente sejam apresentados, não serão realizadas comparações diretas entre valores de diferentes dopantes, uma vez que cada íon (Y, Gd, Sm e Yb) possui características físicas distintas, como peso e raio atômico, o que resulta em diferentes densidades teóricas para as perovskitas formadas. Por esse motivo, para facilitar a compreensão todas as análises comparativas serão baseadas nos valores de porosidade aparente.

Com intuito de auxiliar a interpretação dos dados, as áreas hachuradas em cinza nas Figura 45 e Figura 46 (e em figuras subsequentes) destacam os valores de porosidade aparente inferiores a 5%, faixa considerada adequada para aplicação como eletrólito em CaCOS [18,21,23,24,34].

Figura 45 - Valores de porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.



Fonte: a autora.

Observando os resultados de porosidade aparente para a sinterização convencional apresentados na Figura 45, nota-se que, para as amostras sem o uso do aditivo de sinterização, os valores de porosidade aparente permanecem elevados, variando entre 9,50% e 34,80%, nas temperaturas analisadas. As únicas exceções

são as amostras BCZGd e BCZSm, que atingem porosidades inferiores a 5%, com valores de 2,80% e 0,20%, respectivamente, na temperatura de 1500°C. Destaca-se, em especial, a amostra BCZSm, que apresenta uma porosidade aparente extremamente baixa, associada a uma alta densidade aparente (6,09 g/cm³), praticamente equivalente àquela obtida para a amostra com aditivo de sinterização (BCZSmZ2).

Tabela 11 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.

Condição de sinterização		1200°C/4h	1300°C/4h	1500°C/4h
BCZY	DA (g/cm ³)	3,88±0,06	4,65±0,04	5,30±0,27
	PA (%)	32,10±1,00	20,80±0,53	9,50±1,91
BCZYZ2	DA (g/cm ³)	5,74±0,04	5,97±0,01	6,04±0,05
	PA (%)	3,20±1,34	0,30±0,39	0,80±0,58
BCZGd	DA (g/cm ³)	4,06±0,14	4,78±0,16	5,85±0,07
	PA (%)	32,00±2,08	22,20±1,77	2,80±0,92
BCZGdZ2	DA (g/cm ³)	5,44±0,08	6,10±0,11	6,09±0,09
	PA (%)	9,20±2,21	2,00±1,38	0,60±0,81
BCZSm	DA (g/cm ³)	4,17±0,05	5,13±0,09	6,09±0,07
	PA (%)	30,70±1,22	15,2±0,53	0,20±0,30
BCZSmZ2	DA (g/cm ³)	5,97±0,13	6,16±0,06	6,12±0,03
	PA (%)	2,30±2,00	0,60±0,50	0,20±0,40
BCZYb	DA (g/cm ³)	3,96±0,02	4,19±0,04	4,97±0,09
	PA (%)	34,80±0,55	30,80±0,86	20,60±1,44
BCZYbZ2	DA (g/cm ³)	4,75±0,03	6,22±0,46	6,22±0,07
	PA (%)	23,0±1,38	2,60±1,55	0,60±0,43

Fonte: a autora.

Nota: para facilitar a visualização os valores hachurados em cinza da tabela correspondem a porosidade aparente (PA) < 5%.

As amostras BCZY e BCZYb, mesmo na temperatura mais elevada empregada (1500°C), mantêm os valores de porosidade aparente superiores a 5%. O caso mais crítico é o da amostra BCZYb, que apresenta uma porosidade aparente em torno de 20% em 1500°C e os maiores valores de porosidade em todas as temperaturas empregadas na sinterização convencional. Esse comportamento está relacionado à menor taxa de formação da fase perovskita, como indicado na Figura 37 e Figura 38, nas quais são observados picos intensos referentes à fase BaZrO₃, sugerindo que, durante a sinterização, os processos de dissolução dessa fase intermediária, a

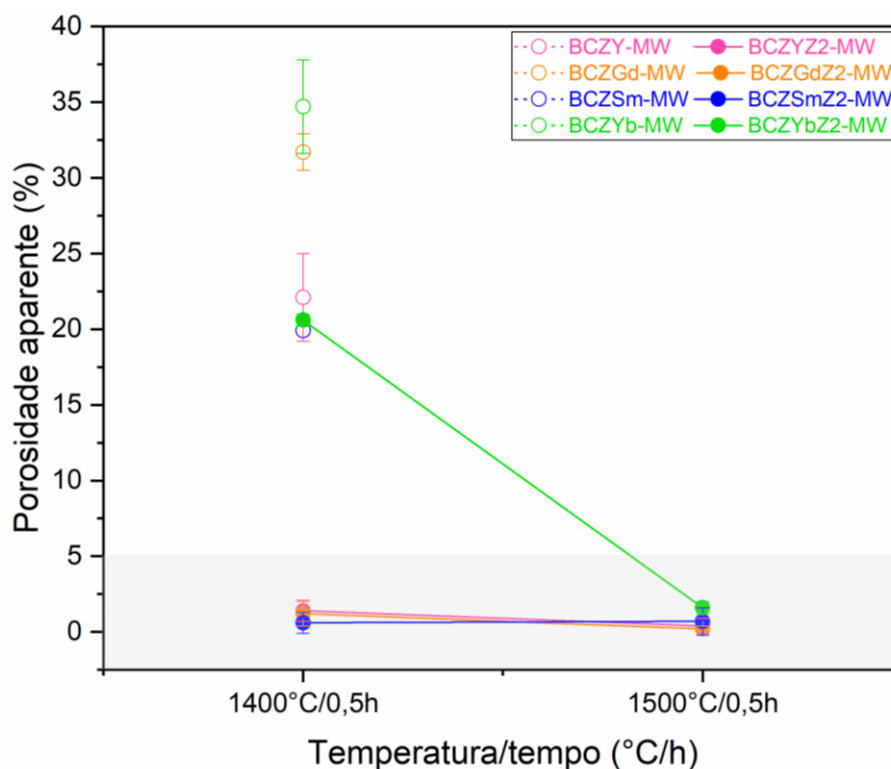
formação da fase perovskita final (BCZYb) e a densificação do material ocorrem de forma competitiva.

Esse resultado está de acordo com dados da literatura [130], que reportam uma densidade relativa de apenas 80% para a perovskita BaZrO_3 dopada com Yb, sinterizada convencionalmente a $1600^\circ\text{C}/12\text{h}$. Portanto, a amostra BCZYb requer temperaturas e/ou tempos de patamares mais elevados na sinterização convencional para favorecer a difusão dos íons e promover tanto a formação completa da fase perovskita quanto a densificação.

De modo semelhante ao observado nos difratogramas de raios X e espectros Raman, as amostras BCZY e BCZGd, apresentam comportamentos comparáveis em termos de densificação nas temperaturas de 1200°C e 1350°C . No entanto, a 1500°C , a amostra com Gd, apresenta um grau mais elevado de densificação ($5,85\text{ g/cm}^3$) em relação à dopada com Y ($5,30\text{ g/cm}^3$).

A Figura 46 apresenta os valores de porosidade aparente das amostras obtidas pela rota SSR sinterizadas por micro-ondas a 1400°C e 1500°C , com um patamar de 30 minutos.

Figura 46 - Valores de porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Nenhuma das amostras sem aditivo de sinterização, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C (Figura 46 e Tabela 12), atingiu o nível de densificação necessário para aplicação como eletrólito. Os menores valores de porosidade aparente, em torno de 20%, foram observados para as amostras BCZY-MW e BCZSm-MW, correspondendo a densidades aparentes de 4,44 g/cm³ e 4,59 g/cm³, respectivamente. De forma semelhante ao que foi observado na sinterização convencional, a amostra dopada com Yb apresentou a maior porosidade aparente (~35%), enquanto a amostra BCZGd-MW atingiu cerca de 32% de porosidade aparente e uma densidade aparente de 4,05 g/cm³.

Tabela 12 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.

Condição de sinterização		1400°C/0,5h	1500°C/0,5h
BCZY-MW	DA (g/cm ³)	4,44±0,14	-
	PA (%)	22,10±2,90	-
BCZYZ2-MW	DA (g/cm ³)	5,93±0,02	6,11±0,11
	PA (%)	1,40±0,70	0,40±0,50
BCZGd-MW	DA (g/cm ³)	4,05±0,04	-
	PA (%)	31,70±1,20	-
BCZGdZ2-MW	DA (g/cm ³)	6,04±0,08	6,13±0,00
	PA (%)	1,20±0,80	0,20±0,20
BCZSm-MW	DA (g/cm ³)	4,59±0,00	-
	PA (%)	19,90±0,00	-
BCZSmZ2-MW	DA (g/cm ³)	6,08±0,11	6,13±0,15
	PA (%)	0,60±0,70	0,70±0,90
BCZYb-MW	DA (g/cm ³)	3,93±0,21	-
	PA (%)	34,70±3,10	-
BCZYbZ2-MW	DA (g/cm ³)	4,92±0,05	6,13±0,03
	PA (%)	20,60±0,40	1,60±0,10

Fonte: a autora.

Nota: para facilitar a visualização os valores hachurados em cinza da tabela correspondem a porosidade aparente (PA) < 5%.

Esses resultados indicam que, independentemente do método de sinterização adotado, a reatividade das amostras, que é determinada pelo dopante incorporado, exerce influência significativa nos processos de difusão durante a sinterização, seguindo a mesma tendência previamente observada: Yb < Y < Gd < Sm. Ou seja, além de favorecer a formação mais rápida da fase perovskita desejada em

temperaturas mais baixas, a maior reatividade associada ao dopante Sm contribui diretamente para a densificação do material. Esse efeito está relacionado à maior mobilidade iônica do Sm e ao favorecimento da formação da solução sólida, fazendo com que a energia térmica durante a sinterização seja disponível para promover a coalescência dos grãos e, consequentemente, a densificação da cerâmica.

No caso da sinterização convencional a 1500°C, a alta densificação obtida pela amostra BCZSm corrobora as afirmações anteriores sobre a maior reatividade do dopante Sm, que favorece não apenas a formação da fase final (BCZSm), mas também os processos de difusão durante a sinterização. Esse comportamento resulta em uma elevada densificação, dispensando o uso do ZnO como aditivo nessa temperatura. Assim, para as amostras dopadas com Sm na sinterização convencional, o uso do aditivo de sinterização se justifica apenas em temperaturas inferiores a 1500°C.

Satapathy *et al.* [131] também sintetizaram uma perovskita $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ a $0,20$) por reação no estado sólido (SSR), mas só alcançaram altos níveis de densificação mediante sinterização convencional a 1600°C, com um patamar prolongado de 24 horas. Portanto, o resultado obtido nessa tese, ou seja, uma perovskita BCZSm densa sinterizada convencionalmente a 1500°C por apenas 4 horas, é um resultado expressivo.

Destaca-se também o desempenho da amostra BCZGd, que atingiu alta densificação na sinterização convencional a 1500°C, mesmo sem o uso do aditivo ZnO. Esses resultados evidenciam mais uma vez que, devido às propriedades eletrônicas (Tabela 6), a escolha adequada do elemento dopante pode não apenas favorecer a formação da fase perovskita em temperaturas mais baixas, como também melhorar a sinterabilidade do material e impactar nas propriedades elétricas da perovskita produzida.

Os dados obtidos para as amostras sem aditivo de sinterização estão em consonância com os de outro estudo envolvendo a perovskita $\text{BaCe}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ [57], no qual amostras dopadas com Sm e Gd, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/10h, atingiram densidades relativas de 92%, enquanto uma amostra dopada com Y não ultrapassou 87%. Densidades acima de 95% para amostras com esse dopante só foram alcançadas em temperaturas de sinterização superiores a 1600°C.

De forma semelhante, Uthayakumar *et al.* [50] apresentaram resultados comparáveis de densificação para a perovskita $\text{BaCe}_{0,5-x}\text{Zr}_{0,5}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ou Y), com patamares de sinterização mais longos (6 horas) a 1400°C . Além disso, o menor teor de Zr (0,5% mol) empregado pelos autores também favoreceu a sinterabilidade, uma vez que o caráter refratário da perovskita se intensifica com o aumento da concentração de Zr. Altos teores de Zr conferem maior estabilidade térmica, porém elevada refratariedade ao material, especialmente na ausência do aditivo de sinterização.

Esse comportamento refratário devido à alta concentração de Zr também reflete nos resultados obtidos na sinterização por micro-ondas a 1400°C , quando comparados com dados da literatura. Como discutido no Tópico 3.4.2, Xu *et al.* [85] foram pioneiros na investigação dos efeitos da sinterização por micro-ondas em perovskitas do sistema $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$. No estudo, a composição $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ atingiu elevada densificação a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ via sinterização por micro-ondas, enquanto a sinterização convencional exigiu $1400^\circ\text{C}/5\text{h}$ para alcançar resultado semelhante. Em contraste, nos resultados obtidos neste trabalho (Tabela 12), nenhuma das amostras sem aditivo de sinterização (ZnO) atingiu porosidade inferior a 5% nas condições da sinterização por micro-ondas empregadas. Esse desempenho inferior pode ser atribuído à maior refratariedade da composição utilizada neste estudo, que contém 0,7 mol de Zr, significativamente superior ao 0,1 mol utilizado por Xu *et al.* [85].

A elevada refratariedade do BaZrO_3 , discutida com maior detalhamento no Tópico 3.3, faz com que sistemas $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ exijam temperaturas superiores a 1600°C e longos tempos de sinterização para alcançar uma densificação efetiva [16,18,19,23,37–39,49]. Diante disso, era esperado que o uso do aditivo de sinterização fosse necessário para viabilizar a densificação das amostras nas temperaturas de sinterização empregadas neste estudo.

Ao comparar as Figura 45 e Figura 46, observa-se que todas as amostras sem aditivo de sinterização apresentam maior densificação na sinterização convencional a 1350°C do que na sinterização por micro-ondas a 1400°C . Esse comportamento evidencia que, embora a sinterização por micro-ondas seja uma técnica promissora para redução do tempo e temperatura de sinterização, sua eficácia depende fortemente da composição (razão Ce/Zr) e da presença de aditivos de sinterização que auxiliem no processo de sinterização via fase líquida e, consequentemente, na

densificação. Os resultados reforçam, portanto, a necessidade de estratégias complementares, como aumento da temperatura, redução da taxa de aquecimento ou uso de aditivos de sinterização, para que a sinterização por micro-ondas resulte em cerâmicas perovskitas densas.

A Figura 45 mostra os efeitos da adição de 2%mol de ZnO na sinterização convencional. Nas temperaturas de 1350 e 1500°C, todas as amostras (BCZY, BCZGd, BCZSm e BCZYb) apresentam porosidades aparentes inferiores a 5% e densidades aparentes entre 5,97 g/cm³ e 6,22 g/cm³. A 1200°C, apenas BCZY e BCZSm atingiram porosidades aparentes abaixo de 5% (3,20% e 2,30%, respectivamente). Para as amostras com Gd e Yb, esse nível de densificação não foi atingido, sugerindo que teores maiores de ZnO poderiam ser testados para essas amostras.

Resultados semelhantes foram reportados por Lyagaeva *et al.* [52], que utilizaram CuO como aditivo na sinterização convencional de perovskitas BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Ln_{0,2}O₃ (Ln = Y, Gd, Sm e Yb), sintetizadas via rota química. Os autores obtiveram densidades aparentes entre 6,06 g/cm³ e 6,40 g/cm³ (acima de 94% de densificação) a 1450°C/5h, e reportaram que, na ausência do aditivo e por rotas como a reação em estado sólido, seriam necessárias temperaturas acima de 1650°C para alcançar resultados semelhantes.

A literatura sugere que a melhoria na sinterabilidade do sistema BaCeO₃-BaZrO₃ com ZnO se deve à formação de fases intermediárias e/ou à possível substituição do Zr⁴⁺ pelo Zn²⁺ (raio iônico similar) no sítio B da perovskita [31,49,64]. Os resultados de densidade aparente e porosidade aparente (Tabela 11), aliados aos difratogramas de raios X (Figura 37(b), Figura 38(b) e Figura 39(b)) das amostras com ZnO, sugerem que a presença da fase intermediária, BaZnO₂ (ponto de fusão ~1100°C) pode ter favorecido a sinterização via fase líquida. Além disso, os espectros Raman (Figura 42) também revelam maiores intensidades nas bandas ν_{11} e ν_{12} (BCZYZ2 e BCZSmZ2), e na banda ν_7 (BCZSmZ2 e BCZYbZ2), associadas a distorções nos octaedros ZrO₆/CeO₆ e aumento de vacâncias de oxigênio, indicativos da incorporação do Zn²⁺ na rede da perovskita.

Contudo, tais alterações espectrais não são observadas para a amostra BCZGdZ2 (Figura 42). Nesse caso, apenas a banda ν_8 , associada ao estiramento do octaedro CeO₆, apresenta pequena variação, sugerindo que o Zn²⁺ não foi incorporado à estrutura da perovskita. Essa hipótese está de acordo com o relatado

por Zamudio-García *et al.* [55], que, ao estudarem perovskitas codopadas com Gd e Yb, relataram a formação da fase secundária $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ com a adição de 4% mol de ZnO, indicando que o mecanismo de ação do aditivo ocorreu majoritariamente por formação de fase líquida. A maior densificação observada pelos autores a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ pode estar relacionada à rota química utilizada, que promove um menor tamanho de partículas e à codopagem adotada.

Independente do mecanismo específico adotado pelo aditivo de sinterização, os resultados obtidos demonstram que a adição de apenas 2% mol de ZnO é altamente eficaz na promoção da densificação, permitindo reduzir a temperatura de sinterização em até 300°C para as amostras dopadas com Y e Sm, e em 150°C para aquelas com Gd e Yb.

Uma análise semelhante pode ser considerada para as amostras sinterizadas por micro-ondas (BCZYZ2-MW, BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW), comparando com as Figura 40 e Figura 43. Por outro lado, a amostra BCZYbZ2-MW apresentou elevada porosidade ($\sim 20\%$), indicando ineficácia do aditivo para essa composição a 1400°C .

Ao contrário da sinterização convencional, os espectros Raman das amostras BCZYZ2-MW e BCZSmZ2-MW não apresentam maiores intensidade nas bandas relacionadas a presença de vacâncias de oxigênio (ν_{10} , ν_{11} e ν_{12}), sugerindo ausência da incorporação Zn^{2+} na rede da perovskita. Por outro lado, a amostra BCZGdZ2-MW exibiu maiores intensidades das bandas ν_8 , ν_{11} e ν_{12} , sendo as duas últimas relacionadas a perturbação dos octaedros ZrO_6 e CeO_6 devido a presença de vacâncias de oxigênio, indicando possível formação do octaedro ZnO_6 , embora não seja possível confirmar essa hipótese apenas com os dados dos espectros Raman.

A literatura carece de estudos sobre a sinterização por micro-ondas de perovskitas condutoras protônicas com uso de aditivos de sinterização, especialmente no caso do ZnO. A maioria das pesquisas ainda se concentra na sinterização convencional. Assim, esse trabalho se destaca ao investigar o efeito do ZnO, como aditivo de sinterização, na densificação e microestrutura de perovskitas sinterizadas por micro-ondas.

Wang *et al.* [87], por exemplo, utilizaram NiO como aditivo de sinterização na perovskita $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas via método sol-gel, obtendo a densificação adequada a 1300°C , com redução de 200°C em relação ao método convencional. Comparativamente, as amostras deste estudo com ZnO sinterizadas por micro-ondas também apresentaram porosidade inferior a 5%, porém com diferenças na

homogeneidade microestrutural e na ausência de fase secundária associada ao aditivo, aspectos que reforçam o potencial do ZnO como aditivo em rotas de sinterização rápidas, ainda pouco exploradas.

Analisando os dados das Figura 45, Figura 46, Tabela 11 e Tabela 12, observa-se que a amostra BCZYbZ2-MW, sinterizada por micro-ondas a 1400°C/0,5h, não atingiu porosidade aparente inferior a 5%. Esse desempenho é inferior do que o encontrado para os demais dopantes na sinterização por micro-ondas e também, pior do que para essa mesma composição sinterizada convencionalmente em 1350°C. esse fato pode estar correlacionado com a fase BaZrO₃ presente nessa amostra, na temperatura de 1400°C (Figura 40), ou seja, durante a sinterização os processos de formação de fase e difusão estão ocorrendo simultaneamente e devido ao curto tempo de sinterização, não foi possível a formação completa da fase e densificação da amostra.

Já as amostras BCZYZ2-MW, BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW atingiram porosidade aparente inferior a 5% na sinterização por micro-ondas em 1400°C. No entanto, para o Y e Gd, esses valores foram ligeiramente superiores ao obtidos na sinterização convencional a 1350°C. Notavelmente, a amostra com Sm apresentou porosidade aparente de 0,60%, e densidades aparentes muito próximas (6,16 e 6,08 g/cm³), nos dois métodos de sinterização. Isso indica que, no caso do Sm, a sinterização por micro-ondas é uma alternativa eficaz, reduzindo o tempo de sinterização em 3,5h, sem comprometer a densificação.

Por fim, comparando os dados obtidos a 1500°C, todas as amostras com adição do ZnO atingiram porosidade adequada para aplicações como eletrólito, com resultados comparáveis entre os métodos de sinterização. Na sinterização convencional, a porosidade variou de 0,2 e 0,8%, e na sinterização por micro-ondas, entre 0,2 e 1,6%. Todas as amostras sinterizadas por micro-ondas a 1500°C apresentaram a mesma densidade aparente, 6,13 g/cm³. Assim como observado para a amostra BCZSmZ2-MW a 1400°C, a sinterização por micro-ondas a 1500°C se mostra uma rota promissora na redução do tempo de processamento sem prejuízo ao nível de densificação obtido.

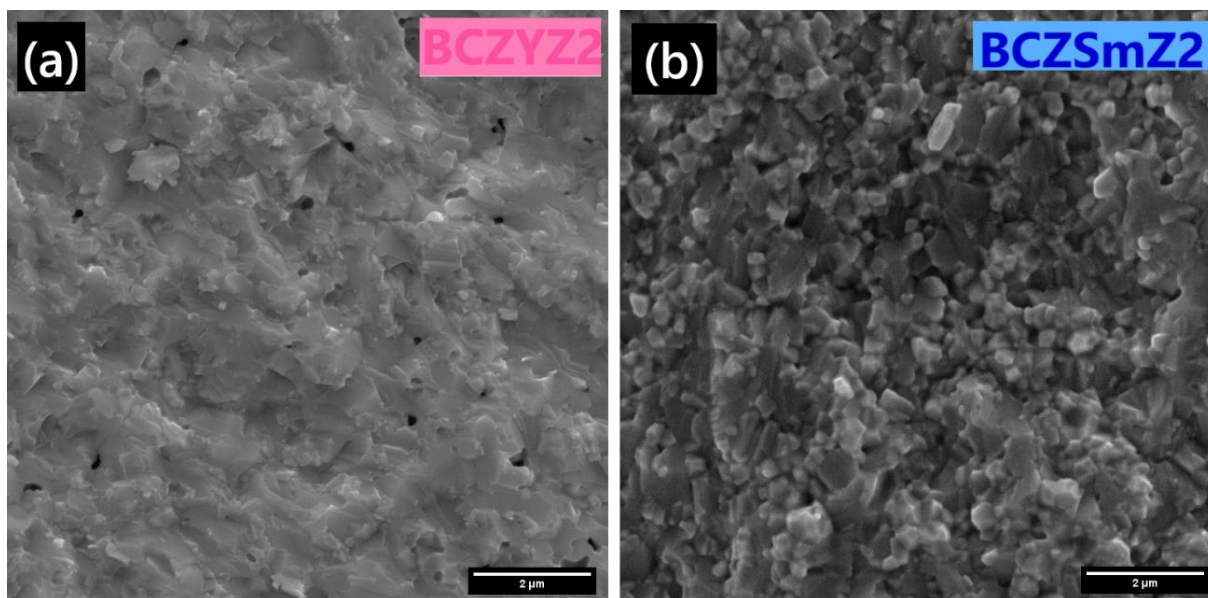
Vale ressaltar que, não há registros na literatura sobre sinterização por micro-ondas de perovskitas BaCeO₃-BaZrO₃ utilizando dopantes distintos do ítrio (Y) e da codopagem ítrio-itérbio (YYb) [79,132,133]. Nesse contexto, os resultados apresentados nesta tese representam uma contribuição significativa ao explorar os

efeitos isolados dos dopantes como gadolínio (Gd), itérbio (Yb) e samário (Sm), com e sem o uso do ZnO, fornecendo subsídios importantes para futuras pesquisas e otimizações do processo de sinterização de cerâmicas condutoras.

5.2.1.3 Efeito das variáveis no desenvolvimento microestrutural

As Figura 47, Figura 48 e Figura 49 apresentam as micrografias da superfície de fratura das amostras densas da rota SSR ($PA < 5\%$), sinterizadas convencionalmente a 1200°C, 1350°C e 1500°C, respectivamente.

Figura 47 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1200°C/4h das amostras (a) BCZYZ2 e (b) BCZSmZ2.



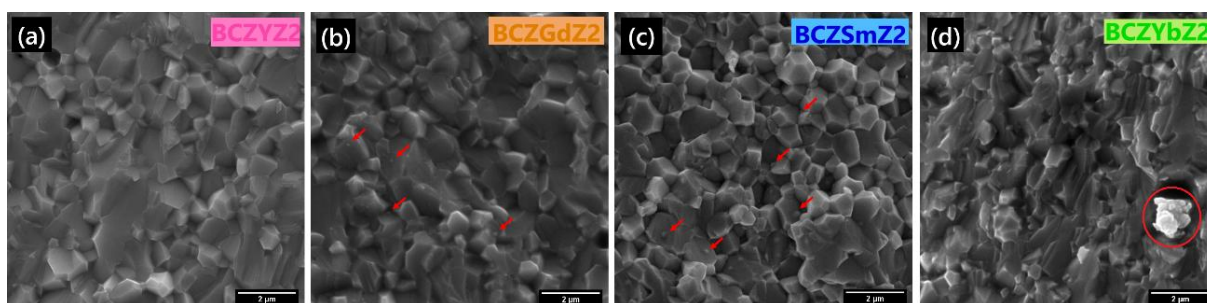
Fonte: a autora.

A Figura 47 apresenta as micrografias da superfície de fratura das amostras sinterizadas a 1200°C, (a) BCZYZ2 e (b) BCZSmZ2. Observa-se um padrão de fratura distinto entre amostras, sendo predominantemente intragranular na amostra dopada com Y (BCZYZ2) e intergranular na amostra dopada com Sm (BCZSmZ2). A maior porosidade aparente da amostra BCZYZ2 (3,20%) é nítida quando comparada à da BCZSmZ2 (2,30%), evidenciando a influência do dopante no processo de densificação. Em relação ao tamanho e à distribuição dos grãos, ambas as amostras apresentam uma microestrutura semelhante, com valor médio de $\sim 0,40 \mu\text{m}$.

A Figura 48 apresenta as micrografias das amostras com ZnO sinterizadas a 1350°C. As quatro amostras analisadas (BCZYZ2, BCZGdZ2, BCZSmZ2 e BCZYbZ2)

exibem um padrão de fratura predominantemente intergranular e uma elevada densificação, em conformidade com os valores de porosidade aparente previamente mencionados na Tabela 11.

Figura 48 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1350°C/4h das amostras (a) BCZYZ2, (b) BCZGdZ2, (c) BCZSmZ2 e (d) BCZYbZ2.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a 2 µm.

Nota-se que ocorreu uma evolução microestrutural das amostras BCZYZ2 e BCZSmZ2 em relação às imagens da Figura 47, apresentando uma maior densificação e crescimento de grãos com o aumento da temperatura de sinterização. Dentre as amostras analisadas, apenas a BCZSmZ2 apresenta uma distribuição de grãos mais homogênea, enquanto as demais exibem heterogeneidade nos tamanhos de grãos. Os maiores tamanhos médios de grão foram observados nas amostras BCZYZ2 (0,94 µm) e BCZGdZ2 (0,88 µm), enquanto as amostras BCZSmZ2 e BCZYbZ2 apresentam tamanhos médios de grão semelhantes, em torno de 0,75 µm.

A análise do tamanho de grão é fundamental para o desempenho elétrico desses materiais, uma vez que os contornos de grãos representam regiões de alta resistividade, comprometendo a condutividade elétrica total. Portanto, microestruturas com grãos maiores teoricamente são benéficas, pois resultam em uma menor área específica total de contornos de grãos, reduzindo a contribuição resistiva dessas interfaces. Além dos contornos de grãos, a presença de fases secundárias também impacta negativamente a condutividade elétrica total das amostras [23,34,37].

Na Figura 48 (b) e (c), destacadas por setas vermelhas, observa-se a presença de uma fase secundária com morfologia esférica, localizada tanto nos contornos de grãos quanto na superfície de fratura dos grãos. Embora no espectro Raman da amostra BCZSmZ2 (Figura 42) seja identificada a presença residual de BaCO₃, a morfologia esférica observada na Figura 48 (c) não condiz com a morfologia de bastonetes característica desse precursor, conforme ilustrado na Figura 31 [105].

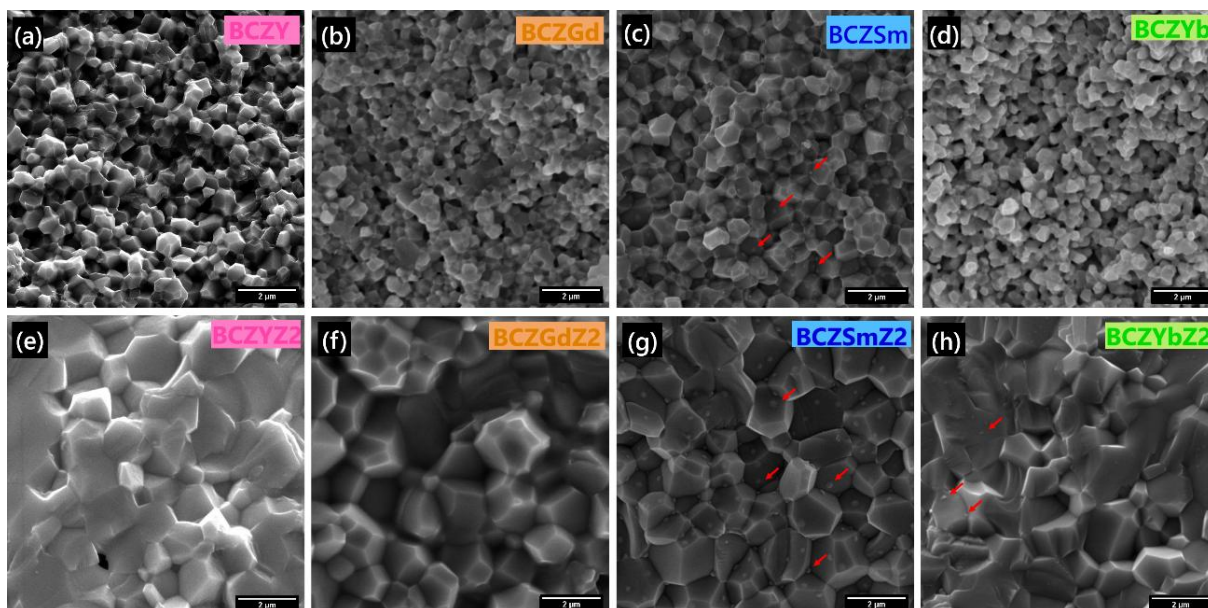
Essa fase secundária, presente nas amostras dopadas com Gd e Sm, difere apenas em quantidade e tamanho, sendo mais abundante na amostra BCZSmZ2, e pode estar relacionada à formação da perovskita de maior razão Ce/Zr, $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, identificada nas análises de DRX da Figura 38 (b).

A amostra BCZYbZ2 (Figura 48 (d)), apresenta uma segunda fase distinta, visível como um aglomerado de partículas finas, em destaque pelo círculo vermelho. A morfologia dessas partículas é semelhante àquela observada para o pó da síntese (Figura 30 (h)). Apesar do o DRX da amostra (Figura 38 (b)) não indicar picos característicos da fase BaZrO_3 , a morfologia observada sugere a sua presença residual, possivelmente em quantidade inferior ao limite de detecção do equipamento de DRX utilizado.

A Figura 49, apresenta as micrografias das amostras sinterizadas convencionalmente a 1500°C , relevando um tipo de fatura predominantemente intergranular e grãos com morfologia poliédrica semelhante entre as amostras. Esses resultados corroboram os dados de densificação da Tabela 11, destacando-se maior porosidade aparente observada nas amostras BCZY (9,5%) e BCZYb (20,60%), evidenciada nas Figura 49 (a) e (d), respectivamente. Em contraste, a amostra BCZSm apresenta alta densificação, com porosidade aparente de 0,20%, valor semelhante ao obtido com o uso do ZnO, como se observa na comparação entre a Figura 49 (c) e (g).

As amostras dopadas com ZnO, BCZYZ2, BCZGdZ2 e BCZYbZ2, apresentam também elevada densificação, com porosidade aparente em torno de 0,70%, atribuída ao uso do aditivo de sinterização, conforme discutido anteriormente. Observa-se ainda que o ZnO favorece o crescimento de grãos para os todos os dopantes, e promove uma microestrutura mais homogênea.

Figura 49 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização convencional a 1500°C/4h das amostras (a) BCZY, (b) BCZGd, (c) BCZSm, (d) BCZYb, (e) BCZYZ2, (f) BCZGdZ2, (g) BCZSmZ2 e (h) BCZYbZ2.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a 2 µm.

Nas amostras sem aditivo, representadas nas Figura 49 (a), (b), (c) e (d), os tamanhos médios de grão variam entre 0,50 e 0,70 µm. Já com o uso do aditivo de sinterização, os valores mais que dobram, atingindo valores entre 1,35 e 1,50 µm. Este comportamento está relacionado à formação de uma fase líquida intermediária, que aumenta a molhabilidade entre os grãos, facilitando a formação da fase desejada (Figura 37 e Figura 38) e intensificando os mecanismos de difusão responsáveis pela densificação e crescimento de grãos, característicos do estágio final de sinterização.

Quanto à formação de fases secundárias, nas amostras BCZSm, BCZSmZ2 e BCZYbZ2, sinterizadas a 1500°C, observa-se a presença de uma segunda fase de morfologia esférica, semelhante àquela observada nas amostras BCZGdZ2 e BCZSmZ2 sinterizadas a 1350°C (Figura 48). Essa fase, destacada pelas setas vermelhas nas Figura 49 (c), (g) e (h), localiza-se tanto nos contornos quanto sobre a superfície de fratura dos grãos. Conforme previamente discutido (Figura 48), tal fase secundária é atribuída à fase perovskita de maior razão Ce/Zr, $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, identificada nos difratogramas da Figura 39 (b).

Apesar da presença dessa fase perovskita secundária ser confirmada por DRX para a amostra BCZGdZ2, a sua visualização por MEV (Figura 49 (f)), não foi possível, sugerindo uma distribuição em quantidades menores ou tamanhos muito reduzidos. O maior aparecimento dessa fase secundária ocorre na amostra BCZSmZ2

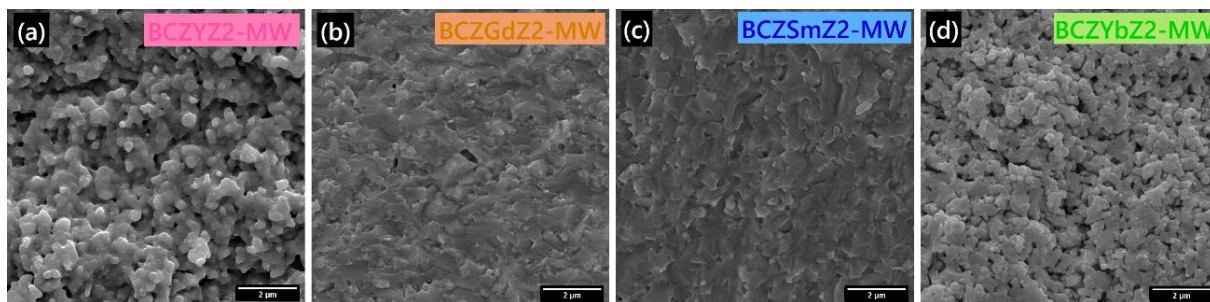
(Figura 49 (g)), o que pode comprometer a condutividade elétrica da cerâmica. Ademais, o uso do aditivo de sinterização nesse sistema não resultou em ganhos significativos de densificação em 1500°C, comparativamente à amostra BCZSm, novamente indicando que seu uso não é recomendado para o dopante Sm na rota convencional SSR.

A amostra BCZYbZ2 apresenta uma menor quantidade da fase secundária, (Figura 49 (h)), o que favorece o crescimento da fase principal, atingindo o maior tamanho médio de grão entre os quatro dopantes (1,50 μm). A literatura apresenta divergências quanto ao impacto do raio iônico dos dopantes no crescimento de grãos. Alguns estudos [52,55,57] sugerem que dopantes com maior raio iônico promovem elevada sinterabilidade e crescimento de grãos, em função de uma maior difusão em massa e ao longo dos contornos de grãos. Por outro lado, outras pesquisas [109,131,134] reportam que maiores raios iônicos geram maior tensão na rede cristalina, devido à substituição do cátion hospedeiro da perovskita, sítio B (Zr^{4+}), por dopantes maiores, o que causa distorções estruturais, criando campos de estresse localizados. Tais tensões atuam como barreiras energéticas ao crescimento de grão, restringindo o movimento dos contornos. Isso ocorre porque os contornos, regiões menos ordenadas, são mais suscetíveis a ancoramentos estruturais gerados por tais tensões internas.

Os resultados obtidos neste estudo para os tamanhos médios de grão nas amostras com ZnO corroboram a última abordagem, ou seja, o Sm^{3+} , com maior raio iônico (0,95 Å), resultou no menor tamanho de grãos (1,35 μm), para a amostra BCZSmZ2, enquanto o Yb^{3+} , com menor raio iônico (0,86 Å), resultou no maior tamanho médio de grãos (1,50 μm) para a amostra BCZYbZ2.

Como discutido no Tópico 3.4, durante a sinterização, a evolução microestrutural está intimamente relacionada aos mecanismos de transporte de massa, os quais ocorrem em diferentes estágios, desde a formação de contatos (pescoços) entre as partículas até a eliminação da porosidade e o crescimento de grãos. A eficiência desses mecanismos depende fortemente das condições térmicas aplicadas e da rota de processamento adotada [61,62]. Com objetivo de investigar as diferenças na evolução microestrutural promovidas pelos métodos de sinterização empregados, as Figura 50 e Figura 51 apresentam as micrografias da superfície de fraturas das amostras obtidas por SSR com uso do ZnO, sinterizadas por micro-ondas a 1400°C e 1500°C, respectivamente.

Figura 50 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h das amostras (a) BCZYZ2-MW, (b) BCZGdZ2-MW, (c) BCZSmZ2-MW e (d) BCZYbZ2-MW.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a 2 µm.

A análise microestrutural das amostras sinterizadas por micro-ondas a 1400°C (Figura 50), revelou diferenças significativas entre as amostras estudadas. As amostras BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW, Figura 50 (b) e (c), apresentaram fratura predominantemente intragranular, contrastando com o comportamento intergranular observado nas mesmas amostras sinterizadas convencionalmente (Figura 48 e Figura 49). Essa mudança no modo de fratura pode estar relacionada à ausência da segunda fase perovskita, presente nos contornos de grãos nas amostras sinterizadas convencionalmente, mas não evidenciada naquelas sinterizadas por micro-ondas a 1400°C/0,5h. A ausência dessa fase nos contornos pode ter contribuído para a maior coesão entre os grãos, dificultando a propagação da fratura por essas interfaces.

Devido à fratura intragranular, que ocorreu na sinterização por micro-ondas, os contornos de grãos não são visualizados tão facilmente como na sinterização convencional, mas observa-se uma microestrutura densa, com baixa porosidade aparente (0,6-1,20%) conforme apresentado na Tabela 12, e com tamanho médio de grãos entre 0,30 e 0,40 µm.

Em contraste, a amostra BCZYZ2-MW (Figura 50 (a)) apresenta grãos arredondados com porosidade residual visível e empescoçamento incipiente. Esses aspectos indicam que o estágio final da sinterização, caracterizado por crescimento expressivo de grãos e eliminação da porosidade residual, não foi atingido. A porosidade visualizada é aparentemente superior ao valor obtido pelo método físico (Tabela 12), o que pode estar associada ao fato que as medidas físicas baseadas no princípio de Arquimedes, serem respectivas à porosidade aparente presente e não à porosidade total apresentada pelas amostras.

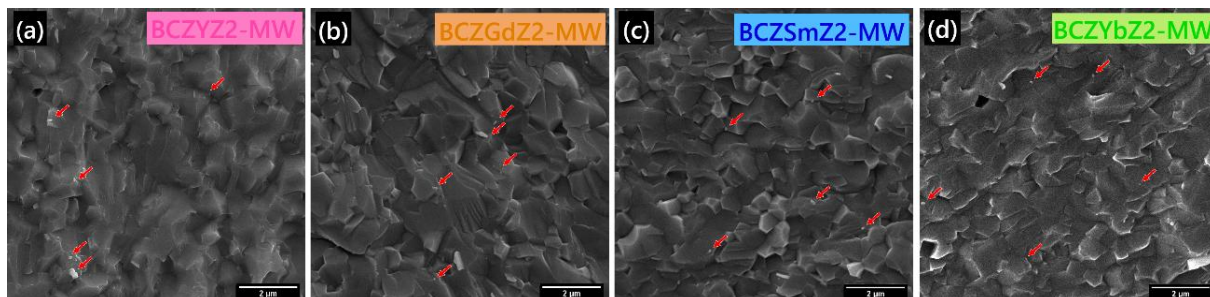
Esses resultados evidenciam limitações nos mecanismos de transporte de massa para essa amostra. Portanto, para o dopante Y, os mecanismos de difusão

superficial e pelos contornos de grãos, predominantes nos estágios iniciais, parecem não ter evoluído para mecanismos volumétricos mais eficazes, como a difusão no estado sólido ou via fase líquida. Tal comportamento pode ser atribuído a parâmetros térmicos inadequados (tempo, temperatura ou taxa de aquecimento), que comprometeram a mobilidade iônica e limitaram o avanço do processo de sinterização.

A amostra BCZYbZ2-MW (Figura 50 (d)), por sua vez, apresentou a microestrutura mais comprometida, composta por partículas isoladas, com escassa formação de contatos entre elas, ausência de grãos definidos e porosidade elevada. Esses aspectos estão em consonância com os altos valores de porosidade aparente (~20%) e baixa densidade aparente (4,92 g/cm³), descritos na Tabela 12, além de confirmarem os dados estruturais obtidos por DRX e espectroscopia Raman (Figura 40 e Figura 43), que indicam a presença de fases remanescentes como BaZrO₃ e BaCO₃. A presença dessas fases confirma que a formação da estrutura perovskita não foi concluída, interrompendo o desenvolvimento microestrutural e a densificação.

Conforme discutido no Tópico 3.4.2, a sinterização por micro-ondas promove um aquecimento volumétrico rápido e uniforme, capaz de ativar mecanismos adicionais de transporte de massa, como a difusão acelerada nos contornos de grãos. No entanto, os resultados apresentados indicam que, para algumas amostras, a sinterização a 1400°C/0,5h foi insuficiente para completar a reação de formação da fase perovskita e atingir um nível de densificação satisfatório. Isso evidencia a necessidade de otimização dos parâmetros de sinterização por micro-ondas para garantir uma evolução microestrutural adequada e desempenho cerâmico compatível com aplicações práticas.

Figura 51 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h das amostras (a) BCZYZ2-MW, (b) BCZGdZ2-MW, (c) BCZSmZ2-MW e (d) BCZYbZ2-MW.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a 2 µm.

As micrografias das amostras sinterizadas por micro-ondas a 1500°C, apresentadas na Figura 51, evidenciam a evolução microestrutural decorrente da maior temperatura de sinterização empregada. As amostras demonstraram alta densificação, com porosidade aparente variando entre 0,20-1,60%, conforme os dados da Tabela 12. Apesar do tempo de patamar reduzido (30 minutos), o método não convencional mostrou-se eficaz na eliminação de poros nessa temperatura.

As fraturas observadas foram predominantemente intragranulares para as amostras BCZYZ2-MW e BCZYbZ2-MW, Figura 51 (a) e (d), e mistas (intra e intergranulares) para BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW, Figura 51 (b) e (c). Como discutido anteriormente, a ocorrência do modo intergranular pode estar relacionada à presença da fase perovskita secundária $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a qual pode estar fragilizando os contornos de grãos.

Observou-se, ainda, uma heterogeneidade na distribuição de tamanhos de grãos, indicando que, embora a densificação tenha sido satisfatória, o crescimento de grãos ocorreu de maneira não uniforme. Todas as amostras apresentaram uma segunda fase, destacadas por setas vermelhas na Figura 51 (a), (b), (c) e (d), associadas à fase perovskita secundária identificada no DRX (Figura 41) ou à instabilidade térmica dos componentes durante o aquecimento rápido induzido por micro-ondas. Esses resultados reforçam a necessidade de otimização dos parâmetros de sinterização por micro-ondas, visando o equilíbrio entre densificação e pureza de fase.

Notavelmente, as amostras sinterizadas por micro-ondas não apresentaram diferenças significativas no tamanho médio de grãos entre si, com valor médio aproximado de 0,75 μm , cerca da metade do tamanho encontrado nas amostras sinterizadas convencionalmente a 1500°C (Figura 49). Esse comportamento pode ser atribuído à natureza volumétrica e homogênea do aquecimento por micro-ondas, o que reduz os gradientes térmicos e promove ativação mais uniforme dos mecanismos de transporte de massa. Além disso, a elevada taxa de aquecimento e o curto tempo de sinterização limitam a mobilidade dos contornos de grãos, suprimindo o crescimento excessivo de grãos, comumente observado na sinterização convencional com patamares de sinterização prolongados.

Diversos estudos [79,85,133,135] já relataram esse efeito de crescimento de grãos suprimido na sinterização por micro-ondas. Dongyeon *et al.* [135] por exemplo,

investigando a codopagem com Y e Yb de perovskitas $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$, reportaram a redução expressiva da temperatura e tempo de sinterização, de 1500°C por 300 minutos (convencional) para 1400°C por apenas 5 minutos (micro-ondas). Além disso, a limitação no crescimento de grãos reportada foi evidente, com tamanho médio de grãos de $1,4\text{ }\mu\text{m}$ nas amostras sinterizadas por micro-ondas, em contraste com $13\text{ }\mu\text{m}$ obtidos na sinterização convencional. Zhaoyu *et al.* [86], também observaram densificação eficaz a 1400°C na codopagem YYb, ainda que com tamanho médio de grão ligeiramente maior ($\sim 4\text{ }\mu\text{m}$), reforçando a variabilidade do processo conforme a composição.

Essa microestrutura refinada pode ser vantajosa do ponto de vista mecânico, aumentando a resistência à fratura da cerâmica perovskita, uma vez que os grãos menores dificultam a propagação de trincas [79,133]. Por outro lado, como mencionado anteriormente, esse refinamento pode comprometer as propriedades elétricas, devido ao aumento relativo da fração de contornos de grãos, que tendem a atuar como barreiras à condução.

Entretanto, Xu *et al.* [85] relataram uma microestrutura igualmente refinada, com tamanho médio de grão de aproximadamente $0,60\text{ }\mu\text{m}$, semelhante aos resultados obtidos neste trabalho ($0,75\text{ }\mu\text{m}$), com resultados elétricos otimizados. Notavelmente, a condutividade elétrica do BCZY sinterizado por micro-ondas foi superior à das amostras obtidas por sinterização convencional. Segundo os autores, as principais razões para o aumento da condutividade foram: (1) a maior homogeneidade composicional promovida pelo aquecimento volumétrico, que reduziu perdas por evaporação de Ba^{2+} e, conseqüentemente, a energia de ativação dos contornos de grãos; e (2) que esses efeitos combinados resultaram na melhoria da condutividade elétrica especificamente nos contornos de grãos, compensando o impacto negativo da microestrutura refinada.

Apesar do número ainda limitado de estudos sobre sinterização por micro-ondas de cerâmicas perovskitas no sistema $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$, os resultados até o momento apresentados indicam que essa é uma rota promissora para a obtenção de eletrólitos condutores de prótons com temperaturas de sinterização reduzidas, sem comprometer suas propriedades de transporte, mesmo com uma microestrutura refinada. A influência dessas microestruturas na condutividade elétrica será discutida no Tópico 5.2.1.4.

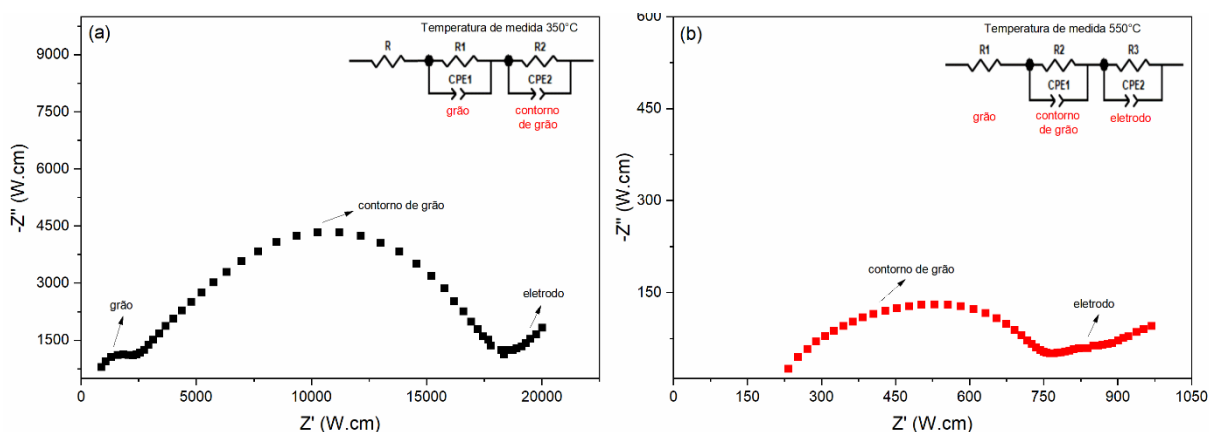
5.2.1.4 Efeito das variáveis na condutividade elétrica dos eletrólitos BCZM

Como descrito no Tópico 4.4.5 as medidas de condutividade elétrica foram realizadas nas amostras que apresentaram valores de porosidade aparente inferiores a 5%. A Figura 52 ilustra um exemplo característico dos espectros de impedância obtidos (diagrama de Nyquist), em diferentes faixas de temperaturas para a amostra BCZSmZ2-MW sinterizada a 1400°C/0,5h. Cada espectro é composto pelas contribuições do interior, dos contornos de grãos e da interface entre o eletrodo e a amostra.

Em temperaturas mais baixas (200-350°C), os espectros, exemplificados na Figura 52 (a), apresentam três contribuições distintas. Um semicírculo de menor capacitância atribuído ao interior dos grãos ($C_g = 10^{-12}$ - 10^{-11} F), um semicírculo de maior capacitância associado aos contornos de grãos ($C_{cg} = 10^{-8}$ - 10^{-9} F), e o início de um terceiro semicírculo relacionado à interface eletrodo/amostra ($C = 10^{-5}$ - 10^{-6} F).

Em temperaturas mais elevadas (acima de 350°C), os espectros apresentam dois semicírculos mais evidentes, sendo um correspondente aos contornos de grãos e outro à interface eletrodo/amostra, como mostrado na Figura 52 (b). Em alguns casos, o semicírculo referente à interface eletrodo/amostra aparece incompleto, dificultando a obtenção precisa dos parâmetros nesta faixa [136].

Figura 52 - Exemplo dos espectros de impedância obtido, amostra BCZSmZ2-MW 1400°C/0,5h, e respectivos circuitos equivalentes adotados nas temperaturas de medida: (a) 350°C e (b) 550°C.



Fonte: a autora.

A condução elétrica nas cerâmicas perovskitas estudadas é complexa, pois diferentes espécies carregadas podem atuar como os portadores majoritários, responsáveis pela condução, dependendo da faixa de temperatura, incluindo

prótons (H^+), oxigênio (O^{2-}), buracos eletrônicos (h°) e elétrons (e'). Embora o ensaio de espectroscopia de impedância não permita distinguir diretamente os diferentes tipos de portadores, a análise da energia de ativação obtida pelas curvas do tipo Arrhenius pode fornecer indícios sobre o mecanismo de condução predominante em cada região (interior ou contorno de grãos) [21,24].

Como discutido anteriormente, Tópico 3.2, a condutividade elétrica está diretamente relacionada à mobilidade desses portadores (iônicos, protônicos ou eletrônicos), sendo que os prótons apresentam menores energias de ativação (0,4–0,6 eV) em relação aos íons de oxigênio (0,8-1,2 eV). Já os portadores eletrônicos, tendem a exibir energias de ativação ainda mais baixas, geralmente inferiores a 0,20 eV [21,24].

Adicionalmente, a partir dos valores de capacitâncias associados ao interior e aos contornos de grãos, bem como do tamanho médio de grão para cada amostra, foram calculadas as espessuras dos contornos de grãos. O efeito de carga espacial presente nos contornos de grãos pode ser avaliado por meio do modelo de Mott-Schottky, o qual permite estimar a altura da barreira potencial ($\Delta\varphi$) e a espessura da região de carga espacial (*Space-charge* - λ^*), conforme apresentado na Equação 18 e Figura 53 [36,70,95,137,138].

$$\lambda^* = 2\lambda \sqrt{\frac{e \cdot \Delta\varphi(0)}{K_B \cdot T}} \quad (18)$$

Onde:

$\Delta\varphi(0)$ = altura barreira potencial do contorno de grão;

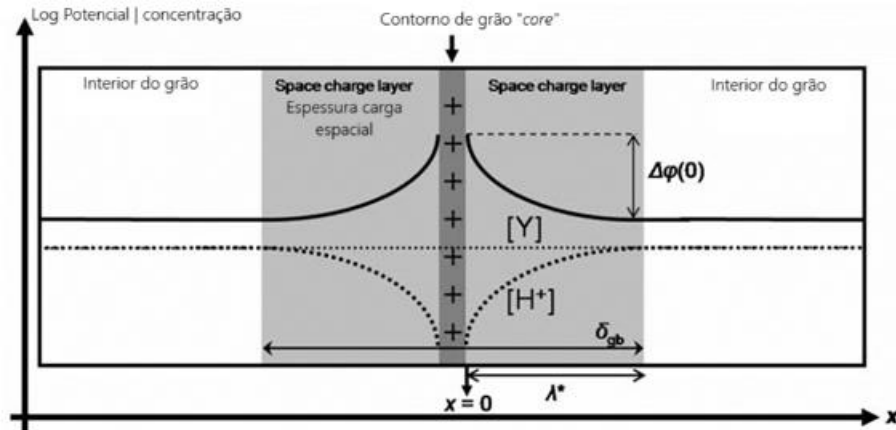
λ = comprimento Debye (*Debye length*);

e = carga elementar do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C);

K_B = constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K) e;

T = temperatura absoluta (K).

Figura 53 - Representação esquemática do efeito de carga espacial baseado no modelo de Mott-Schottky. A relação entre a espessura de contorno de grão e carga espacial também é representada.



Fonte: adaptado de KJØLSETH, C. *et al.* Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 5–7, p. 268–275, 2010 [137].

Nota: λ^* = região de carga espacial; $\Delta\varphi$ = altura da barreira potencial; δ_{gb} = espessura do contorno de grão.

Esses parâmetros são fundamentais para compreender o comportamento altamente resistivo dos contornos de grãos. Em geral, efeitos mais intensos de carga espacial resultam em maiores espessuras da região de depleção, maiores alturas da barreira potencial ($\Delta\varphi$) e, conseqüentemente, menores valores de condutividade elétrica nos contornos de grãos. Para uma análise completa, seria necessário separar as contribuições específicas da condutividade dos grãos e dos contornos de grãos associadas a cada tipo de portador (iônico, protônico e eletrônico).

No entanto, considerando que as contribuições associadas a cada tipo de portador não foram determinadas de maneira isolada, ou seja, que os valores de condutividade elétrica obtidos experimentalmente refletem a contribuição conjunta dessas espécies, optou-se por uma abordagem simplificada para avaliar o efeito da barreira de potencial. Sendo assim, foi utilizada a correlação entre a espessura da carga espacial e a espessura do contorno de grão, conforme expressado na Equação 19. De acordo com essa correlação, maiores espessuras de contorno de grão indicam, indiretamente, maiores espessuras da região de carga espacial, o que impacta negativamente a condutividade nos contornos de grãos [36,70,95,137,138].

$$\delta_{cg} \approx 2\lambda^* + \delta_{cg} \text{ "core"} \quad (19)$$

Onde:

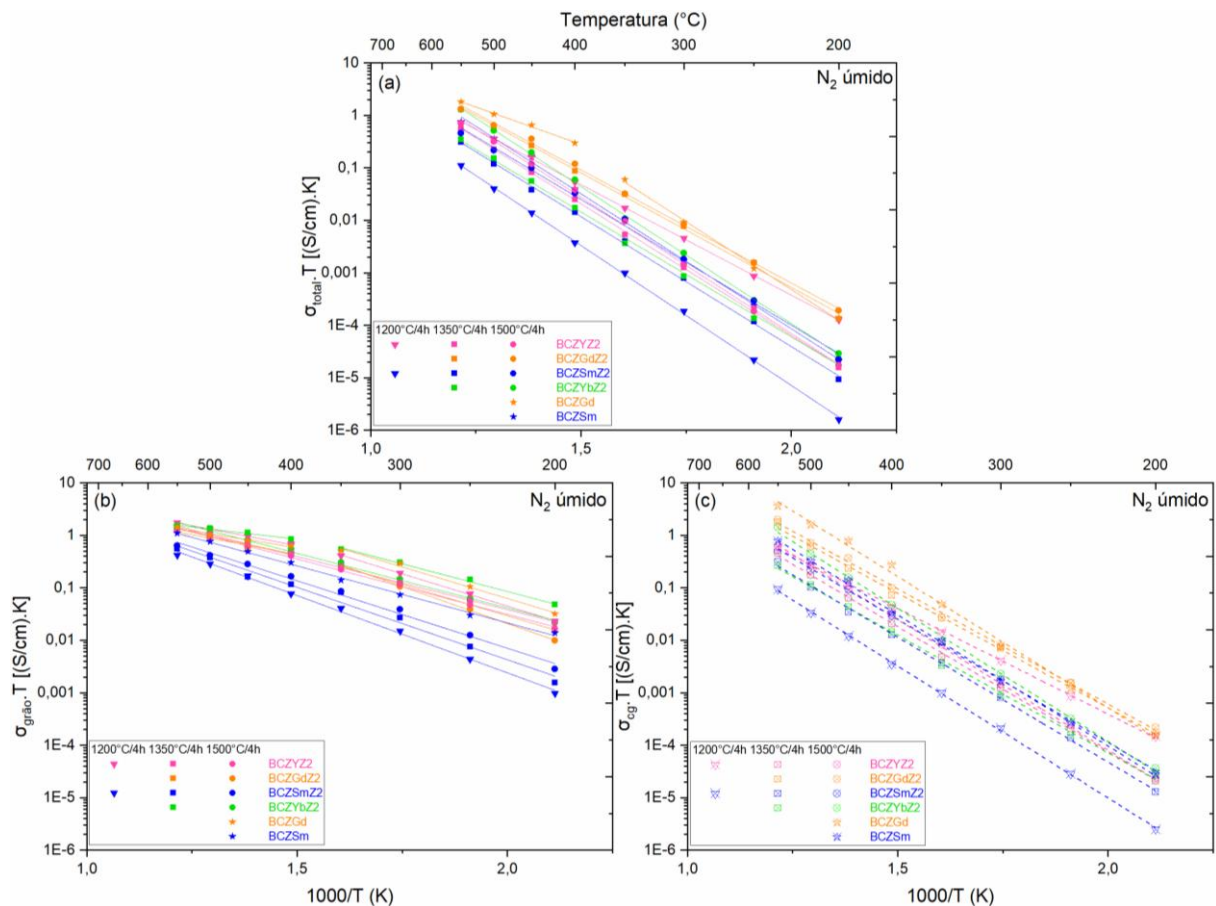
δ_{cg} = espessura de contorno de grão;

λ^* = região de carga espacial e;

δ_{cg} "core" = espessura do núcleo do contorno de grão;

Os valores de condutividade total, do grão e do contorno de grão, obtidos a partir da análise dos espectros de impedância em função da temperatura (200°C a 550°C), sob atmosfera úmida de nitrogênio, para as amostras sinterizadas convencionalmente, são apresentados na Figura 54. Complementando esses resultados, a Tabela 13 reúne os principais parâmetros obtidos para a resposta elétrica das amostras, incluindo os valores de espessura de contorno de grão e as energias de ativação associadas ao grão, contorno de grão e total das amostras.

Figura 54 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSR sinterizadas convencionalmente.



Fonte: a autora.

A Figura 54 (a) apresenta o comportamento da condutividade elétrica total das amostras sinterizadas convencionalmente, em função da temperatura, permitindo a análise individual do efeito de cada dopante na resposta elétrica total. Para a amostra

BCZYZ2, observa-se que, em altas temperaturas de medição (550°C), os valores de condutividade elétrica total são bastante semelhantes para as amostras sinterizadas a 1200 e 1500°C (0,88 mS/cm e 0,85 mS/cm, respectivamente). No entanto, à medida que a temperatura do ensaio diminui, a amostra sinterizada a 1200°C/4h destaca-se por apresentar melhor desempenho elétrico, enquanto os resultados das amostras sinterizadas a 1350 e 1500°C convergem entre si.

Tabela 13 - Valores do tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR, sinterizadas convencionalmente.

Sinterização Convencional		Tamanho de grão (μm)	σ_{total} 550°C (mS/cm)	δ_{cg} (nm)	Ea (eV)		
					grão	CG	total
1200°C	BCZYZ2	0,40 $\pm$ 0,15	0,88	-	0,32 ¹ 0,52 ²	0,86	0,84
	BCZSmZ2	0,40 $\pm$ 0,10	0,13	10,65	0,63	1,07	1,06
1350°C	BCZYZ2	0,94 $\pm$ 0,39	0,68	-	0,43	1,02	1,00
	BCZGdZ2	0,88 $\pm$ 0,19	1,58	2,69	0,37 ¹ 0,51 ²	0,93	0,87
	BCZSmZ2	0,75 $\pm$ 0,23	0,38	3,96	0,59	1,01	0,98
	BCZYbZ2	0,75 $\pm$ 0,17	0,42	-	0,20 ¹ 0,45 ²	0,95	0,95
1500°C	BCZYZ2	1,40 $\pm$ 0,09	0,85	5,85	0,45	1,06	1,03
	BCZGdZ2	1,40 $\pm$ 0,49	1,61	9,25	0,32 ¹ 0,62 ²	0,94	0,85
	BCZSmZ2	1,35 $\pm$ 0,43	0,55	3,10	0,55	1,00	0,95
	BCZYbZ2	1,50 $\pm$ 0,38	1,58	8,13	0,44	1,08	1,04
	BCZGd	0,50 $\pm$ 0,08	2,20	2,88	0,27 ¹ 0,57 ²	1,07	0,57 ¹ 1,02 ²
	BCZSm	0,73 $\pm$ 0,20	0,92	9,25	0,46	1,06	0,92

Fonte: a autora.

Nota: δ_{cg} = espessura de contorno de grão (algumas amostras não apresentaram a medida de capacitância de grão, impossibilitando o cálculo); Ea = energia de ativação; CG = contorno de grão.

¹ Energia de ativação na faixa de temperatura entre 550-400°C; ² Energia de ativação na faixa de temperatura entre 350-200°C.

Apesar da amostra BCZYZ2 sinterizada convencionalmente a 1200°C apresentar a maior porosidade aparente, 3,20% (Tabela 11) e a presença da fase BaZrO₃ (Figura 37), também demonstra as melhores respostas elétricas tanto para o grão, quanto para o contorno de grão (Figura 54 (b) e (c)). A condutividade do grão dessa amostra apresenta duas faixas distintas de energia de ativação (Tabela 13), 0,32 eV na faixa superior (550-400°C) e 0,52 eV na faixa inferior (350-200°C), ambas características da condutividade protônica. Esse comportamento pode ser atribuído a diminuição dos portadores protônicos em menores temperaturas. Notavelmente, o contorno de grão da amostra BCZYZ2 apresenta a menor energia de ativação dentre todas as amostras sinterizadas convencionalmente (0,84 eV), refletindo-se também

na energia de ativação total, visto que a condutividade do contorno de grão tem caráter dominante na condução na faixa de temperaturas avaliadas.

A análise microestrutural da amostra BCZYZ2 (Figura 48 e Figura 49), não evidenciou a presença de fases secundárias nas amostras sinterizadas convencionalmente a 1350 e 1500°C. No entanto, os difratogramas de raios X (Figura 38 e Figura 39) revelam picos associados a uma segunda fase perovskita de maior razão Ce/Zr, possivelmente distribuída nos grãos e/ou segregada nos contornos de grãos. Essa fase secundária pode comprometer a mobilidade dos portadores de carga, reduzindo as condutividades tanto do grão quanto dos contornos de grãos.

Além disso, mesmo com o aumento no tamanho médio de grão, que em princípio diminuiria a influência dos contornos de grãos, a maior resistividade desses contornos impede uma melhora significativa na condutividade total. A energia de ativação do contorno de grão, em torno de 1,00 eV, é típica da condução iônica, indicando a ausência ou baixo número de portadores protônicos atuantes nessa região. Assim, para o sistema dopado com Y, a melhor condição de sinterização convencional é 1200°C/4h, que, devido às características microestruturais favoráveis, apresenta a maior condutividade total (0,88 mS/cm a 550°C).

As amostras BCZSm e BCZSmZ2 sinterizadas convencionalmente a 1500°C exibem condutividade elétrica total comparável à da amostra BCZYZ2 sinterizada a 1200°C (Figura 54 (a)). Nas amostras dopadas com Sm e aditivadas com ZnO, verifica-se um comportamento progressivo da condutividade com o aumento da temperatura de sinterização, sendo a amostra BCZSmZ2 sinterizada convencionalmente a 1200°C aquela que apresenta os piores resultados elétricos. Tanto a condutividade do grão, Figura 54 (b), quanto a condutividade do contorno de grão, Figura 54 (c), seguem uma tendência crescente com o aumento da temperatura de sinterização, 1200°C < 1350°C < 1500°C.

Os difratogramas de raios X (Figura 37 a Figura 39) confirmam a formação da fase perovskita nas amostras BCZSmZ2 em todas as temperaturas de sinterização, mas também são observados picos referentes a fase perovskita secundária, a qual também é evidenciada nas micrografias da superfície de fratura (Figura 47 a Figura 49). Portanto, as variações observadas na condutividade do grão podem ser correlacionadas à porosidade aparente (2,30%, 0,60% e 0,20% para 1200°C, 1350°C e 1500°C, respectivamente), bem como a presença da segunda fase dispersa nos grãos. A Tabela 13 mostra que as energias de ativação do grão para o sistema

BCZSmZ2 variam entre 0,55 e 0,63 eV, valores mais elevados que os observados para os demais dopantes, mas ainda dentro da faixa atribuída à condução protônica.

As diferenças na condutividade dos contornos de grãos podem ser atribuídas às distintas espessuras de contorno de grão (Tabela 13), as quais afetam diretamente a resistividade dessa região. As amostras BCZSmZ2 sinterizadas convencionalmente em 1200°C, 1350°C e 1500°C apresentam valores de espessura de contorno de grão aproximados de 10,7, 4,0 e 3,1 nm, respectivamente. Como consequência, as energias de ativação dos contornos de grãos são superiores a 1,00 eV, caracterizando uma condução predominantemente iônica. Essa maior espessura de contorno de grão pode estar associada a segregação da fase perovskita secundária, do Zn^{2+} e/ou Sm^{3+} nos contornos, sendo a presença isolada do Sm^{3+} confirmada nos espectros Raman (Figura 42).

É importante destacar que a amostra BCZSm apresenta maior condutividade de grão do que aquelas dopadas com Sm e com uso do ZnO. Isso pode ser atribuído à ausência do uso do aditivo de sinterização, que, além de aumentar a espessura dos contornos, reduzindo a condutividade dos contornos de grãos, também pode prejudicar a condutividade no volume (grão). Essa interpretação é corroborada pela microestrutura (Figura 49 (g)), que mostra maior volume da fase secundária dispersa na amostra BCZSmZ2, e pela menor energia de ativação do grão da BCZSm (0,46 eV, Tabela 13). A condutividade total da amostra BCZSm supera a da BCZSmZ2 entre 550-450°C, contudo, em temperaturas mais baixas, ambas convergem para valores semelhantes, o que é explicado pelo menor tamanho médio de grão da BCZSm (0,73 μm) em comparação à BCZSmZ2 (1,35 μm). Como o volume total de contornos aumenta com a redução no tamanho de grão, essa diferença se reflete no comportamento da condutividade total em baixas temperaturas, dominada pela contribuição dos contornos.

A amostra BCZYbZ2 apresenta o melhor desempenho elétrico total para quando sinterizada a 1500°C, Figura 54 (a). Em temperaturas elevadas, sua condutividade total é superior as amostras dopadas com Y e Sm, incluindo a amostra BCZSm sem aditivo de sinterização. Em baixas temperaturas, os valores convergem com as amostras BCZSm e BCZSmZ2 sinterizadas convencionalmente a 1500°C, sendo inclusive inferiores à amostra BCZYZ2 sinterizada a 1200°C.

A resposta elétrica do grão da amostra BCZYbZ2 sinterizada a 1500°C destaca-se entre dopantes, principalmente em altas temperaturas, com uma energia de

ativação do grão de 0,44 eV (Tabela 13). A amostra BCZYbZ2 sinterizada a 1350°C, apresenta, ainda, a maior condutividade de grão dentre todas as analisadas. Esse comportamento pode ser associado à menor distorção de rede observada nos espectros Raman (Figura 42). As amostras dopadas com Yb, apresentam as menores distorções de rede associadas ao Ba (região de 100-200 cm^{-1}), sugerindo uma estrutura cristalina mais simétrica, tendo provavelmente uma estrutura romboédrica (*R-3c*). Essa característica estrutural favorece a mobilidade dos portadores de carga, aumentando a condutividade elétrica associada aos grãos. Além disso, os difratogramas de raios X (Figura 38 e Figura 39) e as imagens de MEV (Figura 49 (h)) não mostram evidências de fases secundárias nessa condição de sinterização, ao contrário do observado para 1500°C.

É relevante destacar que a energia de ativação do grão da amostra BCZYbZ2 sinterizada a 1350°C apresenta duas faixas distintas (Tabela 13), indicando a possível atuação de diferentes portadores em faixas de temperatura distintas. Na faixa entre 350-200°C, a energia de ativação é semelhante à da amostra sinterizada a 1500°C (0,45 eV), típica da condução por portadores protônicos. Já entre 550-400°C, observa-se um valor de energia de ativação reduzido que pode ser compatível com condução eletrônica. Como mencionado anteriormente, as perovskitas do sistema $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ apresentam uma condutividade mista e estudos [51,139–141] mostram que a presença de elétrons/buracos como portadores é mais comum em temperaturas superiores a 700°C e, principalmente, em atmosferas oxidantes, ou seja, com aumento da $p\text{O}_2$ e diminuição da $p\text{H}_2\text{O}$. Como as medidas foram realizadas em atmosfera úmida de nitrogênio, duas hipóteses podem ser levantadas: (1) a possibilidade de Yb assumir múltiplos estados de oxidação (Yb^{2+} ou Yb^{3+}), ou (2) a configuração eletrônica estável do Yb, o que reflete na doação e aceitação de elétrons (Figura 23). Além disso, a presença de partículas semelhantes àsquelas dos pós precursores, detectadas na sua microestrutura (Figura 48 (d), em destaque pelo círculo vermelho), podem estar influenciando os mecanismos de condução no grão.

O elevado desempenho da amostra BCZYbZ2 sinterizada convencionalmente a 1500°C é justificado pela alta condutividade dos contornos de grãos, Figura 54 (c), e pelo maior tamanho médio de grão (1,50 μm), resultando em menor volume relativo de contornos de grãos e, conseqüentemente, maior condutividade total.

Por fim, o principal destaque em termos de resposta elétrica na sinterização convencional é observado nas amostras dopadas com Gd (Figura 54). A amostra

BCZGd (sinterizada a 1500°C), sem o uso do aditivo de sinterização, apresenta a maior condutividade elétrica total entre todas as amostras estudadas, atingindo 2,20 mS/cm a 550°C. De forma semelhante ao observado para o Sm, a ausência do aditivo de sinterização resulta em uma condutividade superior elétrica à da amostra BCZGdZ2. Vale ressaltar que, embora as amostras dopadas com Gd sinterizadas com ZnO a 1350 e 1500°C apresentem condutividade menores do que a BCZGd pura, ainda assim superam todas as demais amostras com diferentes dopantes.

A amostra BCZGd também se destaca por apresentar um dos menores tamanhos de grãos (0,50 μm) entre todas as amostras (Tabela 13), mas, ainda assim, a maior condutividade elétrica total. Esse desempenho é diretamente relacionado à sua reduzida espessura de contorno de grão (2,88 nm), a qual favorece a condutividade associada contorno de grão, Figura 54 (c), compensando o tamanho de grão refinado. Além disso, esse efeito também pode estar relacionado com uma maior criação de portadores e defeitos associados ao uso do Gd como dopante.

Em contrapartida, a amostra BCZGdZ2 sinterizada a 1500°C exibe uma espessura de contorno de grão cerca de três vezes maior (9,25 nm), o que compromete sua condutividade do contorno de grão e sugere a possível segregação do Zn^{2+} nos contornos de grãos. A amostra BCZGdZ2 sinterizada a 1350°C apresenta a menor espessura de contorno entre todas as amostras (2,69 nm) e em sua micrografia é identificada a presença de uma pequena quantidade de segunda fase, (Figura 48 (b)), porém provavelmente localizada no interior dos grãos o que não afeta significativamente na espessura de contorno de grão. Independente da temperatura de sinterização (1350°C ou 1500°C), a condutividade total da amostra BCZGdZ2 se mantém em torno de 1,60 mS/cm, indicando um comportamento consistente nas duas condições e que para essa amostra não é necessário empregar uma temperatura mais elevada de sinterização (1500°C).

A amostra BCZGd também apresenta duas faixas distintas de energia de ativação, com valores iguais a 0,57 e 1,02 eV nas faixas de temperatura entre 550-400°C e 350-200°C, respectivamente. Isso indica que, em temperaturas mais elevadas, a condução é dominada por prótons, enquanto em temperaturas mais baixas prevalece a condução iônica por vacâncias de oxigênio. Comportamento semelhante é observado para a amostra BCZGdZ2, cujas energias de ativação do grão, são de aproximadamente 0,30 e 0,60 eV para as mesmas faixas de temperatura descritas (Tabela 13).

Os resultados apresentados na Figura 54 e Tabela 13 estão em concordância com os dados estruturais e microestruturais discutidos anteriormente. Nota-se ainda que o comportamento elétrico dos dopantes não segue diretamente a mesma tendência observada na formação de fase e densificação. Embora o Sm tenha se mostrado mais reativo na síntese e sinterização, favorecendo a formação da fase e densificação, apresenta os piores resultados em condutividade elétrica. Em maiores temperaturas, as condutividades elétricas totais seguem a ordem decrescente $BCZGd > BCZGdZ2 > BCZYbZ2$ e, em menores temperaturas $BCZGd > BCZGdZ2 > BCZYZ2$.

Essa tendência é coerente com os resultados apresentados por Lyagaeva *et al.* [52], que também observaram maior condutividade para perovskitas dopadas com Y e Gd, e desempenho inferior para aquelas dopadas com Sm. Os autores atribuíram essa diferença à influência do raio iônico do dopante, correlacionando a diminuição da condutividade elétrica total, de 10,2 para 0,3 mS/cm, ao aumento do raio iônico.

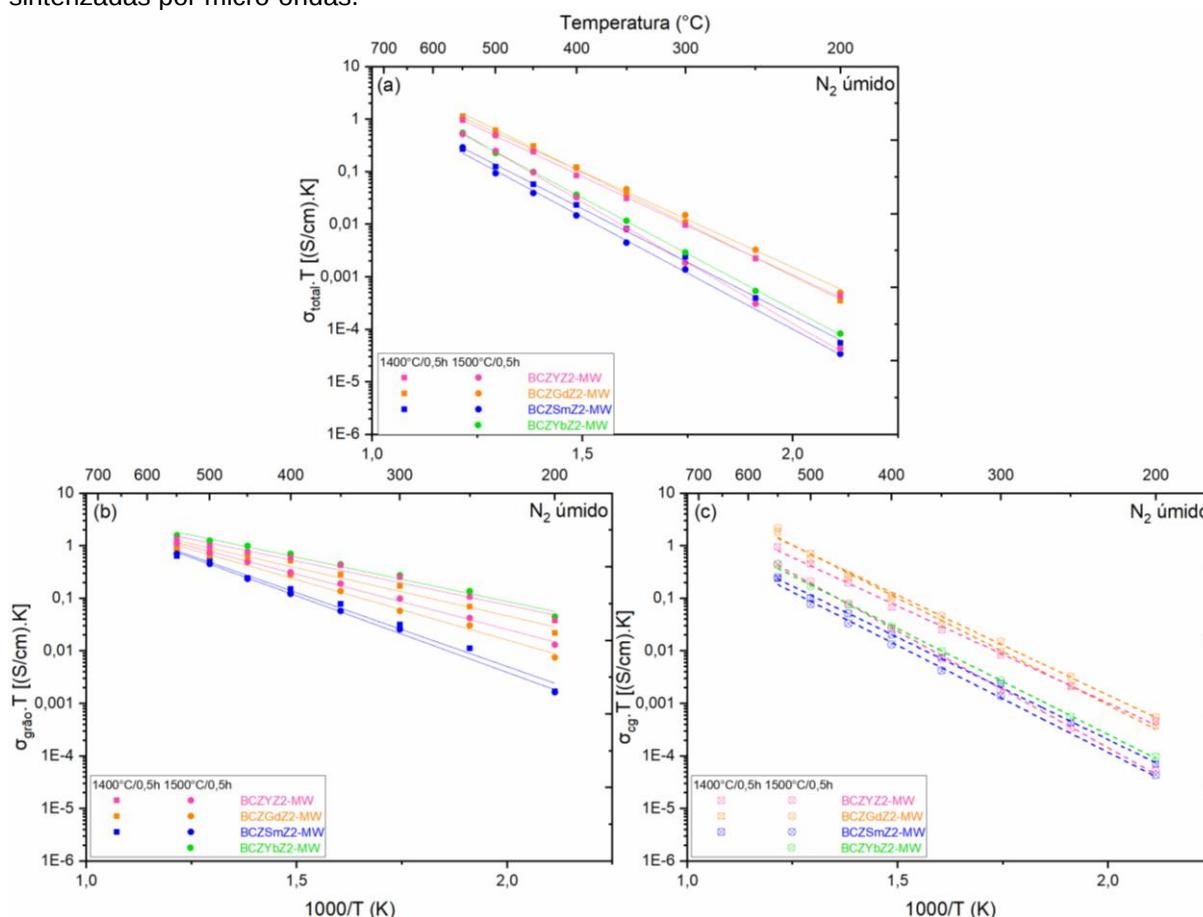
De modo semelhante, Shi *et al.* [54] investigaram a sinterabilidade e condutividade elétrica de perovskitas $BaCeO_3$ dopadas com Sm e Y. Embora os autores tenham demonstrado que o aumento do teor de Sm favorece a densificação e crescimento de grãos, constataram que, paralelamente, prejudica a condutividade de prótons. Os autores obtiveram condutividade elétrica total de 2,37 mS/cm a 600°C para a amostra codopada com Y e Sm, enquanto atingiram valores de aproximadamente 2,00 mS/cm nas amostras dopadas exclusivamente com Sm.

Adicionalmente, os autores compararam o seu resultado a outra pesquisa [142], na qual se verificou um valor de condutividade elétrica inferior para as amostras dopadas com Y (1,35 mS/cm - 600°C) em relação às aquelas dopadas com Gd (2,00 mS/cm - 600°C). Um comportamento semelhante foi observado por Yang *et al.* [143] que obtiveram valores otimizados de condutividade elétrica com a codopagem com Y e Gd da perovskita $BaCe_{0,6}Zr_{0,2}Y_{0,2-x}Gd_xO_{3-\delta}$.

Portanto, o desempenho elétrico das diferentes amostras está fortemente associado a fatores como as distorções estruturais, raio iônico, eletronegatividade dos dopantes, e consequentemente o efeito de aprisionamento de prótons. Esses aspectos serão discutidos em mais detalhes após os resultados elétricos das amostras obtidas nas sinterizações por micro-ondas.

A Figura 55 apresenta os valores de condutividade total, do grão e do contorno de grão em função da temperatura (200°C a 550°C), obtidos a partir dos espectros de impedância em atmosfera úmida de nitrogênio, para a sinterização por micro-ondas. A Tabela 14 complementa esses dados de resposta elétrica com os valores de espessura de contorno de grão e as energias de ativação associadas ao grão, contorno de grão e total das amostras.

Figura 55 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSR sinterizadas por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Observando a condutividade elétrica total das amostras sinterizadas por micro-ondas, Figura 55 (a), verifica-se uma escala decrescente semelhante à observada na sinterização convencional: $BCZGdZ2-MW > BCZYZ2-MW > BCZYbZ2-MW \gg BCZSmZ2-MW$.

Nota-se, ainda, a formação de dois grupos distintos na faixa de temperatura inferior (200°C): (1) com condutividade superior, composto pelas amostras BCZGdZ2-MW (ambas as temperaturas de sinterização) e BCZYZ2-MW sinterizado a

1400°C e; (2) com condutividade inferior, formado pelas amostras BCZSmZ2-MW (ambas as temperaturas de sinterização) e pelas amostras BCZYZ2-MW e BCZYbZ2-MW sinterizadas a 1500°C. Na temperatura superior de medição (550°C), as amostras BCZYZ2-MW e BCZYbZ2-MW sinterizadas a 1500°C apresentam condutividades elétricas totais em torno de 0,60 mS/cm, representando um comportamento intermediário entre os dois grupos (1,10 mS/cm e 0,30 mS/cm). Esses resultados sugerem que, nessas condições, os portadores de carga predominantes diferem entre as faixas de temperatura analisadas.

Tabela 14 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR, sinterizadas por micro-ondas.

Sinterização MW		Tamanho de grão (μm)	σ_{total} 550°C (mS/cm)	δ_{cg} (nm)	Ea (eV)		
					grão	CG	total
1400°C	BCZYZ2-MW	0,35±0,09	1,16	-	0,36	0,79	0,74
	BCZGdZ2-MW	0,40±0,09	1,37	2,81	0,39	0,87	0,78
	BCZSmZ2-MW	0,40±0,14	0,33	5,16	0,60	0,83	0,81
1500°C	BCZYZ2-MW	0,75±0,19	0,63	-	0,45	0,94	0,92
	BCZGdZ2-MW	0,75±0,24	1,25	2,72	0,49	0,81	0,72
	BCZSmZ2-MW	0,75±0,23	0,35	4,87	0,62	0,87	0,85
	BCZYbZ2-MW	0,75±0,18	0,67	-	0,36	0,86	0,97

Fonte: a autora.

Nota: δ_{cg} = espessura de contorno de grão (algumas amostras não apresentaram a medida de capacitância de grão, impossibilitando o cálculo); Ea = energia de ativação; CG = contorno de grão.

Esse comportamento também é verificado para a condutividade de contorno de grão, Figura 55 (c), o que reforça sua dominância na condutividade total, dado seu caráter mais resistivo. Os maiores valores de condutividade de contorno de grão foram observados para as amostras BCZGdZ2-MW sinterizados por micro-ondas a 1400°C e 1500°C. Como mostrado na Tabela 14, essas amostras apresentam uma espessura de contorno de grão entre 2,70 e 2,80 nm, praticamente a metade do valor observado para as amostras BCZSmZ2 sinterizadas nas mesmas condições (~5,00 nm). Essa diferença justifica a maior resistividade dos contornos de grãos nas amostras dopadas com Sm.

Tal como observado na sinterização convencional, as amostras dopadas com Sm e com aditivo de sinterização apresentam bandas (ν_{14}) atribuídas ao Sm^{3+} nos espectros Raman (Figura 43 e Figura 44), além de uma forte distorção da sub-rede aniônica (ν_{15}). Essa característica estrutural pode indicar a segregação de Sm^{3+} nos contornos de grãos, o que compromete a mobilidade dos portadores de carga nessa

região, aumentando a barreira energética a ser superada para que o ocorra a condução.

Adicionalmente, as amostras SSR sinterizadas por micro-ondas a 1500°C apresentam uma fase secundária, evidenciada nos DRX (Figura 41) e corroborada pela análise microestrutural (Figura 51). A presença dessa fase pode contribuir para a redução da mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente diminuir a condutividade elétrica das amostras BCZYZ2-MW, BCZYbZ2-MW e BCZSmZ2-MW sinterizadas nessa temperatura. No caso da amostra BCZSmZ2-MW sinterizada a 1500°C, observa-se uma condutividade de contorno de grão inferior àquela sinterizada a 1400°C, indicando um efeito cumulativo da segregação de Sm^{3+} e da presença da fase secundária nos contornos de grãos. Essa fase secundária parece não impactar negativamente a condutividade elétrica do contorno de grão do BCZGdZ2-MW, que apresenta espessura de contorno de grão reduzida (2,72 nm), menor energia de ativação (0,81 eV) e maior condutividade associada a essa região para a amostra sinterizada a 1500°C, em comparação com a sinterizada em 1400°C. Isso indica que, para o dopante Gd, a fase secundária perovskita com maior razão Ce/Zr se localiza preferencialmente no interior dos grãos e não nos contornos de grãos.

A condutividade elétrica do grão (Figura 55 (b)), por sua vez, não acompanha o mesmo comportamento da condutividade do contorno de grão e da condutividade total. Observa-se que, embora as amostras sinterizadas a 1400°C apresentem menor densificação (com exceção BCZSmZ2-MW - Tabela 12), elas exibem maior condutividade de grão para os três dopantes BCZYZ2-MW, BCZGdZ2-MW e BCZSmZ2-MW. A comparação com o BCZYbZ2-MW não é possível devido à baixa densificação (PA ~ 20%). Ainda, as energias de ativação do grão indicam melhor desempenho para as amostras sinterizadas a 1400°C, uma vez que os valores aumentam com a sinterização a 1500°C para todas as amostras mencionadas.

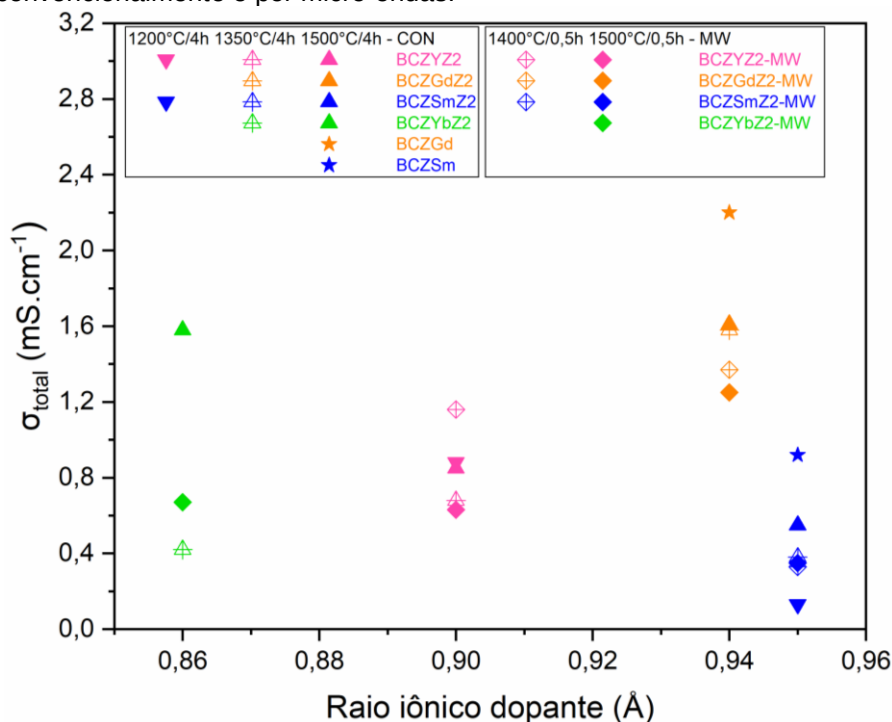
Assim como observado na sinterização convencional, a amostra dopada com Sm apresenta a maior energia de ativação de grão (0,60 eV), enquanto a amostra BCZYbZ2-MW exibe o melhor desempenho condutivo do grão na faixa de temperatura de medição. Esses resultados sugerem que a dopagem com Sm não é eficiente na geração de vacâncias de oxigênio, limitando a protonação e, conseqüentemente, a condução associada a esse portador. Esse comportamento pode estar associado a segregação do Sm^{3+} e a grande distorção da sub-rede aniônica causada pelo maior raio iônico do Sm^{3+} . Por outro lado, embora a formação de fase nas amostras dopadas

com Yb ocorra de forma mais lenta, essa dopagem parece favorecer a incorporação do Yb^{3+} na estrutura cristalina, com menor distorção e estabilidade de fase, além de promover uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio, conforme evidenciado pelos espectros Raman e fator de tolerância (t), Figura 44 e Tabela 9.

Analizando as energias de ativação do contorno de grão (Tabela 13 e Tabela 14), observa-se uma diferença expressiva entre os dois métodos de sinterização. A sinterização convencional apresenta valores de energia de ativação do contorno de grão próximas a 1,00 eV, enquanto na sinterização por micro-ondas apresenta valores em torno de 0,85 eV. Esses dados sugerem a ocorrência de condutividade mista (iônica/protônica) em ambos os métodos de sinterização, mas também indicam uma menor resistividade de contorno de grão associada a sinterização por micro-ondas.

Apesar das menores energias de ativação do contorno de grão obtidas com a sinterização por micro-ondas, esse método não resulta em condutividades elétricas totais superiores para a maioria dos dopantes, quando comparado com a sinterização convencional. A Figura 56 apresenta uma comparação direta da condutividade elétrica total a 550°C entre os diferentes dopantes, considerando ambos os métodos de sinterização.

Figura 56 - Comparação da condutividade elétrica total e raio iônico dos dopantes, das amostras SSR sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Na Figura 56 destaca-se um dos principais comportamentos da resposta elétrica, ou seja, que as amostras sem aditivo de sinterização, dopadas com Gd ou Sm, apresentam condutividade elétrica total superior em comparação às respectivas amostras com adição de ZnO. Esse resultado evidencia que, embora o aditivo de sinterização promova maior densificação e crescimento de grãos, ele compromete a condutividade elétrica das cerâmicas.

Ao comparar os métodos de sinterização, observa-se que o único dopante que resultou em condutividade elétrica total superior nas amostras sinterizadas por micro-ondas foi o Y, especialmente para a amostra sinterizada a 1400°C/0,5h. Esse resultado está em consonância com o apresentado por Xu *et al.* [85], que também reportaram condutividades mais elevadas para cerâmicas BCZY sinterizadas por micro-ondas a 1200°C/2h em comparação com aquelas sinterizadas convencionalmente em maiores condições. Os autores atribuíram esse desempenho aprimorado à maior homogeneidade composicional da fase perovskita e à menor volatilização do bário, devido as temperaturas reduzidas de processamento.

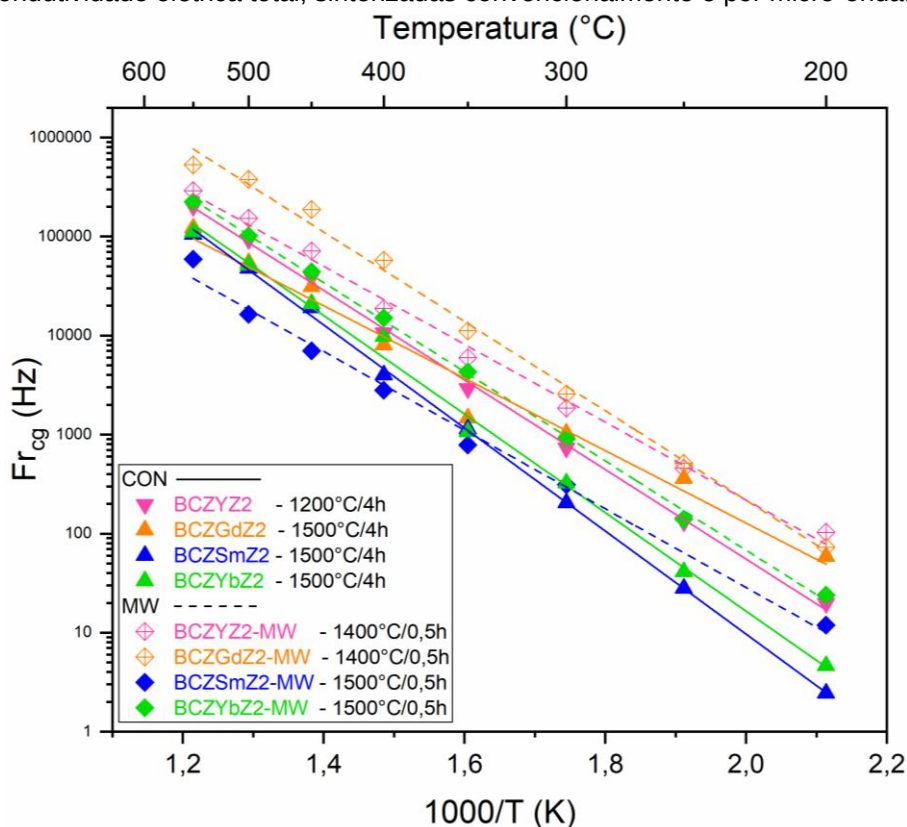
Para os demais dopantes, Gd, Sm e Yb, os melhores resultados de condutividade elétrica total foram obtidos nas amostras sinterizadas convencionalmente. As amostras dopadas com Sm, como já discutido, apresentam os piores valores de condutividade dentre os dopantes estudados, independentemente do método de sinterização. Já as amostras dopadas com Yb e com aditivo de sinterização, obtiveram sua melhor resposta elétrica na sinterização convencional a 1500°C, com desempenho comparável ao das amostras BCZGdZ2 processadas nos mesmos parâmetros. Ressalta-se que as amostras Gd exibem, de forma consistente, os maiores valores de condutividade elétrica total, independentemente do método de sinterização adotado.

Em termos microestruturais, os tamanhos médios de grão das amostras sinterizadas por micro-ondas (Tabela 14) são, aproximadamente metade dos observados nas amostras sinterizadas convencionalmente (Tabela 13). Essa diferença resulta em maior volume total de contornos de grãos, regiões naturalmente mais resistivas, o que tende a reduzir a condutividade total. No entanto, mesmo que as respostas elétricas das amostras sinterizadas por micro-ondas não supere, em geral, as sinterizadas convencionalmente, é importante destacar que em alguns casos os valores obtidos são comparáveis aos da sinterização convencional. Isso se deve ao fato de que os contornos de grãos das amostras sinterizadas por micro-ondas

apresentam características estruturais distintas e menos resistivas, conforme evidenciado pelas menores energias de ativação do contorno de grão.

Para melhor ilustrar as diferenças nos mecanismos de condução elétrica nos contornos de grãos, a Figura 57 apresenta os valores de frequência de relaxação dos contornos de grãos, considerando as amostras com maior condutividade elétrica total de cada dopante para ambos os métodos de sinterização. A frequência de relaxação é independente de fatores geométricos, como o tamanho e a espessura dos contornos de grãos, pois tais variáveis exercem efeitos opostos sobre a resistência e a capacitância do grão, conforme mostrado na Equação 16 [93,94].

Figura 57 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSR com ZnO, que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica total, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.



Fonte: a autora.

A Figura 57 evidencia diferenças marcantes na frequência de relaxação entre a sinterização convencional e a sinterização por micro-ondas. Com exceção do Sm, todos os dopantes apresentam maiores valores de frequência de relaxação na sinterização por micro-ondas, o que confirma que o comportamento da condutividade nos contornos de grãos difere entre os dois métodos de sinterização e não está associado a fatores geométricos como o tamanho do grão, uma vez que, como

discutido, as amostras sinterizadas por micro-ondas apresentam grãos significativamente menores.

Essa maior frequência de relaxação, observada na sinterização por micro-ondas, sugere que o mecanismo de condução nos contornos de grãos difere daquele observado na sinterização convencional. Alterações no comportamento intrínseco dos contornos de grãos refletem diretamente na frequência de relaxação dos contornos de grãos, reforçando a hipótese de um transporte mais eficiente nas amostras tratadas por micro-ondas.

Resultados semelhantes foram reportados por Gunnewiek *et al.* [144], que associaram o aumento da condutividade nos contornos de grãos à maior difusão promovida pelo aquecimento via irradiação por micro-ondas. De forma análoga, Zhong *et al.* [86] também observaram melhoria na condutividade elétrica atribuída à maior condutividade nos contornos de grãos, ainda que relacionada a um tamanho de grão maior (4 μm) em comparação à sinterização convencional, no caso de cerâmicas $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_3$. Em outro estudo [145], amostras da mesma composição utilizadas neste trabalho, mas dopadas com Y e com adição de NiO, apresentaram condutividade de contorno de grão inferior na sinterização convencional em relação à sinterização por micro-ondas, mesmo apresentando grãos de tamanhos maiores.

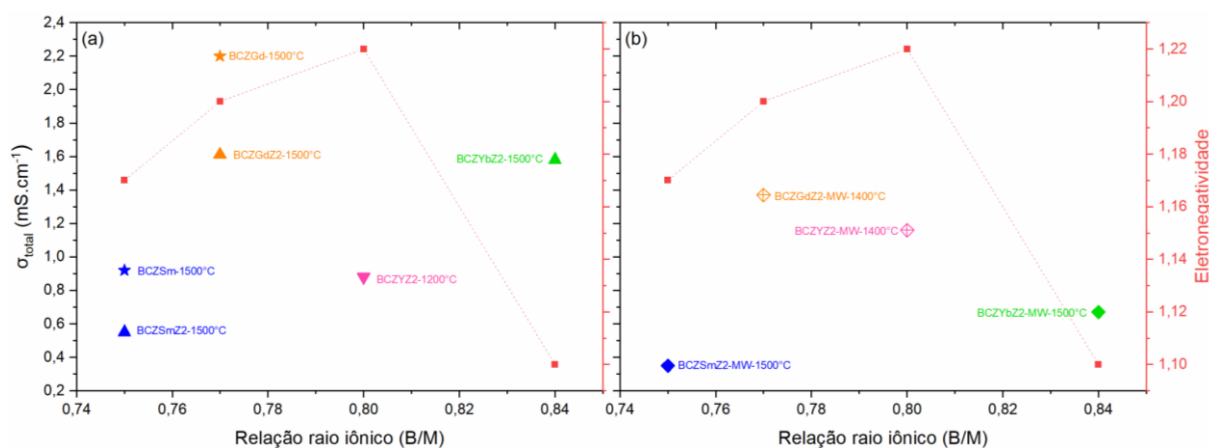
A principal limitação para a condução nos contornos de grãos em sistemas BCZ dopados está relacionada à formação de regiões de carga espacial (Figura 53) que geram um potencial eletrostático na vizinhança dos contornos. Essas regiões decorrem do aprisionamento e da segregação de defeitos, como os prótons ou vacâncias de oxigênio, nos núcleos dos contornos de grãos, o que eleva a energia de ativação e reduz a condutividade associada aos contornos de grãos [138,141,146,147].

Os resultados obtidos indicam que o aquecimento rápido e a maior difusão induzida pelo aquecimento por irradiação de micro-ondas, podem atenuar o efeito da segregação de defeitos no núcleo do contorno de grão, minimizando assim a altura da barreira de potencial. De acordo com o modelo de camada de carga espacial, a redução da barreira indica uma menor depleção de espécies condutoras na interface, contribuindo para uma condutividade superior nos contornos de grãos na sinterização por micro-ondas.

Como já discutido, a escolha do dopante exerce papel crucial na condução protônica das perovskitas, uma vez que a mobilidade dos prótons está diretamente

relacionada à interação dopante-próton e ao potencial aprisionamento de prótons (Figura 10). O aprisionamento de prótons, por sua vez, está associado ao raio iônico e à eletronegatividade do dopante incorporado na estrutura da perovskita. A Figura 58 apresenta uma comparação entre a relação dos raios iônicos do sítio B e dopantes (razão B/M) e as eletronegatividades dos dopantes empregados, para as amostras SSR com melhor resposta elétrica em cada método de sinterização, de modo a estabelecer uma correlação entre essas propriedades e os resultados elétricos observados.

Figura 58 - Comparação entre a relação de raios iônicos B/M, a eletronegatividade dos dopantes e os maiores valores de condutividade elétrica total das amostras SSR sinterizadas (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Nota: Relação de raio iônico ($B = Zr^{4+}$ - sítio B; $M =$ dopante - $Y^{3+}/Gd^{3+}/Sm^{3+}/Yb^{3+}$). Eixo Y secundário - valores de eletronegatividade de cada dopante conforme descrito na Tabela 6.

Diferenças no tamanho ou na eletronegatividade do dopante em relação ao cátion original do sítio B (Zr^{4+}), impactam diretamente a simetria estrutural da perovskita, elevam a energia de ativação e favorecem o aprisionamento dos prótons, dificultando sua mobilidade e, conseqüentemente a condução. Idealmente, dopantes com raio iônico semelhante ao cátion B e uma razão B/M próxima de 1 minimizam distorções estruturais, favorecendo tanto a mobilidade iônica quanto a sinterabilidade do material, o que permite maior densificação em temperaturas mais baixas e tempos reduzidos, além de aumentarem a condutividade elétrica.

Nesse contexto, espera-se um menor aprisionamento de prótons associado a incorporação do dopante Yb, que apresenta a maior razão B/M e a menor eletronegatividade entre os dopantes estudados. Sua maior simetria estrutural, é evidenciada no espectro Raman (Figura 44), que apresenta menores intensidades nas

bandas iniciais (até 200 cm^{-1}), sugerindo uma estrutura do tipo romboédrica ($R-3c$) com menores distorções de rede. De fato, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas, as amostras dopadas com Yb exibiram maior condutividade elétrica do grão, corroborando essa expectativa. No entanto, a condutividade total das amostras com Yb não foi a mais elevada, devido ao comportamento resistivo dos contornos de grãos, possivelmente relacionado à menor reatividade do dopante e a consequente sinterabilidade limitada, o que resulta em maior porosidade localizada nos contornos de grãos (Figura 45 e Figura 46).

Por outro lado, o dopante Sm apresentou o pior desempenho elétrico em ambos os métodos de sinterização. Sundell *et al.* [148] investigaram a incorporação de dopantes na perovskita BaZrO_3 dopada com 20% mol de elementos terras raras “Ln” ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Gd^{3+} , Dy^{3+} e Y^{3+}) por meio de simulações atômicas. Os autores demonstraram que o íon Sm^{3+} apresenta a maior energia de solução entre os dopantes avaliados, o que indica uma menor estabilidade termodinâmica para a sua incorporação na estrutura da perovskita.

Considerando as condições de estudo dessa tese, embora o Sm possa favorecer a formação da fase perovskita e promover a densificação do material, devido à sua alta reatividade, sua resposta elétrica é prejudicada devido ao seu maior raio iônico (menor razão B/M) aliado à sua eletronegatividade relativamente elevada e aos resultados dos espectros Raman. Como mencionado anteriormente, nesses resultados observa-se elevada distorção da sub-rede aniônica, presença de bandas referentes ao íon carbonato, CO_3^{2-} e baixas distorções associadas à presença de vacâncias de oxigênio (Figura 42, Figura 43 e Figura 44), que sugerem uma perda na efetividade da dopagem. A sua baixa estabilidade na dopagem pode resultar na segregação do Sm^{3+} , dificultando a mobilidade dos prótons e ocasionando a sua baixa condutividade elétrica.

Os dopantes Y e Gd, por sua vez, apresentam as maiores eletronegatividades entre os estudados, o que indicaria, a princípio, um comportamento elétrico menos favorável. As amostras dopadas com Y apresentaram baixa condutividade elétrica, associadas à sua alta eletronegatividade e à maior porosidade aparente, porém, as amostras dopadas com Gd exibiram os maiores valores de condutividade em ambos os métodos de sinterização. Esse desempenho superior pode ser atribuído à combinação entre sua alta reatividade, que promove elevada densificação e crescimento de grãos, e sua menor eletronegatividade em comparação ao Y, o que

reduz o aprisionamento de prótons. Esse efeito é ainda mais pronunciado na amostra sem aditivo de sinterização, BCZGd.

Adicionalmente, as amostras dopadas com Gd e Yb apresentam estruturas ligeiramente mais compactas (Figura 39 e Figura 41), o que pode favorecer a mobilidade dos prótons e contribuir para a maior condutividade observada. Em contraste, as amostras dopadas com Y apresentam um deslocamento do pico principal para menores ângulos, sugerindo uma estrutura com maior espaçamento interatômico, o que dificulta a mobilidade dos portadores de carga, resultando em menor condutividade elétrica, mesmo com uma razão B/M maior que a do Gd.

Esses resultados estão em consonância com a literatura [50–58], como discutido no Tópico 3.2.2, especialmente na Figura 11, que destaca os melhores desempenhos elétricos para os dopantes Gd e Y. Assim, torna-se evidente que a correlação entre reatividade química, formação da fase, sinterabilidade e aprisionamento de prótons, influenciada por propriedades como o raio iônico e eletronegatividade, é um fator-chave na escolha do dopante mais adequado para a obtenção de eletrólitos densos e com alta condutividade elétrica.

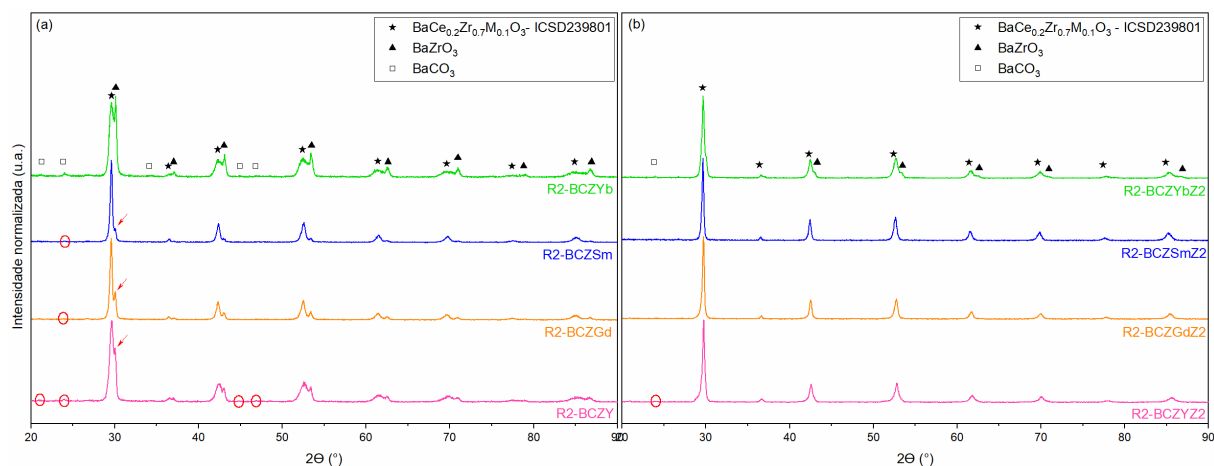
Além disso, uma estratégia atual e promissora é a codopagem, que visa explorar efeitos sinérgicos entre diferentes dopantes [54,56–58,149,150]. Por exemplo, He *et al.* [56] demonstraram que o dopante Sm favorece a formação de vacâncias de oxigênio, enquanto que o Y promove a reação de hidratação. Sendo que uma condutividade otimizada foi obtida com a codopagem da perovskita com Sm e Y. Os dados obtidos nesse trabalho oferecem uma base robusta para estudos futuros de codopagem, permitindo a seleção mais criteriosa de dopantes visando a otimização das propriedades microestruturais e elétricas dos eletrólitos cerâmicos baseados em perovskitas.

5.2.2 Sinterização Reativa - SSRS

5.2.2.1 Efeito das variáveis na formação da fase perovskita

Os difratogramas de raios X das amostras SSRS descritas na Tabela 5, sinterizadas convencionalmente, são apresentados nas Figura 59 a Figura 66. As fichas padrão utilizadas para a identificação das fases BaZrO₃ e BaCO₃ foram as mesmas citadas no Tópico 5.1.

Figura 59 - Difrátogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1350°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: a autora.

A Figura 59 apresenta as fases formadas após a sinterização reativa convencional a 1350°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, das amostras da mistura de 2h. Observa-se que, mesmo nessa temperatura mais baixa, ocorreu a formação da fase perovskita desejada (BCZM), embora ainda sejam identificadas fases intermediárias e a fase do precursor BaCO_3 . Nas amostras sem o aditivo de sinterização (Figura 59 (a)), notam-se vários picos referentes ao BaCO_3 nas amostras dopadas com Y e Yb (destacados por círculos vermelhos), enquanto as amostras dopadas com Gd e Sm, apresentam apenas um pico em ~24°. Com a adição de ZnO (Figura 59 (b)), observa-se que nas amostras R2-BCZGdZ2 e R2-BCZSmZ2 ocorreu a completa eliminação do precursor BaCO_3 . Em contrapartida, as amostras R2-BCZYZ2 e R2-BCZYbZ2 ainda exibem o pico principal da fase BaCO_3 (~24°), indicando uma menor eficácia do aditivo de sinterização no auxílio a formação da fase perovskita final nessas amostras.

Adicionalmente, a presença da fase intermediária BaZrO_3 é notada em todas as amostras sem o aditivo de sinterização. A amostra R2-BCZSmZ2 apresenta a menor intensidade dos picos associados a essa fase, enquanto a amostra R2-BCZYbZ2 exibe picos de BaZrO_3 com intensidade até superiores aos da fase de interesse em ~29°. Nas amostras com adição do ZnO, a fase BaZrO_3 é identificada apenas na amostra R2-BCZYbZ2, sendo completamente eliminada nas demais amostras dopadas com Y, Gd e Sm.

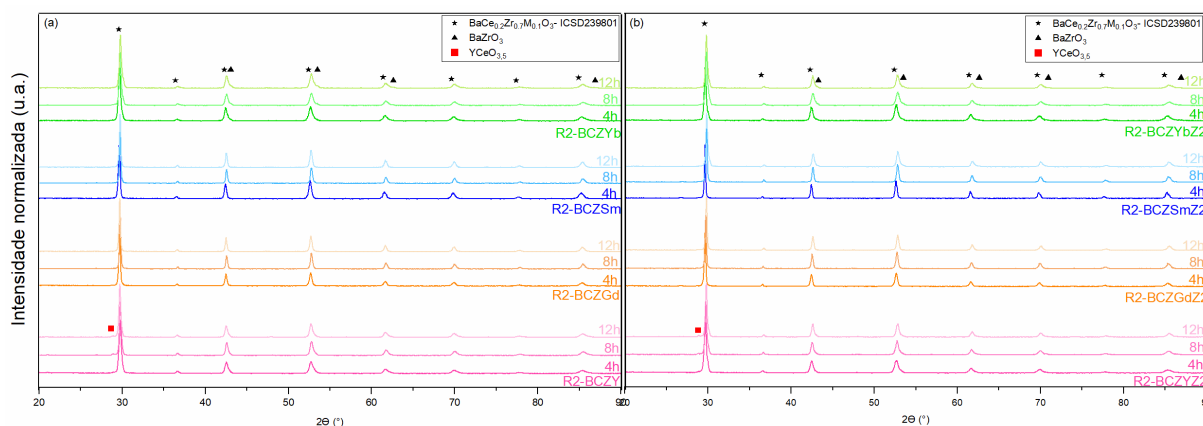
Esses resultados corroboram as observações anteriores para as amostras SSR sinterizadas convencionalmente a 1200°C (Figura 37), evidenciando que as amostras

dopadas com Sm e Gd favoreceram a formação da fase perovskita em comparação com aquelas dopadas com Y e, principalmente, Yb. Esse comportamento reforça que a influência da reatividade dos dopantes na formação da fase perovskita desejada, discutida anteriormente, se mantém a mesma para as duas rotas analisadas, SSR e SSRS.

Destaca-se, ainda, que as amostras dopadas com Gd e Sm, e com o uso do aditivo de sinterização (R2-BCZGdZ2 e R2-BCZSmZ2), alcançaram a formação completa da fase perovskita desejada já na temperatura de sinterização mais baixa, 1350°C, mesmo sem a necessidade das duas etapas de calcinação (1250°C/2h) empregadas nas amostras SSR, sinterizadas a 1200°C.

A Figura 60, por sua vez, apresenta os difratogramas de raios X dessas mesmas amostras, mas sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com diferentes patamares de tempo sinterização, a fim de comparar a influência do tempo na formação da fase de interesse.

Figura 60 - Difratogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar de 4, 8 e 12h.



Fonte: a autora.

Com o aumento da temperatura de sinterização, observa-se que o precursor BaCO_3 não é detectado em nenhuma amostra. Além disso, não são evidenciadas diferenças significativas entre as amostras sem (Figura 60 (a)) e com o uso do aditivo de sinterização (Figura 60 (b)), sugerindo que, no caso da sinterização reativa, a adição do aditivo não exerce um impacto expressivo na formação de fases na sinterização a 1500°C.

Nas amostras dopadas com Yb, ainda se nota a presença da fase BaZrO_3 . Embora os picos referentes a essa fase sejam quase imperceptíveis, eles ainda são identificados tanto na amostra R2-BCZYb quanto na R2-BCZYbZ2, mesmo após 12 horas de patamar de sinterização, reforçando a baixa reatividade do Yb e a dificuldade na formação completa da fase perovskita desejada.

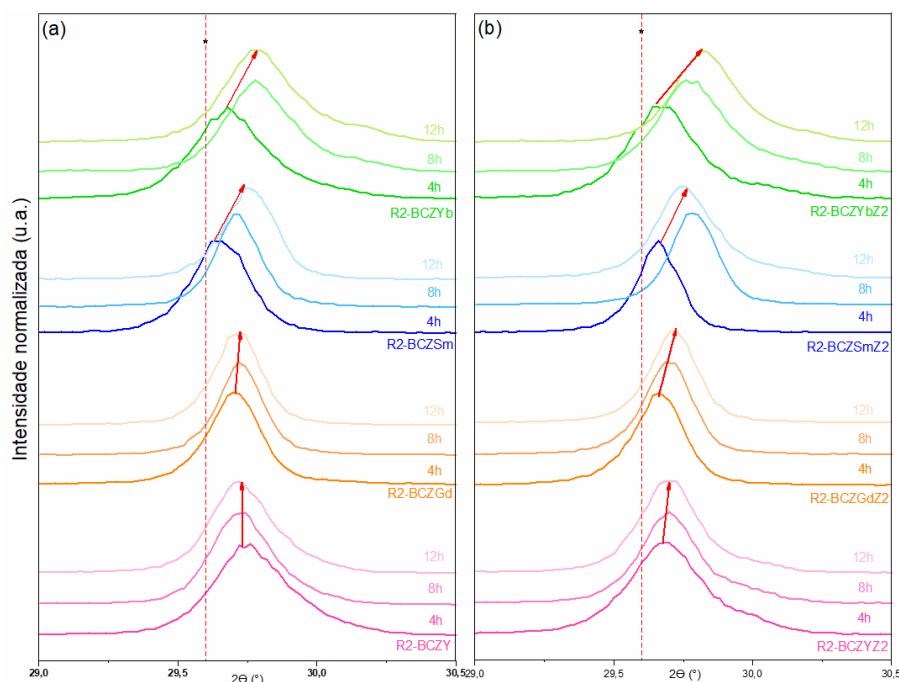
Uma fase secundária envolvendo o dopante (Y) e o Ce também é evidenciada nas amostras dopadas com Y. O pico referente a essa fase secundária, $\text{YCeO}_{3,5}$ (ICSD 28812), torna-se mais intenso com o aumento do tempo de sinterização. Do ponto de vista da resposta elétrica, a presença dessa segunda fase é prejudicial à condução iônica/protônica, caracterizando-se como um impacto negativo exclusivo da rota SSRS, visto que tal fase ($\text{YCeO}_{3,5}$) não foi observada na rota SSR sinterizada a 1500°C (Figura 39).

Por outro lado, a fase perovskita de maior razão Ce/Zr ($\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), que foi evidenciada nas amostras com ZnO da rota SSR, não é formada para a rota SSRS na sinterização convencional a 1500°C , na qual são verificados apenas picos simples, sem duplicações, da fase perovskita desejada.

Nesta temperatura de sinterização, pode-se afirmar que as amostras dopadas com Gd e Sm apresentam o melhor desempenho em termos de formação completa da fase perovskita, sem a presença de fases secundárias. Para aprofundar a análise da influência do tempo de patamar na formação da fase perovskita, a Figura 61 apresenta um destaque do pico principal, localizado em aproximadamente $29,5^\circ$, para amostras das misturas de 2h e sinterizadas convencionalmente a 1500°C .

Na Figura 61, são verificadas pequenas variações no posicionamento do pico principal da fase perovskita ($\sim 29,5^\circ$). Considerando apenas as amostras sinterizadas com um patamar de 4h, observa-se que a posição do pico principal, tanto para as amostras com quanto sem o uso do ZnO, é semelhante entre as amostras dopadas com Y, Gd e Yb. Entretanto, para a amostra dopada com Sm, sem a utilização do aditivo de sinterização (Figura 61 (a)), nota-se um pequeno desvio do pico para menores ângulos em relação aos demais dopantes. Esse comportamento é coerente, uma vez que o Sm possui o maior raio iônico (Tabela 6), o que influencia no aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina, resultando em um maior espaçamento interatômico e, conseqüentemente, um deslocamento do pico para menores ângulos.

Figura 61 - Destaque para o pico principal dos difratogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempos de patamar de 4, 8 e 12h.



Fonte: a autora.

De modo geral, para todas as amostras, independente do dopante utilizado, o pico principal encontra-se levemente deslocado para maiores ângulos em comparação com o pico padrão da ficha ICSD 239801 da fase cúbica ($Pm-3m$) $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, sugerindo uma estrutura com espaçamento interatômico ligeiramente reduzido.

Contudo, com o aumento do tempo do patamar de sinterização, mudanças mais significativas no posicionamento do pico principal são observadas, principalmente nas amostras dopadas com Sm e Yb. As amostras R2-BCZY e R2-BCZYZ2 não apresentam variações no pico principal, permanecendo praticamente inalteradas, em destaque pela seta vermelha na Figura 61. De maneira similar, a amostra R2-BCZGd também mantém o pico principal constante, entretanto, na amostra R2-BCZGdZ2, com o uso do ZnO, um leve deslocamento para maiores ângulos é verificado para os tempos de patamar de sinterização de 8 e 12h.

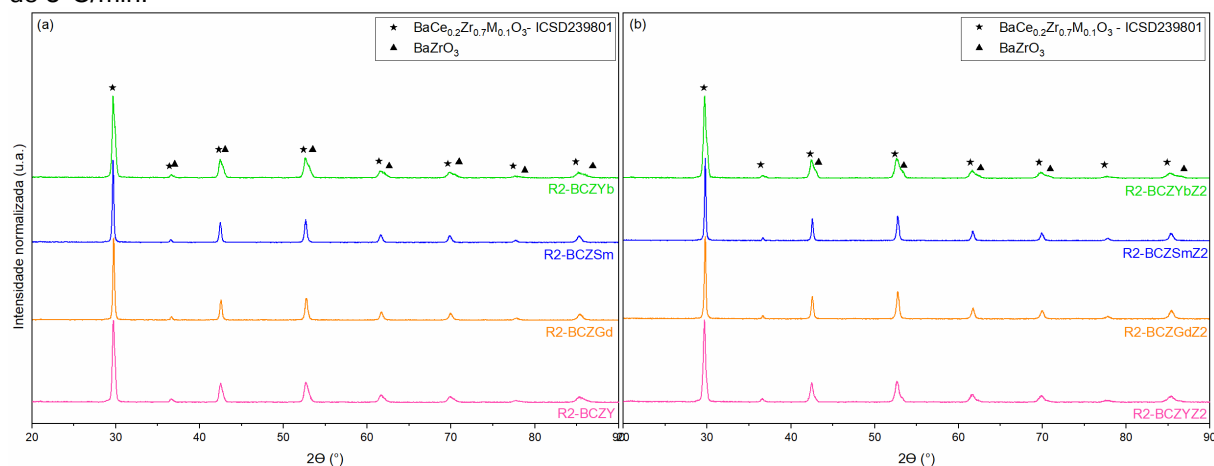
Nas amostras dopadas com Sm e Yb, um deslocamento mais acentuado para maiores ângulos é observado à medida que o tempo de sinterização aumenta, tanto nas amostras puras quanto nas amostras com ZnO. Esse comportamento sugere uma estrutura mais compacta, o que pode ser atribuído a dois possíveis fatores: (1) uma melhor acomodação do dopante na estrutura da perovskita, promovida devido ao

aumento do tempo de sinterização, permitindo que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado e resultando na redução de distorções estruturais; ou (2) a expulsão do elemento dopante da estrutura cristalina, indicando uma perda na efetividade da dopagem e segregação do dopante, o que pode ser prejudicial para a condução elétrica.

A Figura 62 apresenta os difratogramas de raios X das mesmas amostras avaliadas até o momento, também sinterizadas a 1500°C, porém com uma taxa de aquecimento menor, igual a 5°C/min. Essa condição foi empregada com o objetivo de favorecer a formação da fase perovskita sem a presença de fases secundárias.

A principal diferença observada nas amostras sinterizadas com uma taxa de aquecimento mais lenta é a ausência da fase secundária $\text{YCeO}_{3,5}$ nas amostras dopadas com Y. No entanto, nessas amostras ainda se observam picos mais largos, o que pode indicar a presença residual de BaZrO_3 e a formação incompleta da fase desejada.

Figura 62 - Difratogramas de raios X das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) sem aditivo de sinterização e (b) com ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.



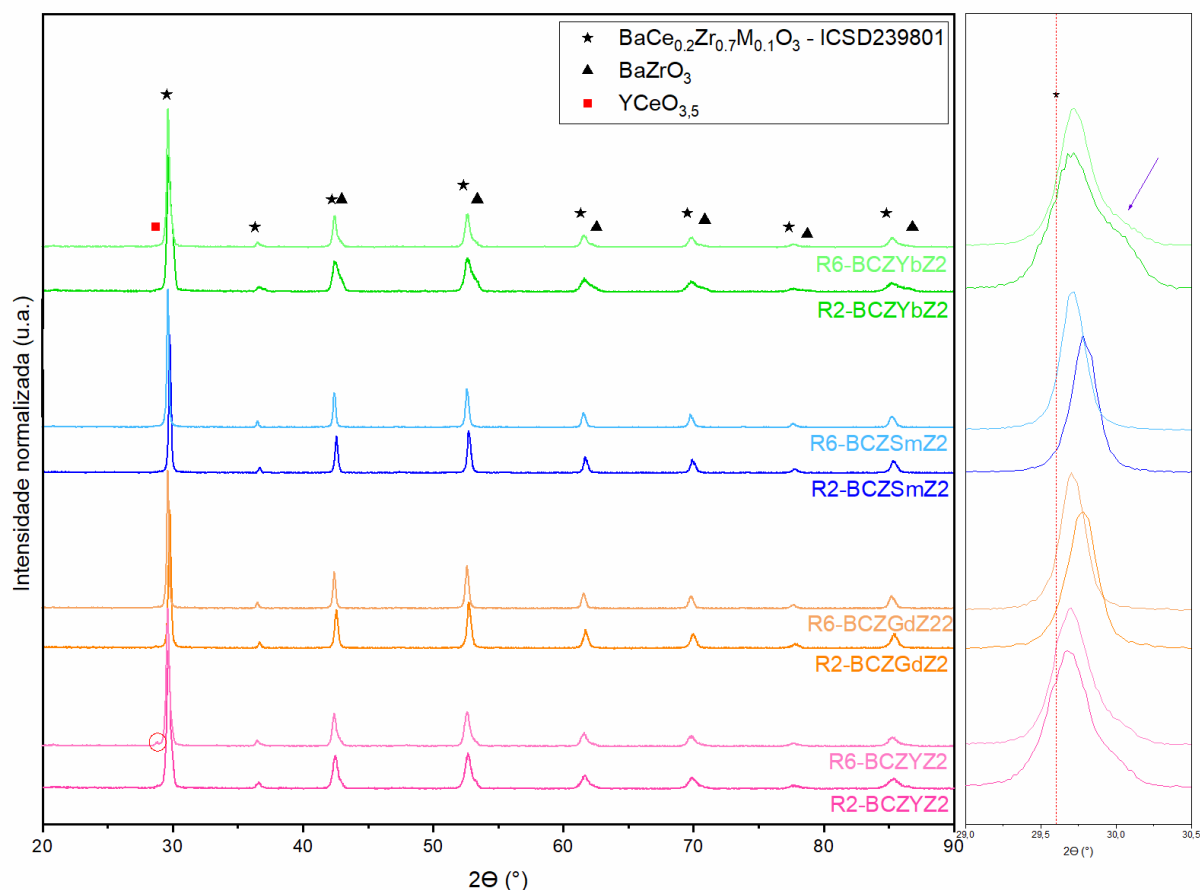
Fonte: a autora.

As amostras dopadas com Gd e Sm, apresentam formação completa da fase tanto nas amostras sem (Figura 62 (a)) quanto com o uso do ZnO (Figura 62 (b)). Já nas amostras dopadas com Yb, assim como observado na taxa de aquecimento mais rápida (10°C/min), continuam sendo identificados picos característicos da fase BaZrO_3 . Esse comportamento evidencia que a baixa reatividade do Yb e dificuldade na formação completa da fase desejada também persistem mesmo sob uma menor taxa de aquecimento (5°C/min). Portanto, no contexto da sinterização reativa

convencional, nem o aumento da temperatura de sinterização de 1350°C para 1500°C, nem o prolongamento do patamar de sinterização de 4 para 8 ou 12h, tampouco a redução da taxa de sinterização de 10 para 5°C/min, foram suficientes para promover a formação completa da fase desejada nas amostras R2-BCZYb e R2-BCZYbZ2.

Com o objetivo de favorecer a formação da fase perovskita e investigar o efeito do tempo de mistura na estrutura e microestrutura das amostras da rota SSRS, as Figura 63 e Figura 64 apresentam os difratogramas de raios X das amostras com ZnO misturadas por 2, 6 e 12h (Tabela 5) e sinterizadas a 1500°C, utilizando as taxas de aquecimento mais lenta (5°C/min) e mais rápida (10°C/min), respectivamente.

Figura 63 - Difratogramas de raios X das amostras das misturas de 2 e 6h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



Fonte: a autora.

Na Figura 63, observa-se que, para as amostras SSRS dopadas com Gd e Sm, não há mudanças significativas na formação da fase perovskita de interesse entre as misturas de 2 e 6h, ambas sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com a taxa de

aquecimento lenta. A única pequena variação identificada é um deslocamento do pico principal para menores ângulos, que pode ser visualizado no destaque à direita da Figura 63. Esse comportamento pode ser associado a uma maior incorporação dos elementos Gd e Sm na estrutura cristalina nas amostras R6-BCZGdZ2 e R6-BCZSmZ2, considerando que esses dopantes possuem maiores raios iônicos do que o Zr^{4+} , o que contribui para o aumento do espaçamento interatômico.

Nas amostras dopadas com Y, R2-BCZYZ2 e R6-BCZYZ2, o aumento no tempo de mistura para 6h favoreceu a formação da fase secundária $YCeO_{3,5}$ (destacada pelo círculo vermelho na Figura 63). Ambas as amostras apresentam picos mais largos correspondentes à fase perovskita de interesse, independentemente do tempo de mistura, e não se observa deslocamento significativo na posição do pico principal, em destaque ao lado direito da Figura 63.

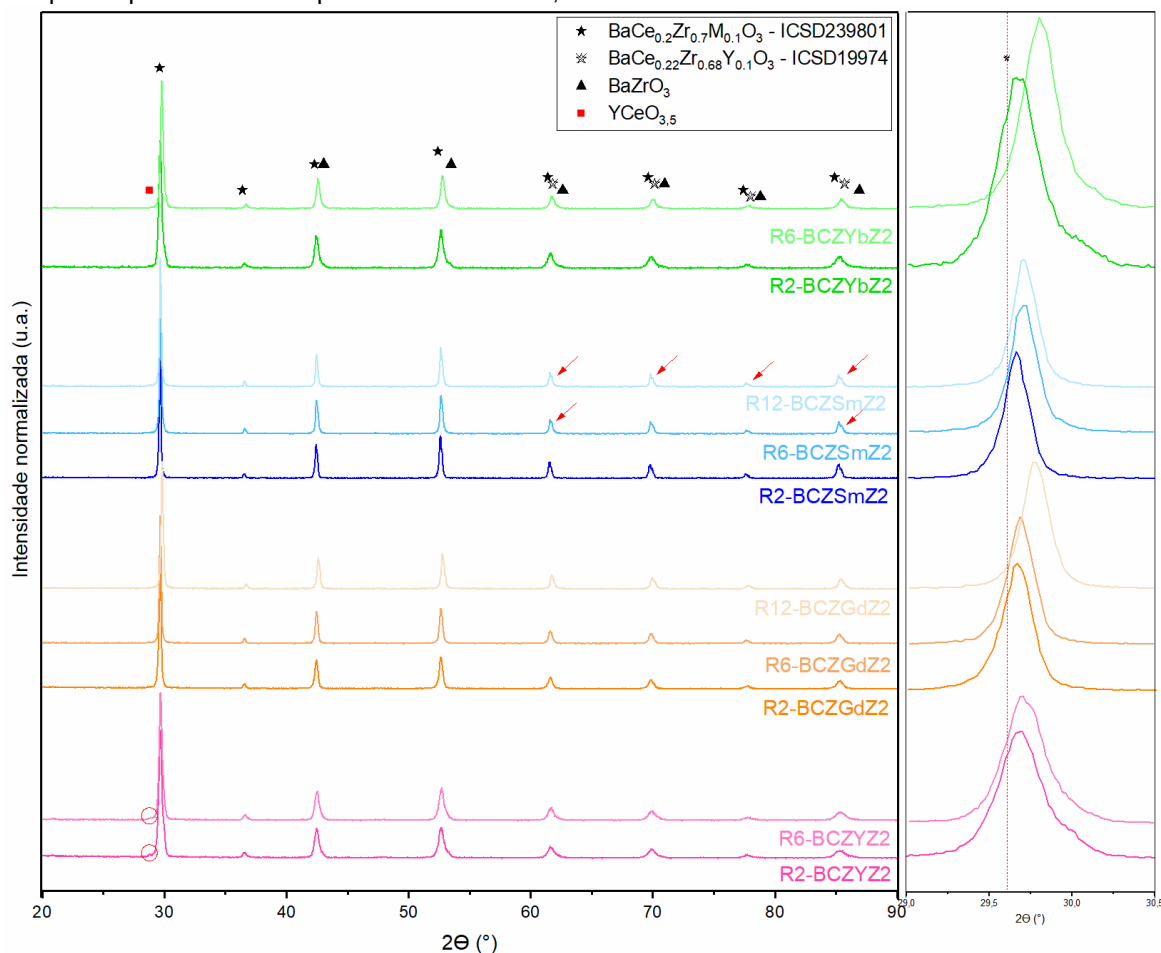
No caso do dopante Yb, como já mencionado anteriormente, a amostra preparada com menor tempo de mistura (2h), R2-BCZYbZ2, apresenta picos referentes à fase $BaZrO_3$, enquanto tais picos não são identificados na amostra com maior tempo de mistura, R6-BCZYbZ2, destacado pela seta roxa próxima ao pico principal $\sim 29^\circ$ (Figura 63). Assim, o aumento do tempo de mistura de 2 para 6h foi decisivo para a formação completa da fase na amostra dopada com Yb, que até então não havia alcançado sucesso nesse aspecto. Adicionalmente, não se observam diferenças na posição do pico principal entre as amostras R2-BCZYbZ2 e R6-BCZYbZ2.

O aumento no tempo de mistura promove uma maior homogeneidade entre os pós precursores e pode diminuir o tamanho das partículas desses pós, aumentando a área específica, resultando em maior reatividade durante a sinterização. Dessa forma, no caso da sinterização a 1500°C , utilizando a taxa de aquecimento menor, o prolongamento do tempo de mistura para 6h mostrou-se benéfico para as amostras dopadas com Yb, enquanto, para aquela dopadas com Y, foi prejudicial, favorecendo a formação de uma fase secundária indesejada $YCeO_{3,5}$.

Esse comportamento observado para os dopantes Y e Yb também é verificado nas amostras sinterizadas a 1500°C com a maior taxa de aquecimento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), conforme mostrado na Figura 64. A única diferença é que, para a amostra dopada com Yb e com maior tempo de mistura (R6-BCZYbZ2), nota-se um deslocamento do pico principal em relação à amostra R2-BCZYbZ2, sugerindo possíveis alterações no

parâmetro de rede e uma estrutura mais compacta, assim como discutido para a Figura 61.

Figura 64 - Difratogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



Fonte: a autora.

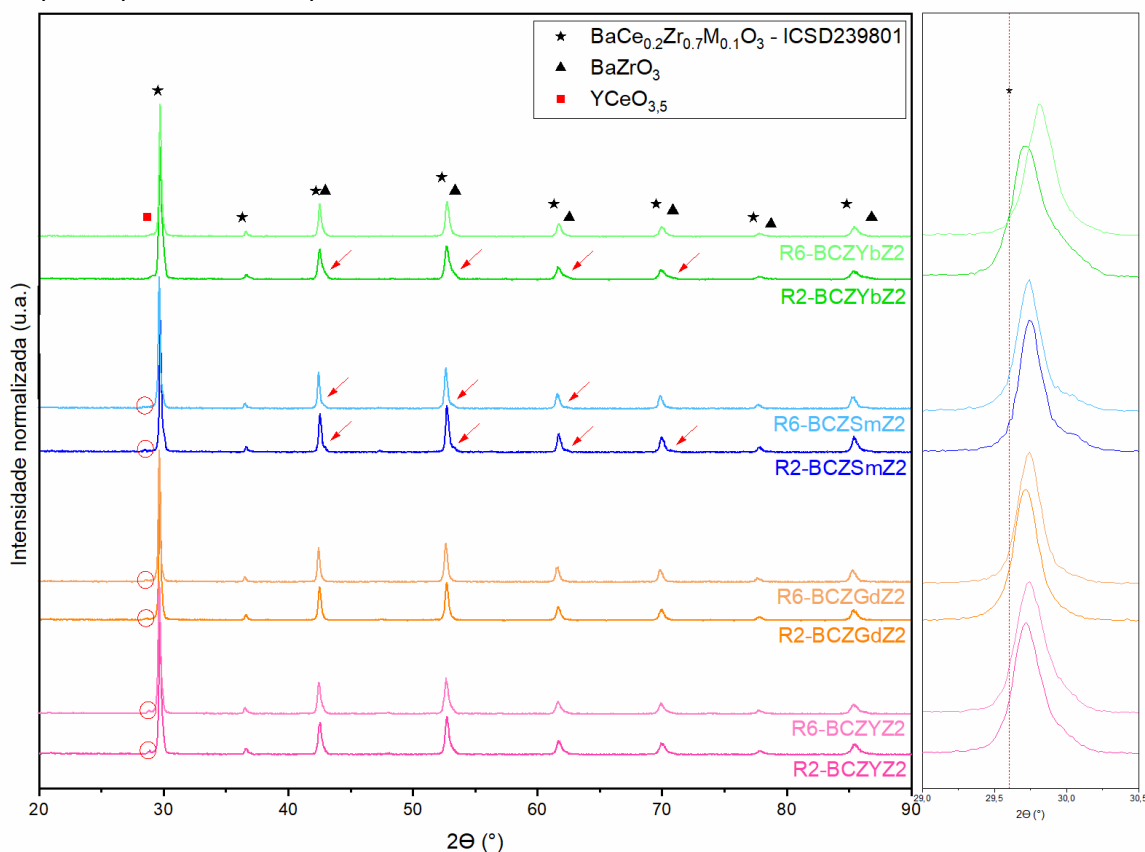
Adicionalmente, a Figura 64 inclui as amostras preparadas com mistura de 12h, utilizando Gd e Sm como dopantes. Para as amostras dopadas com Gd, a análise permanece a mesma discutida para a Figura 63, onde há a formação completa da fase perovskita desejada, sem identificação de fases secundárias. No entanto, neste caso, observa-se que o aumento do tempo de mistura para 12h provoca um deslocamento do pico principal para maiores ângulos, sugerindo que, conforme já discutido anteriormente para os maiores tempos de patamar de sinterização, uma estrutura com menores parâmetros de rede. Considerando esses resultados (Figura 63 e Figura 64), as amostras dopadas com Gd podem ser classificadas como as mais estáveis a 1500°C, apresentando estruturas cristalinas muito semelhantes,

independentemente da taxa de aquecimento utilizada ou do tempo de mistura empregado.

Por outro lado, as amostras dopadas com Sm apresentam diferenças significativas. São verificados picos duplicados, destacados por setas vermelhas na Figura 64, que correspondem à formação da fase perovskita com maior razão Ce/Zr. Essa fase secundária já havia sido observada anteriormente nas amostras SSR sinterizadas convencionalmente, a 1500°C (Figura 39), e volta a ser identificada nas amostras SSRS dopadas com Sm, preparadas com tempos de mistura mais longos (6 e 12h). Portanto, para o dopante Sm, o aumento do tempo de mistura, aliado à maior taxa de aquecimento, não é benéfico do ponto de vista de formação da fase perovskita de interesse.

Com o intuito de explorar ainda mais o efeito do aumento da temperatura de sinterização, as Figura 65 e Figura 66 apresentam os difratogramas de raios X das amostras SSRS com o aditivo de sinterização, ZnO, sinterizadas convencionalmente a 1600°C, com taxa de aquecimento lenta e rápida, respectivamente.

Figura 65 - Difratogramas de raios X das amostras das misturas de 2 e 6h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1600°C/4h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



Fonte: a autora.

O aumento da temperatura de sinterização de 1500°C para 1600°C, utilizando uma taxa de aquecimento lenta (5°C/min), promoveu alterações nas fases formadas para as amostras com diferentes dopantes. A fase secundária $\text{M CeO}_{3,5}$, entre o elemento dopante (M) e o Ce (destacada pelo círculo vermelho na Figura 65), até então identificada apenas nas amostras dopadas com Y, passou a ser verificada nas amostras dopadas com Gd e Sm, independentemente do tempo de mistura (2 e 6h).

Além disso as amostras dopadas com Yb (R2-BCZYbZ2) e Sm (R2-BCZSmZ2 e R6-BCZSmZ2) apresentam picos correspondentes à fase BaZrO_3 (destacados por setas vermelhas na Figura 65). Esse comportamento é contrário ao esperado, pois, com o aumento da temperatura de sinterização para 1600°C, esperava-se uma maior difusão, devido à maior energia térmica disponível, o que deveria favorecer a formação completa da fase perovskita de interesse. Para a amostra dopada com Yb, assim como observado para a temperatura de 1500°C, o aumento do tempo de mistura para 6h foi benéfico e promoveu a formação completa da fase perovskita desejada.

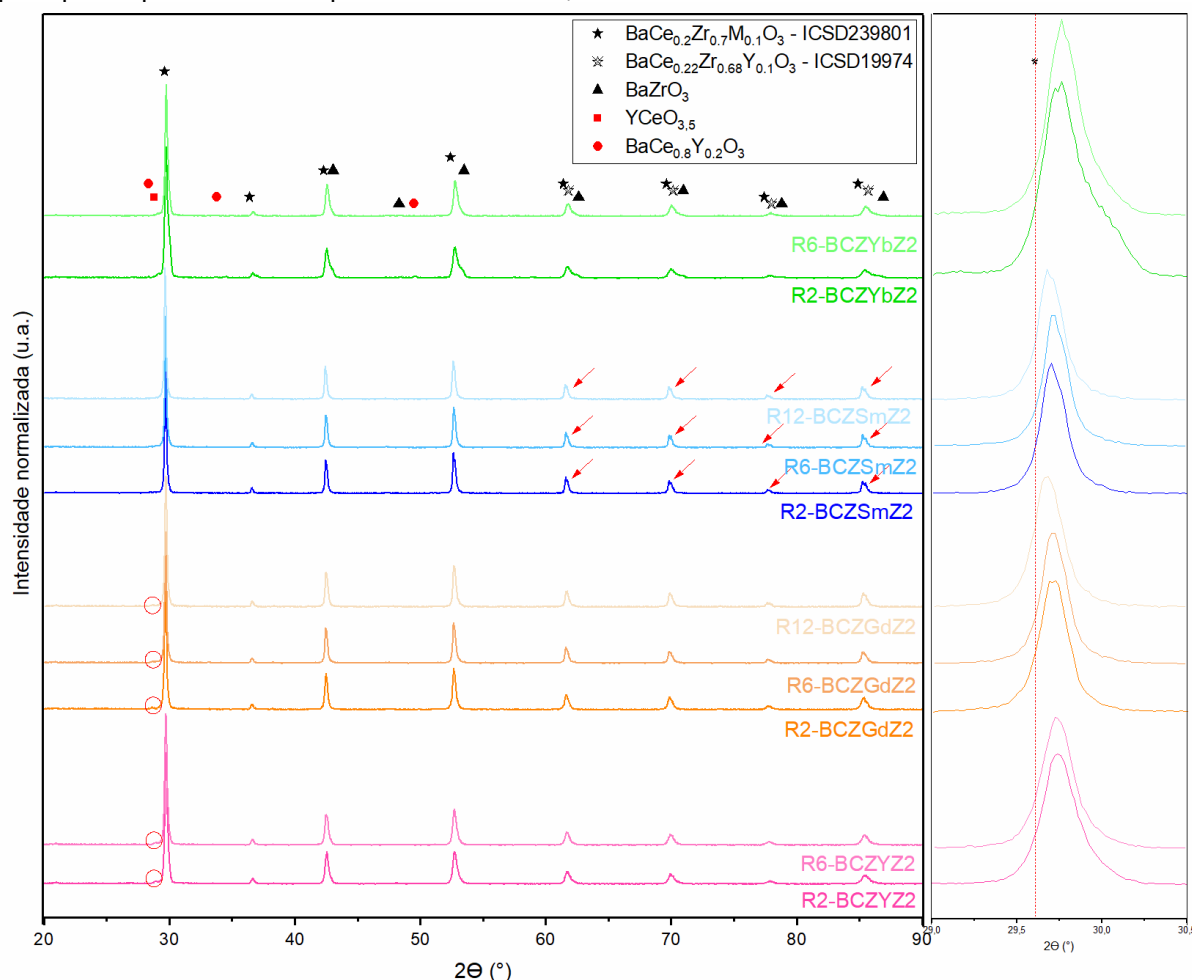
De modo geral, o aumento do tempo de mistura para 6h promoveu um deslocamento do pico principal para maiores ângulos, comportamento já observado e discutido anteriormente para as amostras SSRS sinterizadas a 1500°C.

A Figura 66 apresenta as amostras sinterizadas na condição mais “extrema”, ou seja, com a taxa de aquecimento mais elevada (10°C/min) e a maior temperatura de sinterização (1600°C). Diferenças significativas em relação à menor taxa de aquecimento são observadas, principalmente para as amostras dopadas com Yb e Sm, ou seja, os elementos menos e mais reativo, respectivamente. É interessante observar que, para essas amostras sinterizadas com taxa de aquecimento mais rápida, o aumento do tempo de mistura (6 e 12h) não resultou em deslocamento no posicionamento do pico principal, indicando uma estabilidade estrutural.

As amostras dopadas com Y e Gd exibem a formação da fase perovskita de interesse, além de novamente apresentarem a presença da fase secundária $\text{M CeO}_{3,5}$, destacada pelos círculos vermelhos na Figura 66. Por outro lado, a amostra R2-BCZYbZ2 apresenta picos associados a fase BaZrO_3 , demonstrando que, para todas as condições de sinterização estudadas, a composição preparada com apenas 2h de mistura não alcança a formação completa da fase perovskita. Esses resultados confirmam que, para as amostras dopadas com Yb, devido sua baixa reatividade, é

necessário o emprego de maiores tempos de mistura para promover a formação da fase desejada durante a sinterização reativa.

Figura 66 - Difratomogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas convencionalmente a 1600°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



Fonte: a autora.

Além disso, na amostra R2-BCZYbZ2 sinterizada a 1600°C, são observados três picos adicionais correspondentes a uma fase de BaCeO_3 com a incorporação do Yb (identificada na Figura 66 pela ficha padrão ICSD 238868 de uma composição dopada com Y, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, para comparação). Com aumento do tempo de mistura para 6h, amostra R6-BCZYbZ2, apenas picos referentes a fase perovskita de interesse são identificados, reforçando a necessidade de maior tempo de mistura para o dopante de baixa reatividade.

No caso das amostras dopadas com Sm, não são verificados picos correspondentes a fase secundária $\text{M}\text{CeO}_{3.5}$, previamente identificada na Figura 65, sugerindo que a taxa mais rápida de aquecimento foi eficaz em inibir a formação dessa

fase indesejada. Entretanto, são observados picos referentes a fase perovskita de maior razão Ce/Zr, destacados por setas vermelhas na Figura 66, independentemente do tempo de mistura empregado (2, 6 e 12h).

Portanto, do ponto de vista de formação completa e exclusiva da fase de interesse nas amostras SSRS sinterizadas convencionalmente, observa-se que para as amostras dopadas com o Y, os melhores resultados são obtidos para a amostra R2-BCZY e R2-BCZYZ2 sinterizadas a 1500°C, com a menor taxa de aquecimento (5°C/min), sendo que, as demais condições favoreceram a formação da fase secundária $\text{YCeO}_{3,5}$.

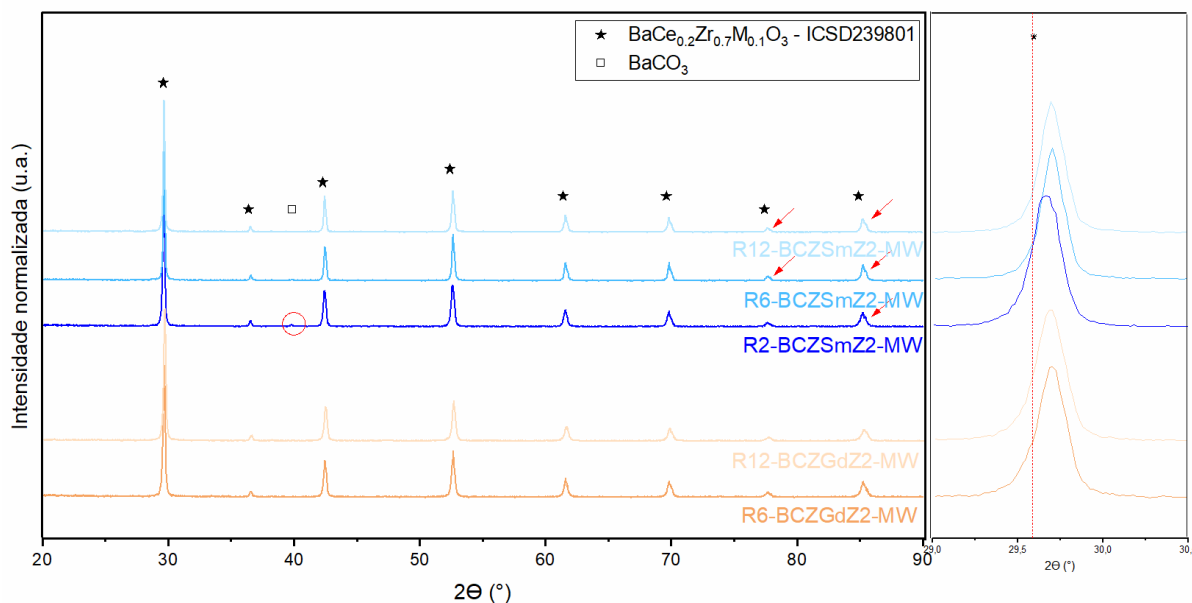
Nas amostras dopadas com Gd, verificou-se a maior estabilidade na formação da fase desejada entre os dopantes estudados, exceto para a sinterização a 1600°C, que também promoveu o aparecimento da fase secundária, assim como observado para o Y. Já para as amostras dopadas com Sm, a formação exclusiva da fase de interesse foi observada nas amostras R2-BCZSm, R2-BCZSmZ2 e R6-BCZSmZ2 sinterizadas a 1500°C com a taxa lenta de aquecimento, bem como nas amostras R2-BCZSm e R2-BCZSmZ2 a 1500°C com a taxa de aquecimento mais rápida.

Por fim, para as amostras dopadas com Yb, destaca-se a importância crítica do maior tempo de mistura para a obtenção da fase perovskita completa, sendo que a amostra R6-BCZYbZ2 apresentou formação completa da fase, tanto a 1500°C, quanto a 1600°C, independentemente da taxa de aquecimento utilizada.

Em resumo, observa-se que, independentemente do dopante empregado, a formação das fases durante a sinterização reativa é altamente sensível à temperatura, ao tempo de patamar e à taxa de aquecimento, fatores que podem propiciar o surgimento de fases secundárias indesejadas e que poderão afetar o comportamento elétrico.

Dando continuidade à análise das condições de sinterização empregadas, as Figura 67 e Figura 68 apresentam os difratogramas das amostras SSRS com ZnO (tabela 5) sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, empregando taxas de aquecimento mais lenta (225°C/min) e mais rápida (450°C/min), respectivamente.

Figura 67 - Difratogramas de raios X das amostras das misturas de 2h, 6h e 12h-SSRS, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 225°C/min, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente 29,5°.



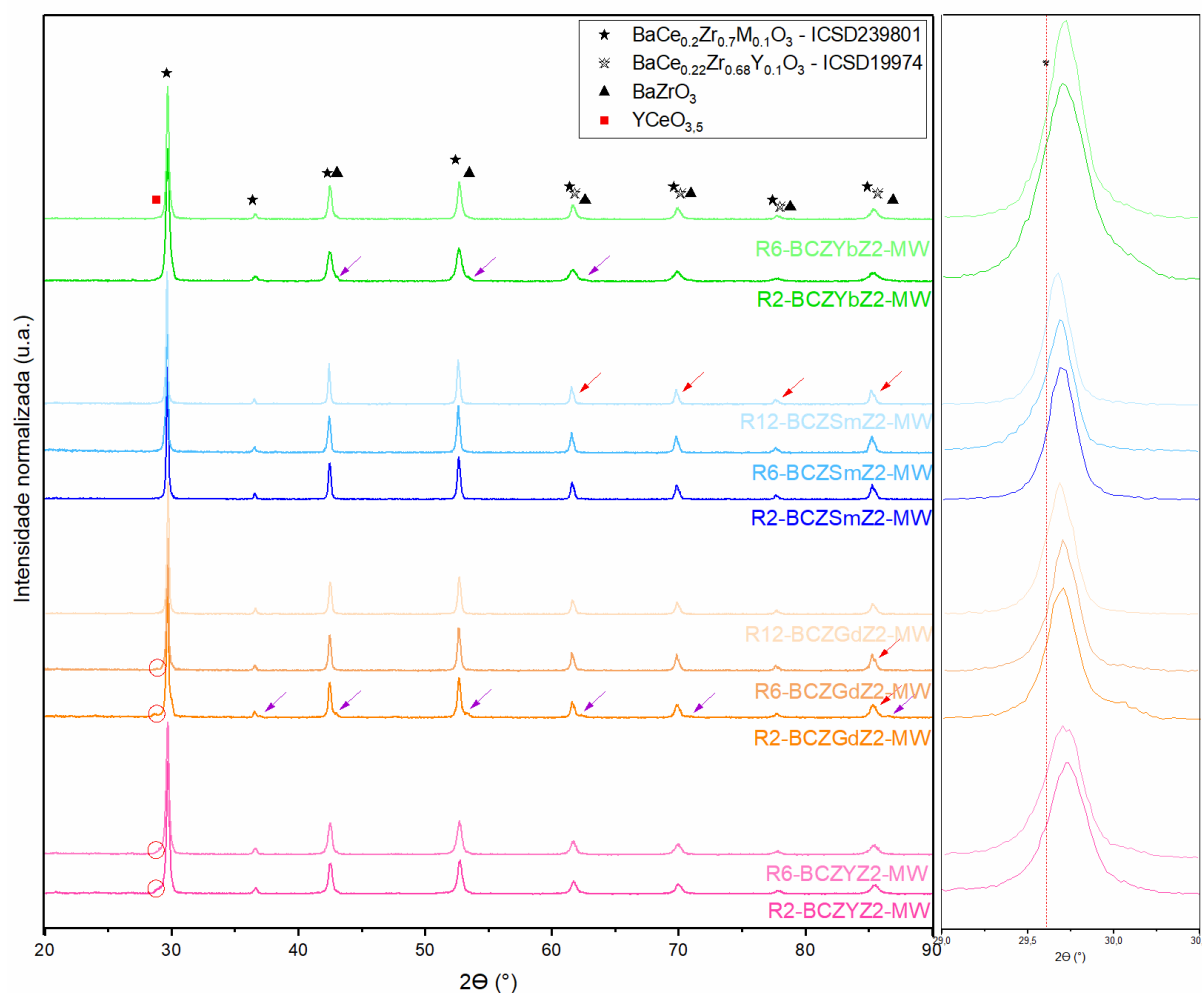
Fonte: a autora.

A Figura 67 apresenta os difratogramas de raios X das amostras dopadas com Gd e Sm, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h com a taxa de aquecimento mais lenta. Foram empregados apenas esses dois dopantes e com o uso do aditivo de sinterização, devido à sua maior reatividade e aos melhores resultados gerais observados nas amostras da rota SSR. Observa-se que, para no caso do dopante Gd, tanto a amostra R6-BCZGdZ2-MW quanto a amostra R12-BCZGdZ2-MW apresentam a completa formação da fase perovskita desejada, sem a identificação de fases secundárias. Cabe destacar que a composição com mistura de 2h não foi empregada para amostras dopadas com Gd, considerando a análise prévia dos resultados obtidos para as amostras SSR e SSRS sinterizadas convencionalmente, priorizando-se amostras com maiores tempos de mistura para garantir melhor homogeneidade dos pós precursores e maior reatividade, visando melhores resultados microestruturais finais.

Adicionalmente, não são observados deslocamentos no pico principal em 29,5°, conforme destacado à direita da Figura 67. Esse resultado é semelhante ao observado pela rota SSR na sinterização por micro-ondas a 1400°C/0,5h (Figura 40). Sobretudo é um resultado expressivo, uma vez que se obteve a formação da exclusiva da fase desejada em uma sinterização reativa com aquecimento extremamente rápido e com um curto tempo de patamar (30 minutos).

Para as amostras dopadas com Sm, é verificado um pico correspondente ao BaCO_3 na amostra R2-BCZSmZ2-MW. Com aumento do tempo de mistura, não se observa mais a presença dessa fase, no entanto, verificam-se picos duplicados da fase perovskita de interesse (destacados pelas setas vermelhas na Figura 67), indicando uma variação na razão Ce/Zr. Além disso, nota-se um pequeno deslocamento para maiores ângulos do pico principal com o aumento do tempo de mistura.

Figura 68 - Difratomogramas de raios X das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, sinterizadas por micro-ondas a $1500^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, com taxa de aquecimento de $450^\circ\text{C}/\text{min}$, com destaque para o pico principal da perovskita em aproximadamente $29,5^\circ$.



Fonte: a autora.

Por fim, a Figura 68 apresenta as amostras SSRS dopadas com ZnO, sinterizadas por micro-ondas a 1500°C , utilizando a taxa de aquecimento mais rápida. Observa-se que, para as amostras dopadas com Y e Gd, assim como foi observado na sinterização reativa convencional, ocorre o surgimento da fase secundária

$\text{MgCeO}_{3,5}$. As amostras R2-BCZYZ2-MW e R6-BCZYZ2-MW apresentam essa fase secundária indesejada, o que também é identificado nas amostras R2-BCZGdZ2-MW e R6-BCZGdZ2-MW (destacado pelos círculos vermelhos na Figura 68). Além disso, as amostras dopadas com Gd apresentam outras fases.

A amostra R2-BCZGdZ2-MW, por exemplo, apresenta a fase BaZrO_3 residual, destacada pelas setas roxas na Figura 68. Com o aumento do tempo de mistura, a fase BaZrO_3 não é mais identificada, mas uma duplicidade é verificada no pico em aproximadamente 85° , mostrando a presença da fase perovskita $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (setas vermelhas). Já com o aumento ainda maior do tempo de mistura para 12h, obtém-se a completa formação da fase perovskita desejada, sem a presença de fases secundárias.

Para as amostras dopadas com Sm, observa-se a formação completa da fase perovskita nas misturas de 2 e 6h. No entanto, com o aumento do tempo de mistura para 12h, a amostra R12-BCZSmZ2-MW apresenta picos duplos da fase perovskita, destacados pelas setas vermelhas na Figura 68, indicando a presença da fase de maior razão Ce/Zr. Esse comportamento é similar ao observado para o dopante Sm nas condições de sinterização com menor taxa de aquecimento e para a amostra R6-BCZGdZ2-MW nessa mesma taxa de aquecimento mais elevada. Portanto, no caso desse dopante, a taxa mais rápida de aquecimento no método de sinterização por micro-ondas para as amostras das misturas de 2 e 6h foi essencial para alcançar bons resultados.

Vale destacar que a presença dessa fase $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ verificada para algumas amostras SSRS dopadas com Gd e Sm e sinterizadas por micro-ondas a $1500^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, também foi observada na rota SSR na sinterização por micro-ondas na mesma condição, discutida anteriormente para a Figura 41.

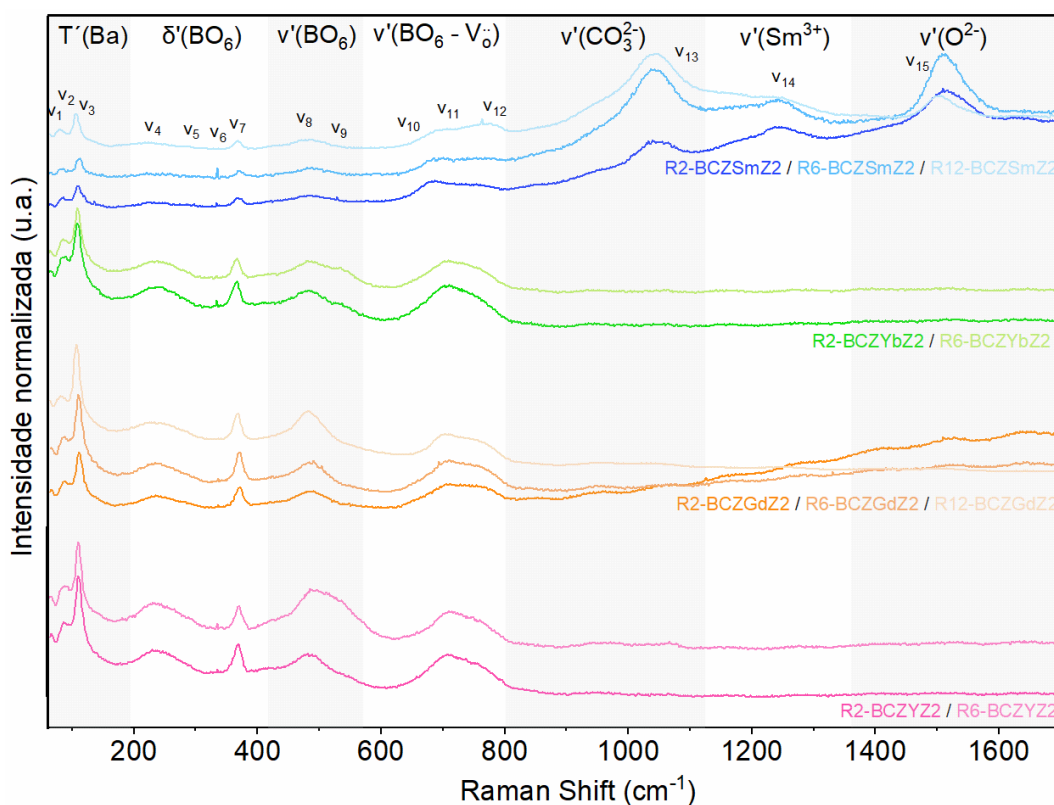
As amostras dopadas com Yb apresentam comportamento semelhante ao observada na sinterização reativa convencional. Ou seja, apenas a amostra R6-BCZYbZ2-MW promove a formação completa da fase perovskita. Independentemente do método de sinterização empregado, essa amostra requer maior tempo de mistura (6h) antes da sinterização reativa.

Em todas as amostras, independentemente do dopante ou tempo de mistura utilizado, não são verificadas alterações no posicionamento do pico principal da fase perovskita. Destaca-se que, para os dopantes Gd, Sm e Yb, foi possível a formação completa e exclusiva da fase desejada utilizando uma sinterização reativa rápida, com

patamar curto de sinterização. No caso das amostras dopadas com Y, são necessários ajustes nos parâmetros da sinterização reativa assistida por irradiação micro-ondas.

Os espectros Raman das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C são apresentados nas Figura 69 e Figura 70, para aprofundar a análise e discussão estrutural das perovskitas. De modo geral, os espectros obtidos para as amostras da rota SSRS exibem o mesmo padrão de modos ativos previamente discutidos para as amostras da rota SSR (Figura 42 a Figura 44) e descritos na Tabela 10.

Figura 69 - Espectros Raman das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: a autora.

A Figura 69 apresenta os espectros Raman dos diferentes tempos de misturas empregados nas amostras SSRS sinterizadas convencionalmente a 1500°C, utilizando a taxa de aquecimento mais elevada. Os espectros obtidos para a menor taxa (5°C/min) foram semelhantes aos apresentados e, por isso, não foram incluídos na discussão, uma vez que não acrescentariam informações relevantes.

Foram realizadas duas principais análises: (1) a comparação entre os diferentes dopantes; e (2) a comparação entre os diferentes tempos de mistura empregados. Em relação aos dopantes distintos, assim como observado para as amostras SSR sinterizada convencionalmente (Figura 42), leves alterações nas amostras dopadas com Y, Gd e Yb são observadas na região do espectro até 900 cm^{-1} , enquanto mudanças mais significativas são verificadas para as amostras dopadas com Sm acima dessa faixa, com a presença das bandas ν_{13} , ν_{14} e ν_{15} . Esses resultados mostram que, independentemente da rota adotada para obtenção da fase perovskita, a influência do dopante na estrutura da perovskita foi semelhante.

Comparando apenas os dopantes Y, Gd e Yb, nota-se que as amostras dopadas com Yb apresentam menor intensidade nas bandas até 200 cm^{-1} , indicando uma estrutura mais simétrica, com menores distorções associadas à ligação do cátion A (Ba^{2+}) com o oxigênio e ao seu movimento translacional. Esse comportamento reforça a influência do raio iônico do dopante na simetria estrutural, dado que o Yb^{3+} possui o menor raio iônico entre os dopantes empregados ($0,86\text{ \AA}$ - Tabela 6), sendo o mais próximo ao do Zr^{4+} . Esses dados corroboram os dados de maior estabilidade da perovskita formada, com ligeiro maior fator de tolerância, conforme mostrado na Tabela 9. Contudo, comparando com as amostras BCZYb e BCZYbZ2 (Figura 42), as bandas são mais intensas nas amostras SSRS, sugerindo que essa rota induziu maiores distorções estruturais do que a rota SSR.

Ao analisar os espectros dos tempos de mistura de 2, 6 e 12h, algumas diferenças podem ser observadas. De forma geral, o aumento do tempo de mistura favoreceu uma estrutura mais homogênea e, dependendo do dopante, levou a alterações distintas nos modos Raman, indicando diferentes graus de distorções ou incorporação.

Para as amostras dopadas com Y, as alterações são extremamente discretas, com espectros praticamente idênticos. Apenas um leve aumento na intensidade das bandas ν_8 e ν_9 (entre 400 e 600 cm^{-1}) é verificado, sugerindo uma maior distorção estrutural na amostra R6-BCZYZ2, devido estiramentos dos octaedros CeO_6 e ZrO_6 .

Já nas amostras dopadas com Yb, R2-BCZYbZ2 e R6-BCZYbZ2, as diferenças nos espectros são ainda mais sutis. A amostra com mistura de 6h não apresenta a banda ν_6 , verificada na amostra com menor tempo de mistura (2h). Este modo ativo é atribuído a um modo de flexão Ce-O, indicando uma diminuição nas distorções locais dos octaedros CeO_6 . Ressalta-se que, a amostra R2-BCZYbZ2 apresenta ainda a fase

BaZrO₃ residual (Figura 64), o que pode influenciar a simetria estrutural da fase principal e, conseqüentemente, os resultados dos espectros Raman.

Essa diminuição da intensidade da banda ν_6 com o aumento do tempo de mistura também é observada para as amostras dos dopantes Gd e Sm, sendo a banda ν_6 ausente para os tempos de mistura de 12h. No caso das amostras dopadas com Gd, os espectros para 2, 6 e 12h são bastante semelhantes, variando apenas na intensidade dos modos Raman. Com o aumento do tempo de mistura, há um aumento da intensidade da maioria dos modos ativos, sugerindo que a amostra R12-BCZGdZ2 apresenta maiores distorções estruturais, semelhante ao que se espera em estruturas de simetria romboédrica (*R-3c*), conforme discutido anteriormente. No DRX dessas amostras (Figura 64), a principal diferença é o deslocamento do pico principal ($\sim 29,5^\circ$) para maiores ângulos, sugerindo uma estrutura mais compacta, porém, conforme indicado pelo Raman, mais distorcida.

As amostras dopadas com Sm apresentam certa similaridade nas bandas até 900 cm⁻¹, mas diferenças significativas acima dessa região, nas bandas ν_{13} , ν_{14} e ν_{15} . Comparando com os demais dopantes, as amostras dopadas com Sm, exibem menores intensidades das bandas até 900 cm⁻¹, sugerindo uma estrutura menos distorcida. No entanto, todas as amostras dopadas com Sm (2, 6 e 12h), apresentam o modo ativo associado ao íon CO₃²⁻, evidenciando a presença residual da fase BaCO₃, mesmo que não detectada nos DRX apresentados na Figura 64.

Além disso, na amostra R12-BCZSmZ2, nota-se uma redução na intensidade das bandas superiores (acima de 900 cm⁻¹), especialmente da banda ν_{14} , associado ao Sm³⁺ e estiramento Sm-O. De maneira criteriosa, é possível perceber que as intensidades das bandas ν_8 , ν_9 , ν_{11} e ν_{12} são maiores nessa amostra R12-BCZSmZ2, as quais são atribuídas ao estiramento dos octaedros (CeO₆ e ZrO₆) e às distorções desses octaedros associadas à presença de vacâncias de oxigênio. Correlacionando esses dois aspectos: (1) diminuição da banda ν_{14} e (2) aumento das bandas ν_8 , ν_9 , ν_{11} e ν_{12} , infere-se que, para a amostra R12-BCZSmZ2, houve maior incorporação do dopante Sm³⁺ e, conseqüentemente, maior formação de vacâncias de oxigênio. A redução da banda ν_{14} , reforça que não há segregação significativa do Sm³⁺ na estrutura.

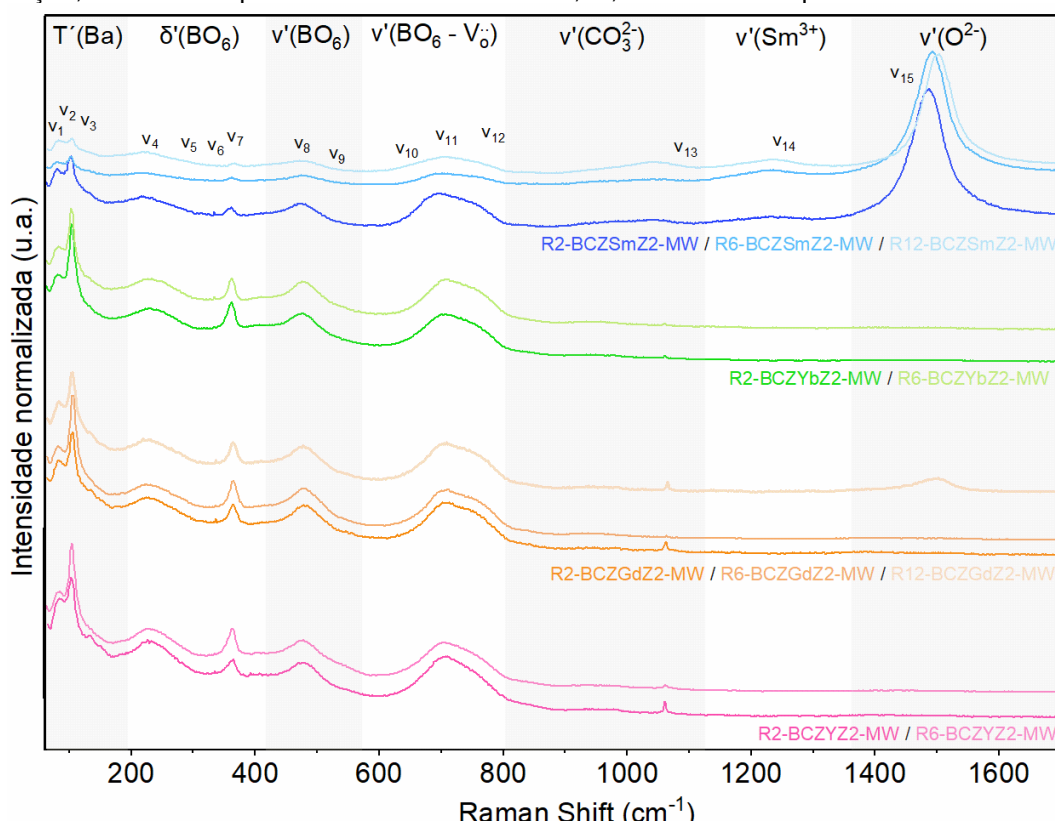
Além disso é observada uma diminuição da banda ν_{15} , referente as distorções causadas na sub-rede aniônica. Essa diminuição na intensidade da banda ν_{15} também é observada comparando essa amostra com as amostras SSR (Figura 42). Portanto,

a rota SSRS, no caso do Sm, foi mais eficaz em promover uma melhor incorporação do dopante e uma menor distorção da sub-rede aniônica.

Essas características observadas na rota SSRS para o dopante Sm são relevantes do ponto de vista das propriedades elétricas do material, e podem indicar uma melhor condução iônica/protônica associada a ausência de segregação do Sm^{3+} e ao maior número de vacâncias de oxigênio criadas devido a efetiva incorporação do dopante na estrutura da perovskita.

A Figura 70 apresenta os espectros Raman das mesmas composições, porém sinterizadas por micro-ondas com a taxa de aquecimento mais rápida ($450^\circ\text{C}/\text{min}$). Assim como observado para a sinterização convencional, os resultados dos espectros Raman para a taxa de aquecimento mais baixa foram semelhantes e, portanto, não foram incluídos da discussão.

Figura 70 - Espectros Raman das amostras das misturas de 2, 6 e 12h-SSRS, com aditivo de sinterização, sinterizadas por micro-ondas a $1500^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, com taxa de aquecimento de $450^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: a autora.

Ao comparar as amostras com dopantes distintos na Figura 70, nota-se que os padrões dos espectros Raman são semelhantes, com diferenças mais pronunciadas para o dopante Sm, que novamente apresenta as bandas superiores na região acima

de 900 cm^{-1} , especialmente a banda ν_{15} . Entre as amostras dopadas com Y, Gd e Yb, observam-se diferenças apenas nas bandas localizadas na região até 200 cm^{-1} , correspondentes aos modos de translação e estiramento do Ba-O ($T'(\text{Ba})$). Logo após a banda ν_3 aparece uma pequena banda adicional para as amostras R2-BCZYZ2-MW e R2-BCZGdZ2-MW, comportamento que pode ser associado a presença da fase secundária $\text{MCeO}_{3,5}$, identificada no DRX (Figura 68). A amostra R2-BCZGdZ2-MW também apresenta a fase BaZrO_3 , o que pode contribuir para o surgimento desses modos ativos iniciais. Para as amostras dopadas com Yb, essa banda adicional não é verificada, uma vez que não foi detectada a presença da fase secundária indesejada. As demais bandas na região entre 200 e 900 cm^{-1} são praticamente idênticas entre os três dopantes e para os diferentes tempos de mistura, indicando a formação de estruturas semelhantes em termos de simetria e distorções.

Essas bandas, na região $200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, também são bastante similares às apresentadas pelas amostras SSR sinterizadas por micro-ondas (Figura 43 e Figura 44), diferindo apenas em intensidade, que é menor para a rota SSRS nas bandas ν_8 a ν_{12} . Como mostrado na Tabela 10, essas bandas são relacionadas ao estiramento dos octaedros (CeO_6 e ZrO_6) e às distorções desses octaedros associadas à presença de vacâncias de oxigênio. A diferença mais significativa é que as amostras SSRS não apresentam a banda ν_6 (flexão Ce-O) com intensidade relevante, também não sendo observada para a sinterização convencional da rota SSRS, sugerindo que, para essa rota, esse modo ativo e a distorção associada não ocorrem. Esses comportamentos sugerem que na rota SSRS a formação de vacâncias de oxigênio (V_{O}'') pode ter sido menor do que na rota SSR para as amostras dopadas com Y, Gd e Yb.

Outra característica notada para as amostras utilizando esses três dopantes (Y, Gd e Yb) é a presença da banda ν_{13} em todas as amostras, evidenciando a presença residual da fase BaCO_3 . Essa presença é provavelmente atribuída a rápida taxa de aquecimento e ao curto tempo disponível para a difusão e reações. Com aumento do tempo de mistura a intensidade dessa banda diminui, mas ela ainda é detectável, embora não seja identificada nos difratogramas de raios X das misturas de 2 e 6h (Figura 68).

É importante destacar que a amostra R12-BCZGdZ2-MW apresenta a banda ν_{15} , sendo a primeira vez que essa banda é observada em uma amostra que não tenha sido dopada com Sm. Portanto, a amostra dopada com Gd proveniente da mistura de

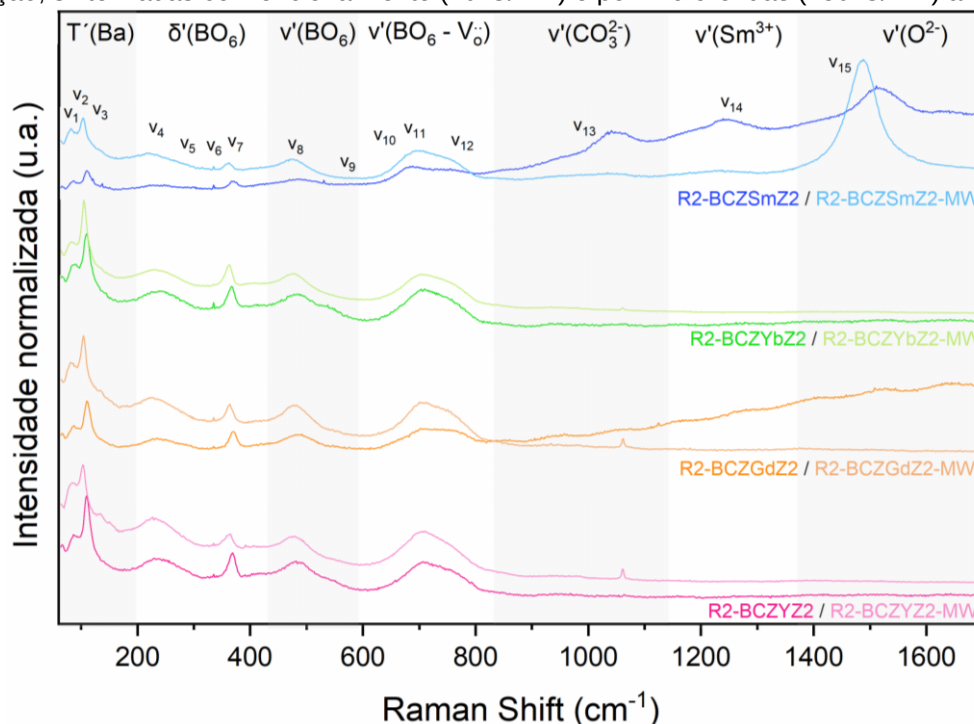
12h apresentou uma maior distorção associada à sub-rede aniônica. Essa amostra não apresenta nenhuma fase secundária nos resultados de DRX (Figura 68), portanto pode-se atribuir essa distorção ao maior raio iônico do Gd^{3+} (0,94 Å).

Com relação as amostras dopadas com Sm, o espectro da amostra R2-BCZSmZ2-MW é semelhante ao descrito para os demais dopantes. Com o aumento do tempo de mistura, as amostras R6-BCZSmZ2-MW e R12-BCZSmZ2-MW mostram intensidades reduzidas das bandas até 900 cm^{-1} , sendo quase ausentes na amostra com 12h de mistura. Contudo, a banda ν_{15} permanece presente e com o mesmo nível de intensidade. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para a amostra SSR, BCZSmZ2-MW (Figura 43 e Figura 44).

Pode-se afirmar que para as amostras SSRS sinterizadas por micro-ondas, o tempo de mistura influencia significativamente a homogeneidade estrutural, a redução de fases secundárias residuais e a identificação de modos ativos nos espectros Raman, refletindo nas distorções estruturais associadas. Esse efeito é mais evidente para os dopantes com maior tendência a gerar distorções, como o Gd e Sm, relacionado ao maior raio iônico desses elementos (Tabela 6).

A Figura 71 apresenta a comparação entre os espectros Raman das amostras SSRS da mistura de 2h com ZnO, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C , utilizando taxas de aquecimento mais elevadas (10 e $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Apesar dos padrões espectrais serem similares entre as amostras SSRS misturadas por 2h e sinterizadas nos dois métodos de sinterização destaca-se que as amostras dopadas com Y, Gd e Yb sinterizadas por micro-ondas ainda apresentam a fase residual do precursor $BaCO_3$. Além disso, as amostras R2-BCZYZ2-MW e R2-BCZGdZ2-MW apresentam uma banda adicional após a banda ν_3 , associada a maiores distorções nas ligações Ba-O, que definem a estrutura cristalina da perovskita. Essa banda foi associada a fase secundária formada durante a sinterização por micro-ondas.

Figura 71 - Comparação dos espectros Raman das amostras da mistura 2h-SSRS, com aditivo de sinterização, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min) a 1500°C.



Fonte: a autora.

A amostra R2-BCZYbZ2 apresenta as bandas v_6 e v_9 , atribuídas ao modo de flexão do Ce-O e ao estiramento do ZrO_6 , respectivamente. Indicando uma possível diferença nos nanodomínios dos octaedros formados na estrutura sinterizada convencionalmente, em comparação com a sinterização por micro-ondas.

Nos espectros das amostras R2-BCZGdZ2-MW e R2-BCZSmZ2-MW, observa-se uma maior intensidade das bandas v_{11} e v_{12} atribuídas ao estiramento dos octaedros CeO_6 e ZrO_6 devido perturbações pela presença de vacâncias de oxigênio. Além disso, a amostra dopada com Sm, quando sinterização por micro-ondas, não apresenta intensidade significativa na banda v_{14} , associada aos modos ativos do Sm^{3+} e à ligação Sm-O. Esses aspectos sugerem uma maior formação de vacâncias de oxigênio devido à maior incorporação dos dopantes Gd e Sm, nas amostras SSRS sinterizadas por micro-ondas.

No caso das amostras dopadas com Sm, as bandas v_1 , v_2 e v_3 aparecem com menor intensidade na amostra R2-BCZSmZ2, sugerindo menores distorções nas ligações Ba-O e, portanto, uma estrutura mais simétrica para a sinterização convencional. A baixa intensidade da banda v_{13} na amostra R2-BCZSmZ2-MW sugere que a sinterização por micro-ondas eliminou praticamente todo o precursor $BaCO_3$. A maior diferença está na banda v_{15} , associada às distorções da sub-rede aniônica, que

apresenta alta intensidade na sinterização por micro-ondas. Essa banda está possivelmente relacionada ao maior raio iônico do Sm^{3+} e ao menor fator de tolerância (Tabela 9), indicando menor estabilidade estrutural da fase perovskita, e reforçando a hipótese de maior incorporação do dopante Sm na sinterização por micro-ondas. Do ponto de vista da formação de vacâncias e resposta elétrica, isso pode sugerir melhores condutividades elétricas nas amostras SSRS dopadas com Sm sinterizadas por micro-ondas.

É importante destacar que, para todas as amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas a 1500°C , não foi observada a banda em $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ (ν_{10}), característica da presença de vacâncias de oxigênio. Tal banda também não foi identificada nas amostras SSR sinterizadas a 1500°C , independentemente do método de sinterização empregado (Figura 44).

Em suma, os resultados obtidos nas diferentes condições de sinterização reativa (SSRS), tanto para a sinterização convencional quanto para a sinterização por micro-ondas, evidenciam a complexidade e a grande influência dos parâmetros de processamento (tempo de mistura, temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento) na formação da fase perovskita desejada e na simetria estrutural dessa fase. A análise das amostras dopadas com diferentes elementos, Y, Gd, Sm e Yb, demonstrou que cada dopante apresenta comportamentos distintos quanto à estabilidade da fase perovskita, à formação de fases secundárias e à necessidade de ajustes nos parâmetros de sinterização para alcançar apenas a fase desejada.

Contudo, a escala de reatividade dos dopantes discutida anteriormente para a rota SSR, se mantém a mesma na SSRS. Ou seja, as amostras dopadas com Sm continuam sendo aquelas com maior rapidez na formação da fase perovskita, enquanto, as amostras dopadas com Yb apresentam maior dificuldade, independentemente do método de sinterização utilizado.

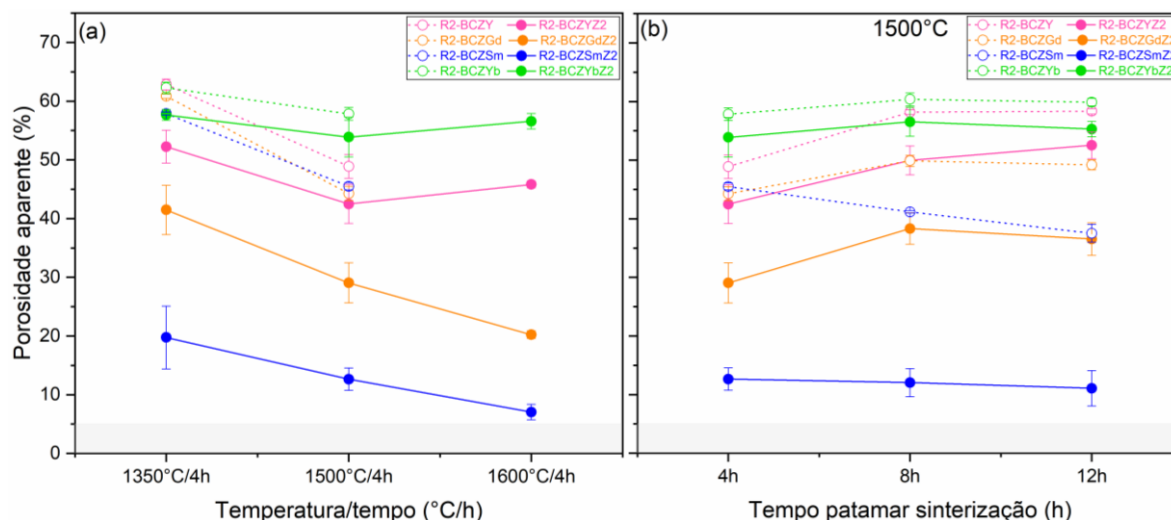
Assim como para a rota SSR, os dopantes mais reativos (Gd e Sm), apresentaram melhores resultados tanto na sinterização reativa convencional quanto na assistida pela irradiação micro-ondas. Além disso, com a combinação de tempo de mistura, taxa de aquecimento e uso do aditivo de sinterização foi possível a obtenção de amostras com a fase perovskita desejada, inibindo a presença de fases secundárias e reduzindo o tempo de processamento, substancialmente, em comparação com a rota SSR.

5.2.2.2 Efeito das variáveis na densificação das amostras

Assim como explicado no Tópico 5.2.1.2, os valores de densidade aparente serão apresentados, contudo, todas as comparações diretas entre as amostras com os diferentes dopantes serão baseadas nos valores de porosidade aparente. Além disso, para facilitar a interpretação dos dados, as áreas hachuradas em cinza nas figuras e nas tabelas destacam os valores de porosidade aparente inferiores a 5%.

A Figura 72 apresenta os valores de porosidade aparente das amostras obtidas pela rota SSRS com tempo de mistura de 2h, sinterizadas convencionalmente utilizando a taxa de aquecimento de 10°C/min. Na Figura 72 (a) são mostrados os efeitos do aumento da temperatura de sinterização, enquanto que a Figura 72 (b) explora os efeitos do aumento do tempo do patamar de sinterização a 1500°C. A Tabela 15, por sua vez, apresenta os valores de densidade aparente e porosidade aparente nas condições de sinterização convencional empregadas.

Figura 72 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 10°C/min com a variação (a) da temperatura de sinterização e (b) do tempo de patamar na sinterização a 1500°C.



Fonte: a autora.

Avaliando o efeito do aumento da temperatura de sinterização na densificação das amostras, Figura 72 (a), nota-se, para as amostras puras (R2-BCZY, R2-BCZGd, R2-BCZSm e R2-BCZYb), um comportamento muito semelhante entre as amostras dopadas com Y, Gd e Sm, com redução da porosidade aparente de ~58-60% para ~45-50% na sinterização a 1500°C. Porém, para a amostra R2-BCZYb, a redução não

é significativa, passando de 62,29% para 57,84%, atingindo uma densidade aparente máxima de 2,57g/cm³.

Nas amostras com o aditivo de sinterização, ZnO, observam-se dois comportamentos distintos em relação à temperatura. As amostras dopadas com Y e Yb não apresentam melhora na sinterabilidade com o aumento da temperatura. Pode-se observar uma diminuição na porosidade aparente na sinterização em 1500°C, mas um efeito inverso com o novo aumento para 1600°C. A amostra R2-BCZYZ2, por exemplo, reduz a porosidade aparente de 52,26% para 42,49%, ao se elevar a temperatura de 1350 para 1500°C, mas volta a aumentar para 45,82% com o novo incremento de temperatura. Já a amostra R2-BCZYbZ2 praticamente retoma o elevado valor de porosidade aparente obtido a 1350°C, atingindo aproximadamente 57% a 1600°C. Nota-se também que a densidade aparente dessas amostras, R2-BCZYZ2 e R2-BCZYbZ2 reduzem com o aumento da temperatura, sendo iguais a 2,21 g/cm³ e 2,64 g/cm³ a 1600°C.

Considerando que, no caso de porosidades muito elevadas, o desvio padrão das medições também é elevado, e levando em conta esse desvio, pode-se considerar que os resultados de densificação na sinterização a 1600°C são similares a 1500°C. Portanto, no caso das amostras R2-BCZYZ2 e R2-BCZYbZ2, não é possível determinar uma condição ideal de sinterização, visto que nenhuma condição promoveu a densificação necessária para uso como eletrólito em CaCOS.

Por outro lado, as amostras dopadas com Gd e Sm apresentam um comportamento mais coerente, ou seja, a elevação da temperatura de sinterização resulta em menores valores de porosidade aparente. A amostra R2-BCZGdZ2, por exemplo, passa de 41,48% para 20,23% na sinterização convencional, a 1600°C/4h. Um valor próximo a 20% também é obtido para R2-BCZSmZ2 sinterizada a 1350°C. Notavelmente, essa amostra atinge uma elevada densificação a 1600°C, com densidade aparente de 5,55 g/cm³ e uma porosidade aparente de 7,05%, sendo esse o menor valor de porosidade entre todas as amostras.

Com relação ao efeito do tempo de patamar, Figura 72 (b), o comportamento das amostras puras e com aditivo de sinterização seguem uma tendência semelhante para um mesmo dopante. As amostras R2-BCZSmZ2, R2-BCZYb e R2-BCZYbZ2, praticamente não apresentam evolução na sinterabilidade com o aumento do tempo de patamar para 8 e 12h, mantendo valores de porosidade aparente praticamente inalterados.

Já as amostras dopadas com Y e Gd (R2-BCZY, R2-BCZYZ2, R2-BCZGd e R2-BCZGdZ2) exibem um comportamento diferente em relação ao tempo de patamar de sinterização. Observa-se um pequeno aumento da porosidade aparente ao se prolongar o tempo de patamar de 4 para 8h, seguido de uma estabilização dos valores no caso do aumento do patamar para 12h. Assim como discutido anteriormente, no contexto de aumento da temperatura, esses resultados podem ser considerados praticamente iguais levando em consideração o desvio padrão das medidas de porosidade aparente.

Em temperaturas muito altas ou em tempos prolongados de sinterização pode ocorrer um efeito de superqueima (*over-sintering*; *overfiring*) [61,151,152], porém a porosidade aparente dessas amostras é muito elevada para essa hipótese ser coerente. Esse comportamento está intimamente relacionado à evolução da porosidade, devido ao aprisionamento de gases nos poros. Com o aumento da temperatura ou do tempo de patamar, a pressão desses gases aprisionados pode se intensificar, resultando na expansão das cerâmicas e aumento da porosidade fechada. Além disso, pode haver a coalescência dos poros residuais com aumento da pressão do gás aprisionado, causando aumento da porosidade aparente [61,151,152].

A sinterização reativa envolve elevada liberação de gases devido as reações que ocorrem de forma concomitante aos processos de densificação. Porém, se o efeito da super queima estivesse ocorrendo poderia ser visto nas microestruturas dessas amostras, pois provavelmente os poros apareceriam maiores e mais arredondados. Essas características não são observadas, como será detalhado no Tópico 5.2.2.3 e, sendo assim, é coerente admitir que a variação de porosidade está relacionada apenas ao desvio padrão das medições de porosidade aparente, que são elevados.

A única amostra que apresenta um efeito positivo com o aumento do tempo de patamar de sinterização é a R2-BCZSm, que atinge seu menor valor de porosidade aparente (~40%) na sinterização a 1500°C por 12h, valor comparável ao da amostra, com aditivo de sinterização, R2-BCZGdZ2. Esse comportamento pode, mais uma vez, ser atribuído à maior reatividade do dopante Sm, o que favorece uma cinética acelerada de formação da fase perovskita. Consequentemente, os gases provenientes das reações químicas tendem a ser liberados em estágios mais precoces do processo, reduzindo a probabilidade de aprisionamento durante os tempos prolongados de sinterização.

Tabela 15 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente.

SSRS	Temperatura sinterização Taxa aquecimento		1350°C/4h		1500°C/4h		1600°C/4h	
			10°C/min	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min	
R2	BCZY	DA	2,20±0,05	2,46±0,05	2,04±0,11	-	-	
		PA	62,83±0,93	59,21±0,62	48,90±2,02	-	-	
R2	BCZYZ2	DA	2,75±0,06	2,50±0,12	2,32±0,08	2,88±0,12	2,21±0,08	
		PA	52,26±2,81	49,59±0,01	42,49±3,32	50,70±3,30	45,82±0,58	
R6	BCZYZ2	DA	-	2,48±0,17	2,59±0,03	2,86±0,08	2,90±0,05	
		PA	-	58,66±2,23	56,68±1,77	52,78±1,20	49,74±0,89	
R2	BCZGd	DA	2,33±0,04	3,02±0,18	2,32±0,07	-	-	
		PA	60,85±0,36	52,41±3,58	44,27±1,81	-	-	
R2	BCZGdZ2	DA	3,37±0,14	3,52±0,03	3,01±0,19	4,20±0,14	4,68±0,08	
		PA	41,48±4,20	41,35±0,29	29,06±3,40	29,72±2,10	20,23±0,66	
R6	BCZGdZ2	DA	-	4,27±0,04	4,26±0,10	4,75±0,02	5,13±0,19	
		PA	-	30,37±1,26	31,00±4,67	23,33±0,48	13,80±1,24	
R12	BCZGdZ2	DA	-	-	4,59±0,16	-	5,28±0,06	
		PA	-	-	24,50±2,79	-	14,55±1,15	
R2	BCZSm	DA	2,52±0,05	3,23±0,48	3,33±0,04	-	-	
		PA	57,88±0,23	42,54±1,01	45,51±0,61	-	-	
R2	BCZSmZ2	DA	4,74±0,09	5,00±0,11	4,97±0,09	4,74±0,16	5,55±0,11	
		PA	19,76±5,34	15,80±4,15	12,64±1,91	22,85±1,66	7,05±1,32	
R6	BCZSmZ2	DA	-	5,27±0,01	5,35±0,11	5,14±0,05	5,56±0,09	
		PA	-	14,46±1,23	7,97±0,72	15,81±0,42	8,17±0,15	
R12	BCZSmZ2	DA	-	-	5,69±0,06	-	5,70±0,13	
		PA	-	-	6,61±1,97	-	4,36±0,73	
R2	BCZYb	DA	2,57±0,05	2,35±0,01	2,57±0,05	-	-	
		PA	62,29±0,97	61,54±0,13	57,84±1,07	-	-	
R2	BCZYbZ2	DA	2,92±0,09	2,51±0,02	2,92±0,09	2,77±0,04	2,64±0,05	
		PA	57,67±0,91	59,02±0,29	53,88±3,37	55,78±1,15	56,58±1,32	
R6	BCZYbZ2	DA	-	2,40±0,03	2,91±0,21	2,78±0,09	2,71±0,02	
		PA	-	60,72±1,01	54,34±4,01	55,16±1,49	56,30±1,49	

Fonte: a autora.

Nota: DA (g/cm³) e PA (%).

Para facilitar a visualização os valores hachurados em cinza correspondem a PA < 5%, além disso os valores de PA das sinterizações com tempos de 8h e 12h não foram incluídos na tabela.

Analisando todos os resultados das Figura 72 (a) e (b), algumas considerações gerais podem ser destacadas. A primeira delas é que nenhuma condição foi suficiente para a densificação das amostras SSRS com tempo de mistura de 2h,

independentemente do dopante utilizado, sendo os valores de porosidade aparente extremamente elevados em comparação com a rota SSR, Figura 45. Além disso, observa-se que a escala de reatividade entre os dopantes permanece a mesma discutida anteriormente: $Yb < Y < Gd < Sm$, tanto para as amostras puras quanto para aquelas com ZnO. Esse comportamento corrobora o que foi discutido anteriormente para a rota SSR, em que a formação da fase perovskita final e a densificação ocorrem de forma competitiva, além de estar em concordância com os DRX das amostras SSRS (Figura 59 e Figura 60).

Diferentemente da rota SSR, em que as amostras dopadas com Y e Gd resultaram em sinterabilidade semelhante, nota-se que na SSRS existe uma diferença marcante entre esses dois dopantes. Isso sugere que, na sinterização reativa, as propriedades eletrônicas discutidas na Tabela 6, Figura 23 e Figura 24, são muito mais influentes do que na rota SSR.

Com relação ao uso do aditivo, nota-se que o ZnO foi eficaz no auxílio na densificação em todas as amostras, independentemente da variação da temperatura ou tempo de sinterização. Comparando os valores de porosidade aparente nas sinterizações a 1350 e 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, apresentados na Tabela 15, verifica-se que as reduções de porosidade aparente nas amostras dopadas com Y e Yb variam entre 5-10 pontos percentuais, enquanto nas dopadas com Gd e Sm as reduções são de 15-20 e 33-38 pontos, respectivamente. Assim, o efeito do ZnO é consideravelmente mais pronunciado nas amostras dopadas com Gd e Sm.

Vale ressaltar que, ao contrário do comportamento observado na rota SSR (Figura 45), mesmo para dopante mais reativo, o Sm, a amostra sem o uso do aditivo de sinterização, R2-BCZSm, apresenta uma porosidade aparente extremamente elevada. Esse resultado reforça a importância do uso do ZnO como aditivo de sinterização, sendo essencial para o auxílio na densificação das amostras SSRS.

Yun *et al.* [153] estudaram a perovskita $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ pela rota SSRS, utilizando tempos de mistura entre 5 e 25 horas e dois tipos de moinhos (moinho de bolas e moinho planetário). Para o uso do moinho de bolas por 5h e uma temperatura de sinterização de 1435°C, a densidade obtida foi de aproximadamente 56%, valor semelhante ao observado neste estudo. Uma densificação superior a 90% só foi alcançada com o aumento do tempo de mistura para 15h e temperatura de sinterização de 1535°C. Além disso, os autores identificaram a presença da fase Y_2O_3 ,

referente ao precursor não reagido, o que pode ser correlacionado à formação da fase secundária $\text{YCeO}_{3,5}$ (Figura 63), considerando-se a presença adicional do CeO_2 como precursor neste estudo.

Fang *et al.* [154] também investigaram perovskitas de BaZrO_3 dopadas com Y pelas rotas SSR e SSRS. Os autores relataram altos valores de porosidade para a amostra SSRS, observando expansão, em vez de retração, durante a sinterização. Uma densificação adequada só foi obtida com a adição de NiO como aditivo de sinterização. Concluíram, portanto, que o uso do aditivo de sinterização é um parâmetro chave para promover a densificação de cerâmicas BZY processadas por SSRS.

De modo semelhante, Bu *et al.* [155,156] pesquisaram eletrólitos à base de $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0,8-x}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$ e Dy) pela rota SSRS, com um tempo de mistura de 5h e adição de 1% em peso de NiO como aditivo de sinterização. As temperaturas de sinterização variaram entre 1300 e 1600°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Para as amostras sem Ce ($\text{BaZr}_{0,8}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), a ordem decrescente de contribuição dos dopantes para a densificação foi $\text{Dy} \approx \text{Y} > \text{Sm} \gg \text{Gd}$. Já nas amostras contendo Ce ($\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), a ordem observada foi $\text{Dy} > \text{Sm} \approx \text{Gd} \gg \text{Y}$, o que se assemelha aos resultados obtidos neste estudo. A 1300°C, por exemplo, a composição $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou densidade relativa de apenas 55%, enquanto as dopadas com Sm e Gd, atingiram valores próximos a 80%. A 1600°C, todas as amostras atingiram elevada densificação (>95%), o que pode estar relacionado ao menor teor de Zr nas amostras, ao maior tempo de mistura (5h) ou ao efeito do aditivo de sinterização utilizado (NiO).

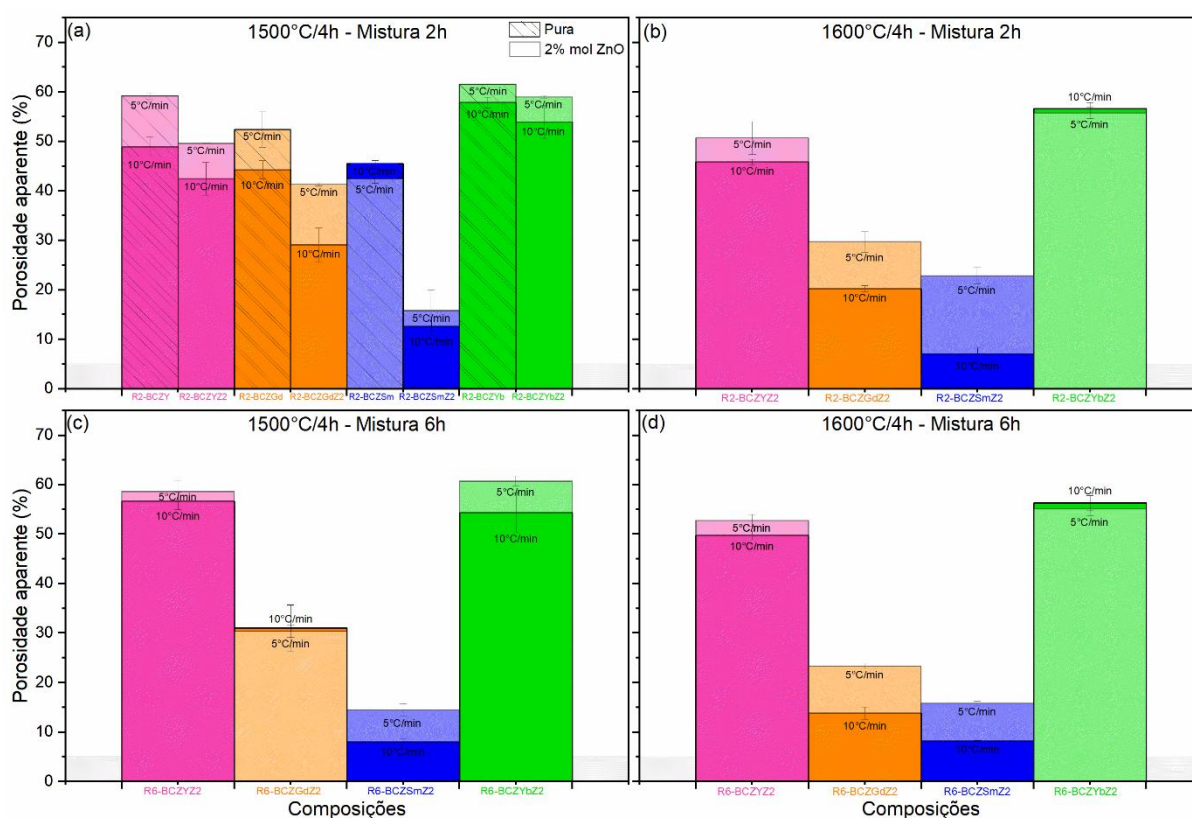
Com os resultados apresentados até o momento, a melhor estratégia apresentada, consiste na combinação de um dopante altamente reativo com o uso do aditivo de sinterização. Além disso, de maneira geral, o aumento da temperatura mostrou-se mais eficaz do que o aumento do tempo de sinterização. Porém o efeito positivo da elevação da temperatura não é uma regra geral para todos os dopantes utilizados.

Duas estratégias foram adotadas com o objetivo de promover a densificação das amostras SSRS e atingir valores de porosidade aparente inferiores a 5%: (1) o aumento do tempo de mistura dos precursores e, (2) a redução da taxa de aquecimento da sinterização. Os resultados de porosidade aparente obtidos para

essas duas estratégias, nas sinterizações reativas convencionais a 1500 e 1600°C/4h, são apresentados nas Figura 73 e Figura 74.

Considerando os melhores resultados de densificação obtidos anteriormente para as amostras “R2” sinterizadas a 1350-1600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, verificou-se a necessidade do uso do aditivo de sinterização nesta rota. Portanto, as amostras preparadas com tempo de mistura de 6 e 12h foram avaliadas exclusivamente com a adição de ZnO. Além disso, para as misturas com tempo de 12h, o foco foi direcionado às amostras dopadas com Gd e Sm, devido apresentarem os melhores desempenhos na sinterização reativa com tempo de mistura de 2h (Figura 72).

Figura 73 - Comparação dos valores de PA das amostras SSRS-R2 e R6 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 5 e 10°C/min (a) R2-1500°C/4h, (b) R2-1600°C/4h, (c) R6-1500°C/4h e (d) R6-1600°C/4h.



Fonte: a autora.

O efeito da redução da taxa de aquecimento de 10 para 5°C/min é claramente observado nas Figura 73, tanto para as amostras com 2h quanto com 6h de mistura. Além disso, os efeitos discutidos anteriormente para a Figura 72, com relação ao aditivo de sinterização são evidentes na Figura 73 (a), assim como o impacto do

aumento da temperatura de sinterização, que se mostra benéfico, especialmente para as amostras dopadas com Gd e Sm.

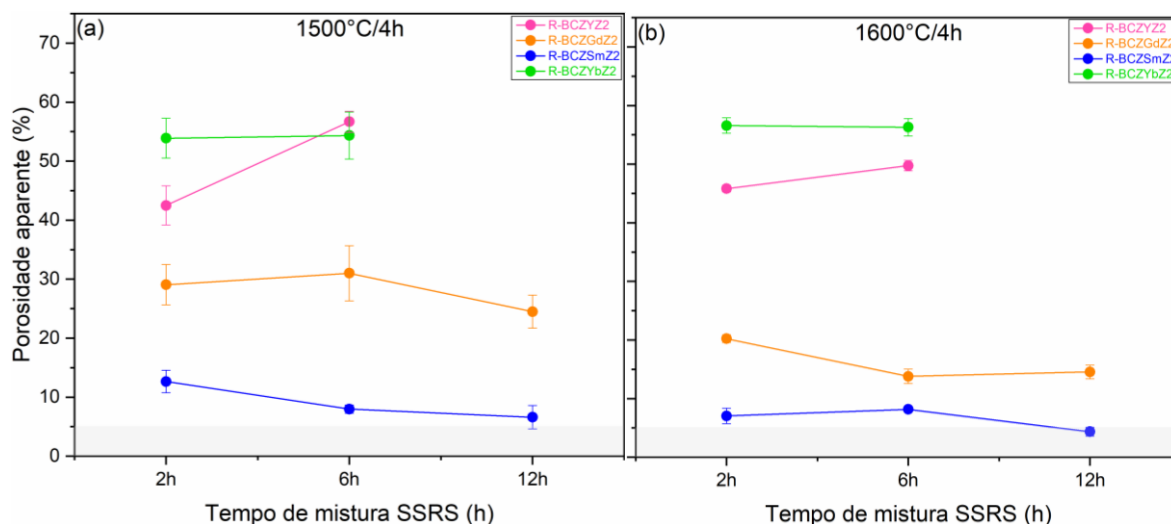
De modo geral, analisando o efeito da taxa de aquecimento nas amostras, observa-se, que a taxa mais elevada (10°C/min) promove uma densificação superior. Com exceção da amostra R2-BCZSm sinterizada a 1500°C/4h, que apresenta porosidades aparentes praticamente iguais (~44%) para as taxas de 5 e 10°C/min, nas demais amostras, a porosidade aparente é de até 15 pontos percentuais menor quando se utiliza a taxa de aquecimento mais rápida. Esse comportamento se mantém tanto para as amostras puras quanto com aditivo de sinterização, independentemente do tempo de mistura (2 e 6h) e da temperatura de sinterização empregada.

O efeito positivo da maior taxa de aquecimento pode estar relacionado a diferentes fatores que afetam a formação da fase perovskita e a sua microestrutura final. A taxa mais lenta (5°C/min) prolonga a permanência do material em faixas de temperatura intermediárias, favorecendo a formação de fases secundárias estáveis, como óxidos residuais dos precursores, que dificultam a reação completa entre os constituintes. Além disso, o aquecimento mais lento proporciona maior tempo para o crescimento prematuro dos grãos antes do início efetivo da densificação, o que limita a eliminação dos poros e resulta em maior porosidade final. De modo geral, quando a energia de ativação para densificação é significativamente maior do que para o crescimento de grãos, o uso de taxas mais rápidas de sinterização é preferido para prevenir o crescimento prematuro de grãos (*grain coarsening*) e favorecer a densificação das cerâmicas [157,158]. Dessa forma, conclui-se que a estratégia de redução da taxa de aquecimento na sinterização convencional não foi eficaz para promover a densificação das amostras da rota SSRS.

A Figura 74, por sua vez, apresenta a evolução da sinterabilidade das amostras com adição de ZnO em função do tempo de mistura, considerando as temperaturas de sinterização de 1500 e 1600°C, com a taxa de aquecimento mais eficaz de 10°C/min. Nota-se que as amostras dopadas com Yb, R2-BCZYbZ2 e R6-BCZYbZ2, não apresentam melhoria na densificação com o aumento do tempo de mistura, independentemente da temperatura de sinterização empregada. Os valores de porosidade aparente permanecem entre 54% e 56%, e a densidade aparente máxima obtida foi de apenas 2,78 g/cm³. De forma semelhante ao efeito observado com o aumento da temperatura e, principalmente, do tempo de sinterização, a amostra dopada com Y apresentou piora significativa na densificação com o aumento do tempo

de mistura. No caso da sinterização a 1500°C/4h (Figura 74 (a)), por exemplo, a porosidade aparente aumentou de 42,49% para 56,68% ao se levar o tempo de mistura para 6h. Isso pode estar associada a segunda fase formada, $\text{YCeO}_{3,5}$, conforme identificado nos difratogramas de raios X (Figura 64 e Figura 66).

Figura 74 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2, R6 e R12 sinterizadas convencionalmente com taxa de aquecimento de 10°C/min a (a) 1500°C/4h e (b) 1600°C/4h.



Fonte: a autora.

Portanto, conclui-se que, para os dopantes Y e Yb, nenhuma das estratégias testadas na sinterização convencional foi eficaz para promover a densificação via rota SSRS. Esse comportamento contrasta com os resultados obtidos na rota SSR, evidenciando a maior influência da reatividade do elemento dopante sobre os processos de difusão durante a sinterização reativa. A energia fornecida durante a sinterização reativa foi suficiente para promover as reações e formação da fase perovskita desejada nas amostras dopada com Y e Yb, conforme identificado nos DRX, porém não foi adequada para atuar nos estágios seguintes da sinterização e promover a densificação e crescimento de grãos das amostras.

Para as amostras dopadas com os elementos mais reativos (Gd e Sm), observa-se um efeito benéfico na densificação. A amostra R12-BCZGdZ2 apresenta os melhores resultados a 1500°C/4h entre os distintos tempos de mistura, com porosidade aparente de 24,50% e densidade aparente de 4,59 g/cm³, e mostra melhoria adicional a 1600°C/4h, atingindo 14,55% de porosidade aparente e 5,28 g/cm³ de densidade aparente. Destaca-se que a amostra R6-BCZGdZ2 apresenta porosidade aparente ligeiramente inferior (13,80%) a 1600°C

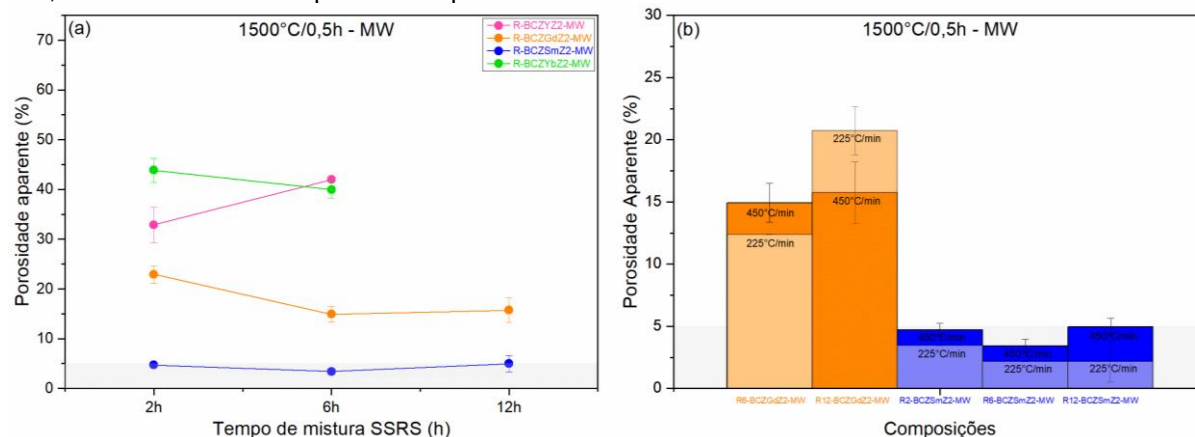
(Figura 74 (b)), mas, considerando os desvios padrões, os resultados das misturas de 6 e 12h (1600°C) podem ser considerados equivalentes.

Para as amostras dopadas com Sm, o maior tempo de mistura resultou nas melhores densificações em ambas as temperaturas. Nessas condições, as porosidades aparentes foram 6,61% (1500°C) e 4,36% (1600°C), confirmando a eficácia do aumento do tempo de mistura para 12h. Sendo assim, a estratégia de maior tempo de mistura associado a maior temperatura de sinterização foi benéfica para ambos os dopantes, Gd e Sm. Porém, a amostra R12-BCZSmZ2 se destaca por ter atingido valores de porosidade aparente inferiores a 5% (considerando o desvio padrão) para as duas temperaturas de sinterização empregadas.

Por fim, vale ressaltar que, embora a amostra R12-BCZSmZ2 sinterizada a 1600°C/4h tenha apresentado a melhor densificação dentro da rota SSRS, seus resultados ainda são inferiores aos obtidos para a amostra BCZSmZ2 da rota SSR sinterizada a 1500°C/4h (Tabela 11), que apresenta uma densidade aparente de 6,12 g/cm³ e porosidade aparente de 0,20%, em comparação aos melhores valores obtidos para a rota SSRS (5,70 g/cm³ e 4,36%).

Essa mesma análise referente ao efeito do tempo de mistura pode ser estendida à sinterização por micro-ondas a 1500°C/0,5h, conforme apresentado na Figura 75 (a). Adicionalmente, a influência da taxa de aquecimento nesse método de sinterização pode ser observada na Figura 75 (b). A Tabela 16 complementa esses resultados com os valores de densidade aparente para as condições de sinterização por micro-ondas empregados.

Figura 75 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS-R2, R6 e R12 sinterizadas por micro-ondas (a) 1500°C/0,5h com taxa de aquecimento de 450°C/min e (b) das amostras dopadas com Gd e Sm, variando a taxa de aquecimento para 255°C/min.



Fonte: a autora.

Ao se observar a Figura 75 (a), a primeira informação a ser destacada é a manutenção da escala de reatividade dos dopantes, a qual permanece consistente com os resultados já discutidos para as amostras SSRS sinterizadas convencionalmente, bem como para as amostras SSR, em ambos os métodos de sinterização. Dessa forma, conclui-se que independentemente da rota adotada (SSR ou SSRS) ou do método de sinterização empregado (convencional ou por micro-ondas), observa-se uma formação mais rápida da fase perovskita e maior densificação nas amostras dopadas com o Sm.

Com relação ao efeito do aumento do tempo de mistura, observa-se que a amostra dopada com Y, R6-BCZYZ2-MW, apresentou o mesmo comportamento da amostra R6-BCZYZ2 (Figura 74), ou seja, um aumento na porosidade aparente (de 32,88% para 42,00%) com o incremento do tempo de mistura de 2 para 6h. Esse resultado sugere que, independentemente do método de sinterização utilizado, o aumento do tempo de mistura exerce um efeito prejudicial na sinterabilidade das amostras dopadas com Y. Conforme discutido para a sinterização convencional, tal comportamento pode estar relacionado à formação da segunda fase $\text{YCeO}_{3,5}$, cuja quantidade pode aumentar com tempos de mistura mais longos, mesmo que os difratogramas de raios X (Figura 68) não indiquem um aumento significativo na intensidade do pico correspondente a essa fase.

Para as amostras dopadas com Gd e Yb, observa-se uma melhora na densificação com o aumento do tempo de mistura para 6h, resultando em reduções de porosidade aparente de aproximadamente 8 e 4 pontos percentuais, respectivamente. No caso da amostra R12-BCZGdZ2-MW, submetida a um tempo de mistura ainda maior (12h), o nível de densificação manteve-se estável, com porosidade aparente de 15,74% e densidade aparente de $4,64 \text{ g/cm}^3$. Apesar desse avanço na sinterabilidade, os valores obtidos ainda são elevados quando comparados àqueles obtidos para a rota SSR sinterizada por micro-ondas (Figura 46).

Para as amostras dopadas com Sm, nota-se que todos os tempos de mistura empregados são eficazes em promover elevada densificação, atingindo porosidade aparente inferior a 5% nas amostras R2-BCZSmZ2-MW, R6-BCZSmZ2-MW e R12-BCZSmZ2-MW. Embora esses resultados sejam bastante expressivos para a rota SSRS, permanecem significativamente superior aos valores obtidos na rota SSR na sinterização por micro-ondas, que apresentou porosidade aparente entre 0,60-0,70% (Figura 46).

Tabela 16 - Valores de densidade aparente e porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas por micro-ondas.

SSRS	Temperatura sinterização		1500°C/0,5h	
		Taxa aquecimento	225°C/min	450°C/min
R2	BCZYZ2-MW	DA (g/cm³)	-	3,91±0,10
		PA (%)	-	32,88±3,56
R6		DA (g/cm³)	-	3,46±0,06
		PA (%)	-	42,00±0,45
R2	BCZGdZ2-MW	DA (g/cm³)	-	4,69±0,14
		PA (%)	-	22,94±1,74
R6		DA (g/cm³)	5,20±0,00	5,90±0,16
		PA (%)	12,39±0,00	14,93±1,55
R12		DA (g/cm³)	4,79±0,13	4,64±0,56
		PA (%)	20,73±1,94	15,74±2,48
R2	BCZSmZ2-MW	DA (g/cm³)	5,73±0,00	5,70±0,19
		PA (%)	3,46±0,00	4,71±0,53
R6		DA (g/cm³)	5,89±0,00	5,91±0,23
		PA (%)	2,17±0,00	3,41±0,54
R12		DA (g/cm³)	5,95±0,02	5,71±0,01
		PA (%)	2,18±1,67	4,96±0,67
R2	BCZYbZ2-MW	DA (g/cm³)	-	3,48±0,12
		PA (%)	-	43,85±2,41
R6		DA (g/cm³)	-	3,68±0,14
		PA (%)	-	39,98±1,74

Fonte: a autora.

Nota: para facilitar a visualização os valores hachurados em cinza da tabela correspondem - PA < 5%.

Avaliando a variação da taxa de aquecimento nas amostras dopadas com os elementos mais reativos, conforme apresentado na Figura 75 (b), efeitos distintos para cada dopante são identificados. No caso das amostras dopadas com Gd, os resultados não permitem uma conclusão definitiva, pois para um determinado tempo de mistura, a maior taxa (450°C/min) promove melhor densificação, enquanto em outro, a menor taxa (225°C/min) apresenta desempenho superior. Assim, seriam necessários novos testes com diferentes tempos de misturas e taxas de aquecimento para esclarecer o comportamento para as amostras dopadas com Gd.

Por outro lado, para as amostras dopadas com Sm, os resultados são consistentes. A menor taxa de aquecimento (225°C/min), correspondente a um aquecimento mais lento durante a sinterização, mostrou-se claramente benéfica para

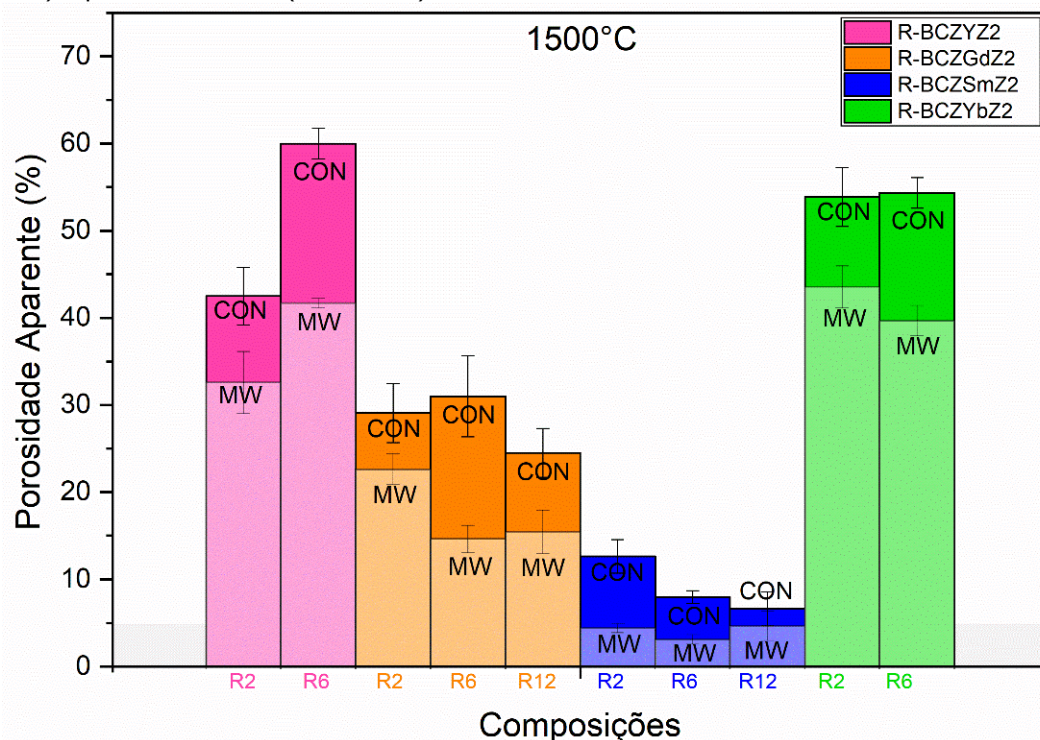
a densificação das amostras. As porosidades aparentes observadas para as amostras R2-BCZSmZ2-MW, R6-BCZSmZ2-MW e R12-BCZSmZ2-MW, foram de 3,46%, 2,17% e 2,18%, respectivamente, valores aproximadamente 50% inferiores aos obtidos com a taxa mais rápida (450°C/min).

Subasri *et al.* [157] investigaram a sinterização por micro-ondas de uma cerâmica a 1000°C/1h utilizando diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 30°C/min). De forma semelhante aos resultados apresentados neste estudo, os autores relataram que a densidade diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento. Essa redução foi atribuída ao menor tempo disponível para os processos de difusão ocorrerem e poderem promover a densificação.

Os resultados de densificação obtidos demonstraram que o efeito da taxa de aquecimento depende diretamente do método de sinterização empregado. Na sinterização convencional, a taxa mais rápida favoreceu a densificação, enquanto na sinterização por micro-ondas a taxa mais lenta se mostrou mais eficiente. Essa diferença está relacionada as escalas de tempo bastante distintas entre os dois métodos de sinterização. Por exemplo, na sinterização convencional uma taxa de aquecimento de 10°C/min corresponde a um tempo total de aquecimento de aproximadamente 2,5 horas até 1500°C, enquanto na sinterização por micro-ondas, uma taxa de 450°C/min atinge essa mesma temperatura em apenas 3 minutos (aproximadamente). Nesse contexto, uma taxa de aquecimento mais lenta (225°C/min), corresponde ao dobro do tempo de aquecimento, o que pode favorecer os mecanismos de difusão e a redistribuição de fases intermediárias, facilitando a formação da fase perovskita de forma homogênea e, conseqüentemente, a coalescência dos grãos e a redução da porosidade.

Com objetivo de facilitar a comparação entre os dois métodos de sinterização empregados para a rota SSRS, a Figura 76 apresenta os resultados de porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1500°C utilizando as maiores taxas de aquecimento em cada método, 10°C/min na sinterização convencional e 450°C/min na sinterização por micro-ondas.

Figura 76 - Valores de porosidade aparente das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min) a 1500°C.



Fonte: a autora.

A Figura 76 evidencia de forma clara que, para a rota SSRS, a sinterização por micro-ondas é mais eficiente na densificação das amostras, independentemente do dopante utilizado ou do tempo de mistura empregado. De modo geral, observa-se uma redução da porosidade aparente entre 5 e 15 pontos percentuais em relação à sinterização convencional. A menor diferença é observada nas amostras dopadas com Sm (mais reativo) e submetidas a 12h de mistura, cujos valores de porosidade aparente foram de 6,61% para a sinterização convencional e 4,96% para sinterização por micro-ondas.

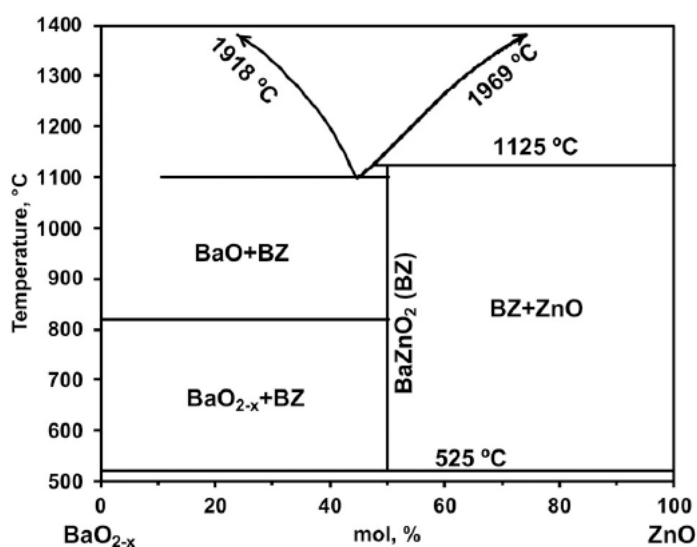
Dessa forma, pode-se afirmar que os mecanismos de sinterização diferem entre as duas rotas estudadas (SSR e SSRS). Enquanto na rota SSR os melhores níveis de densificação foram obtidos com a sinterização convencional (Tópico 5.2.1.2), na rota SSRS os melhores resultados ocorreram com a sinterização por micro-ondas.

Nikodemski *et al.* [66] sugerem que, durante a SSRS, o aditivo de sinterização M^{2+} substitui o sítio B^{4+} na estrutura perovskita, gerando defeitos compensadores de carga, como vacâncias de oxigênio e/ou buracos eletrônicos, os quais favorecem a sinterização. Por outro lado, Tong *et al.* [90] afirmaram que a formação de uma fase intermediária do tipo BaM_2NiO_5 , facilita a densificação de amostras de zirconato de

bário dopado ($M = Y, Gd, Sm$ e Dy) na sinterização reativa, pela formação da fase líquida. Essa segunda hipótese mostra-se mais coerente com os resultados apresentados para a SSRS.

A comparação entre os espectros Raman das rotas SSR e SSRS, Figura 44 e Figura 71, revela que as bandas entre ν_8 e ν_{12} , associadas aos estiramentos e distorções dos octaedros e à presença de vacâncias de oxigênio, são mais intensas na rota SSR. Esses resultados sugerem que, na rota SSRS, o aditivo de sinterização não foi incorporado a rede perovskita, mas atuou na formação de fases intermediárias, possivelmente entre o BaO e ZnO, conforme mostra o diagrama de fases binário entre o BaO_{2-x} e ZnO, apresentado na Figura 77.

Figura 77 - Diagrama de fases entre o sistema BaO_{2-x} -ZnO.



Fonte: LOUREIRO, F. J. A. *et al.* A review on sintering technology of proton conducting $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 226991, 2019 [49].

Uma investigação semelhante sobre o efeito de fases intermediárias decorrentes do uso de aditivos de sinterização nas rotas SSR e SSRS foi abordada por Fang *et al.* [154]. Os autores demonstraram que a adição de NiO em perovskitas $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, quando processadas pela rota SSR, promove menor formação da fase intermediária BaY_2NiO_5 . Isso ocorre porque, nas etapas de calcinação e moagem, os precursores (como $BaCO_3$ e Y_2O_3) são primeiramente transformados em BZY, que então reage com o NiO, possibilitando a formação da fase intermediária. Em contraste, na rota SSRS, os resultados mostraram uma quantidade mais significativa de BaY_2NiO_5 .

Além disso, como já mencionado, Figura 76, observou-se maior densificação nas amostras processadas por SSRS assistida por irradiação micro-ondas. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza do aquecimento por micro-ondas, que ocorre de forma volumétrica, promovendo o aquecimento simultâneo de toda a amostra, o que intensifica os mecanismos de sinterização.

Kumar *et al.* [159] estudaram o efeito da taxa de aquecimento e da presença de fases transitórias durante a sinterização por micro-ondas. Concluíram que taxas de aquecimento mais lentas favorecem maior tempo de difusão no estado sólido antes da formação da fase líquida, o que inibiria a sinterização via fase líquida. Dessa maneira taxas de aquecimentos mais rápidas favoreceriam o mecanismo de sinterização via fase líquida. Essa conclusão pode ser correlacionada com as taxas de aquecimento utilizadas nesse trabalho, ou seja, a sinterização por micro-ondas (450°C/min) e convencional (10°C/min).

Conforme discutido anteriormente no Tópico 3.4.3, considerando que a formação de fases ocorre durante a sinterização reativa em uma única etapa, a força motriz para a densificação pode ser significativamente intensificada devido à variação extremamente negativa da energia livre de Gibbs associada a formação da fase perovskita. Essa força motriz, combinada ao aquecimento rápido e volumétrico característico do forno micro-ondas, favorece a sinterização via fase líquida, acelera a cinética das reações envolvidas e intensifica os mecanismos de difusão, promovendo uma densificação mais eficiente das amostras.

Particular destaque na rota SSRS deve ser dado as amostras dopadas com Sm, que foram as únicas que demonstraram elevada densificação em ambos os métodos de sinterização avaliados. Esse desempenho superior está diretamente relacionado à maior reatividade do Sm, conforme já abordado. Além disso, todas as amostras dopadas com Sm sinterizadas por micro-ondas, apresentaram porosidade aparente inferior a 5%, independentemente do tempo de mistura ou da taxa de aquecimento utilizada. Esse resultado é expressivo, pois combina uma rota de processamento significativamente mais rápida, eliminando as três moagens de 6h e as duas calcinações de 1250°C/2h empregadas na rota SSR, com um método de sinterização mais rápido e eficiente, que reduz o tempo de sinterização de 4h para apenas 30 minutos.

Vale ressaltar que não foram encontrados registros na literatura, até o momento, sobre sinterização reativa por micro-ondas de perovskitas BaCeO₃-BaZrO₃.

Portanto, os resultados apresentados nesta tese representam uma contribuição significativa, proporcionando uma compreensão mais aprofundada do comportamento dos materiais SSRS dopados com ZnO na sinterização reativa, tanto no método convencional quanto por micro-ondas, e abrem caminho para futuras investigações que visem otimizar os parâmetros de sinterização para a obtenção de fases perovskitas puras e estáveis.

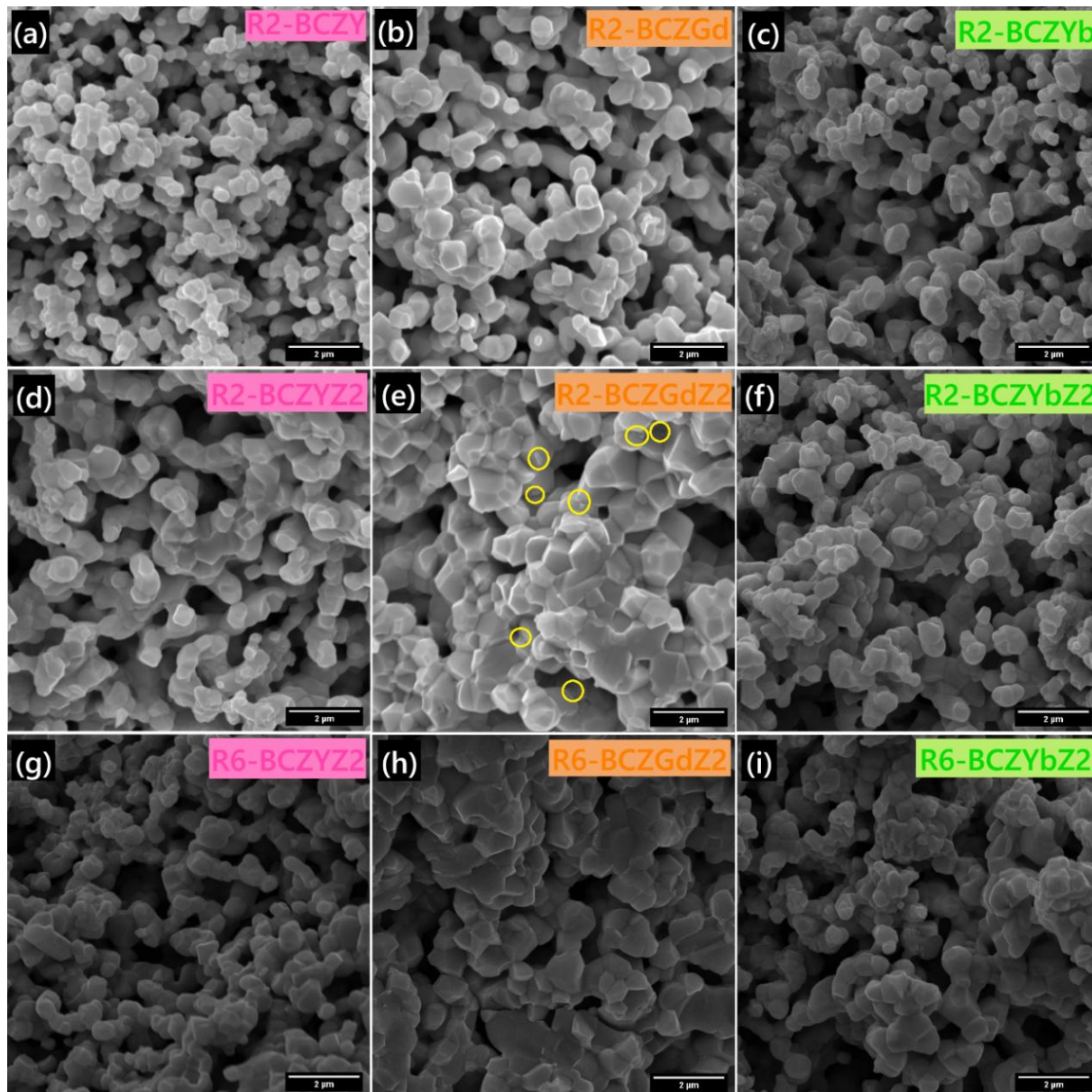
5.2.2.3 Efeito das variáveis no desenvolvimento microestrutural

O Tópico 5.2.1.3 abordou os efeitos das variáveis no desenvolvimento microestrutural nas amostras obtidas pela rota SSR, que apresentaram elevada densificação (porosidade aparente, $PA < 5\%$). No entanto, para as amostras preparadas pela rota SSRS, como a maioria das amostras apresentou elevada porosidade, optou-se por uma abordagem mais abrangente, considerando os efeitos combinados das variáveis processuais empregadas, como o método de sinterização, tempo de patamar e taxa de aquecimento.

A Figura 78 apresenta as micrografias das superfícies de fratura das amostras SSRS dopadas com Y, Gd e Yb, sinterizadas convencionalmente a $1500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pode-se notar a elevada porosidade aparente apresentada por todas as amostras, o que corrobora os dados de densificação da Tabela 15. Para as amostras dopadas com Y e Yb, elementos menos reativos, a porosidade aparente, de aproximadamente 50%, é evidente tanto para as amostras sem, quanto com o aditivo de sinterização, bem como para a mistura com maior tempo (6h). A presença da segunda fase, $\text{YCeO}_{3,5}$, identificada por DRX (Figura 64), nas amostras R2-BCZY22 e R6-BCZY22, não é detectada na microestrutura. Assim como a fase BaZrO_3 não é visualizada nas amostras dopadas com Yb.

Todas as amostras dopadas com Y e Yb apresentam uma microestrutura típica do início do processo de sinterização, composta apenas por partículas aproximadamente esféricas, com densidade relativa inferior a 70%. Observa-se a ocorrência processo de coalescência das partículas e formação de pescoços, mas não há evidências da formação de grãos bem desenvolvidos. Assim, nem a adição do ZnO, tampouco o aumento do tempo de mistura para 6h, foram efetivos em promover mecanismos de difusão significativos durante a sinterização para as amostras SSRS dopadas com Y e Yb.

Figura 78 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1500°C/4h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) R2-BCZY, (b) R2-BCZGd, (c) R2-BCZYb, (d) R2-BCZYZ2, (e) R2-BCZGdZ2 e (f) R2-BCZYbZ2 e, da mistura de 6h-SSRS (g) R6-BCZYZ2, (h) R6-BCZGdZ2 e (i) R6-BCZYbZ2.



Fonte: a autora.

Destaca-se, entretanto, as amostras dopadas com Gd, Figura 78 (b), (e) e (h). Nesse caso, observa-se uma diferença clara entre as amostras com e sem aditivo de sinterização. Na amostra sem aditivo de sinterização, R2-BCZGd (Figura 78 (b)), observa-se um comportamento distinto em relação às amostras dopadas com Y e Yb, pois além do processo de coalescência e formação de pescoços, há um aumento no tamanho de partículas e indícios da formação de grãos. Essas diferenças estão

associadas a maior facilidade de formação da fase perovskita para o uso do Gd como dopante.

Com a adição de ZnO, Figura 78 (e), verifica-se uma redução expressiva da porosidade aparente, de aproximadamente 15 pontos percentuais (de aproximadamente 45% para 30%). Esta amostra apresenta um tipo de fratura intergranular, com uma distribuição heterogênea de tamanho de grãos, cujo tamanho médio é de aproximadamente 0,80 μm . Além disso, são observadas pequenas partículas esféricas localizadas nos contornos de grãos, destacadas em amarelo. A análise de DRX dessa amostra, R2-BCZGdZ2 (Figura 64), indica a presença apenas da fase perovskita desejada. Tais partículas não são observadas na amostra com tempo de mistura de 6h, Figura 78 (h), que apresenta uma microestrutura bastante semelhante, mantendo o mesmo nível de densificação (PA ~30%).

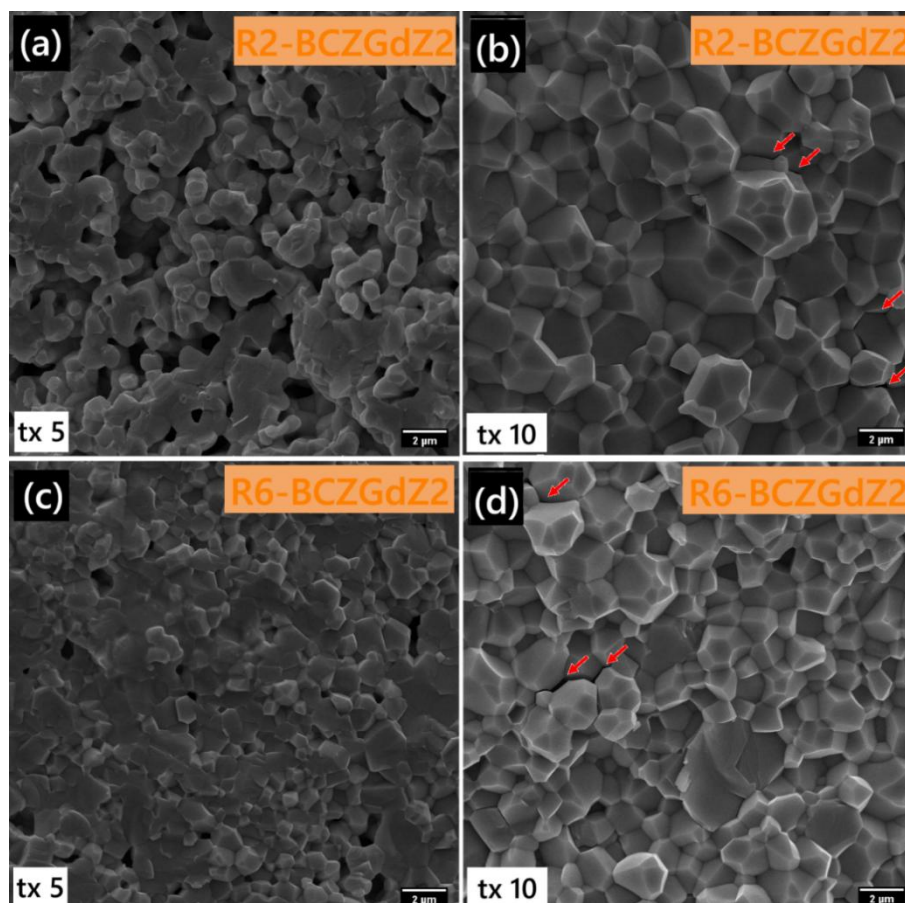
A fim de avaliar o efeito da taxa de aquecimento na microestrutura das amostras, a Figura 79 apresenta as amostras com aditivo de sinterização e dopadas com Gd, com tempos de misturas de 2 e 6h, sinterizadas convencionalmente a 1600°C/4h, com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min.

Vale destacar que não são apresentadas as micrografias das amostras dopadas com Y e Yb sinterizadas em maior temperatura (1600°C) com diferentes taxas de aquecimento, pois elas não apresentaram evolução microestrutural em relação às micrografias apresentadas na Figura 78. Ou seja, continuaram exibindo elevada porosidade aparente (~50%) e características típicas do estágio inicial do processo de sinterização.

As amostras dopadas com Gd, por sua vez, apresentaram evolução microestrutural significativa. Ao comparar as amostras R2-BCZGdZ2 e R6-BCZGdZ2 sinterizadas a 1500°C (Figura 78 (e) e (h)), com aquelas sinterizadas a 1600°C (Figura 79 (b) e (d)), com a mesma taxa de aquecimento (10°C/min), observa-se que a porosidade diminuiu expressivamente, de aproximadamente 30% para 20% (R2-BCZGdZ2) e para 14% (R6-BCZGdZ2).

É importante destacar que, nesse caso, o aumento do tempo de mistura exerceu um efeito benéfico sobre a densificação das amostras, provavelmente associado a maior energia disponível devido a elevação da temperatura de sinterização. Além disso, o crescimento de grãos foi significativamente maior, resultando em um aumento aproximado de duas vezes no tamanho médio de grão (~1,80 μm).

Figura 79 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1600°C/4h da composição R-BCZGdZ2 e variando a taxa de aquecimento. Mistura de 2h-SSRS (a) 5°C/min, (b) 10°C/min e mistura de 6h-SSRS (c) 5°C/min e (d) 10°C/min.



Fonte: a autora.

As micrografias apresentadas na Figura 79 evidenciam as diferenças microestruturais obtidas nas amostras sinterizadas convencionalmente com diferentes taxas de aquecimento. Independentemente do tempo de mistura (2 ou 6h), observa-se claramente que a maior taxa de aquecimento, ou seja, uma sinterização mais rápida, promoveu uma maior densificação, resultando na redução da porosidade aparente em aproximadamente 10 pontos percentuais para ambos os casos (R2-BCZGdZ2: de ~30% para ~20%; R6-BCZGdZ2 de ~23% para ~14%).

Embora a diminuição da porosidade aparente tenha sido expressiva e as micrografias indiquem uma densificação significativa, o resultado ainda é inferior ao ideal para aplicações como eletrólito sólido em CaCOS [14]. Para facilitar a visualização, as regiões contendo poros abertos e interconectados nos contornos de grãos foram destacadas com as setas vermelhas.

A microestrutura da amostra R2-BCZGdZ2 (Figura 79 (a)), obtida na taxa lenta de aquecimento, apresenta características indicativas de que o processo de sinterização ainda se encontrava em estágios iniciais, uma vez que há grãos bem definidos, mas também observam-se partículas esféricas, sugerindo que o processo de coalescência de grãos ainda estava em curso, o que resultou em uma baixa densificação. O tamanho médio de grão observado é de aproximadamente $0,95\text{ }\mu\text{m}$, enquanto, para a amostra obtida com a taxa de aquecimento mais rápida (10°C/min), o tamanho médio de grão praticamente dobrou, atingindo $1,95\text{ }\mu\text{m}$, Figura 79 (b).

Assim, além de favorecer a densificação, a maior taxa de aquecimento, também promoveu um crescimento acentuado de grãos. No entanto, observa-se uma considerável heterogeneidade no tamanho de grão, com a presença de grãos pequenos, na ordem de $1\text{ }\mu\text{m}$, e outros com crescimento anômalo, alcançando cerca de $4\text{ }\mu\text{m}$.

Para as amostras com maior tempo de mistura (6h), Figura 79 (c) e (d), o mesmo efeito benéfico da maior taxa de aquecimento é observado, com diminuição na porosidade aparente e crescimento de grãos, que passaram de um tamanho médio de $0,93\text{ }\mu\text{m}$ (5°C/min) para $1,70\text{ }\mu\text{m}$ (10°C/min). Assim como nas amostras com tempo de mistura de 2h, os poros abertos e interconectados identificados na Figura 79 (d) foram destacados com as setas vermelhas.

Comparando os dois tempos de mistura, evidencia-se novamente o efeito benéfico do maior tempo de mistura nas amostras dopadas com Gd. Especificamente, no caso da taxa lenta de aquecimento (Figura 79 (a) e (c)), observa-se que, para o maior tempo de mistura (6h), o estágio inicial de sinterização já foi concluído, sendo notados apenas grãos bem definidos.

As micrografias das amostras dopadas com Sm e sinterizadas com a menor taxa de aquecimento (5°C/min) não são apresentadas porque os efeitos verificados na microestrutura são semelhantes aos descritos para as amostras dopadas com Gd. Na sinterização a $1500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, as amostras R2-BCZSmZ2 apresentaram redução da porosidade aparente de $\sim 16\%$ para $\sim 12\%$ e crescimento de grãos de $1,35\text{ }\mu\text{m}$ para $1,76\text{ }\mu\text{m}$. Para as amostras R6-BCZSmZ2, os resultados obtidos foram uma redução na porosidade aparente de $\sim 15\%$ para 8% e aumento no tamanho médio de grãos de $1,59\text{ }\mu\text{m}$ para $2,03\text{ }\mu\text{m}$.

No caso da sinterização a $1600^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, o efeito benéfico da maior taxa de aquecimento foi ainda mais expressivo, sendo que as amostras R2-BCZSmZ2

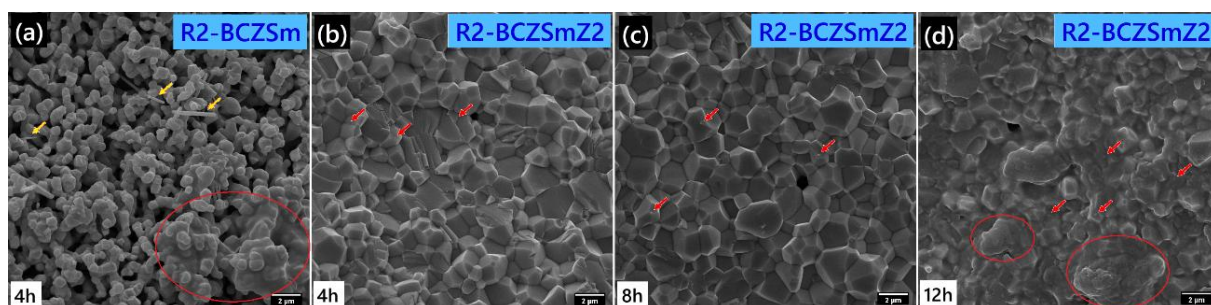
apresentaram uma diminuição da porosidade aparente de ~23% para ~7%, com crescimento de grãos de 1,07 μm para 2,49 μm . Já para as amostras R6-BCZSmZ2, a porosidade aparente foi reduzida de ~16% para 8%, enquanto o tamanho médio de grão aumentou de 1,11 μm para 2,36 μm .

Portanto, para as amostras dopadas com Gd e Sm, tanto o aumento do tempo de mistura quanto a adoção de uma maior taxa de aquecimento se mostraram benéficos para a evolução microestrutural. Como mencionado anteriormente no Tópico 5.2.2.2, a menor taxa de aquecimento, 5°C/min, pode ser suficientemente lenta para favorecer a difusão no estado sólido antes da ocorrência da sinterização via fase líquida, prejudicando a densificação das amostras.

Adicionalmente, é importante ressaltar que, em alguns casos, a menor taxa de aquecimento também resultou em formação incompleta da fase perovskita desejada. Já o efeito benéfico do maior tempo de mistura pode estar associado a diminuição do tamanho de partícula do pó, o que aumenta a força motriz para a difusão, ou seja, a redução da energia de superfície do material.

A Figura 80, por sua vez, mostra o efeito do tempo de patamar de sinterização na microestrutura formada para as amostras dopadas com Sm, com um tempo de mistura de 2h, sinterizadas convencionalmente a 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 80 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa convencional a 1500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, variando o patamar de sinterização, da mistura de 2h-SSRS: R2-BCZSm (a) 4h e R2-BCZSmZ2 (b) 4h, (c) 8h e (d) 12h.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a 2 μm .

A Figura 80 (a) apresenta a microestrutura da amostra R2-BCZSm, ou seja, sem o uso do aditivo de sinterização, com o objetivo de evidenciar o efeito benéfico do ZnO no processo de sinterização. Na ausência do ZnO, observam-se diversas características típicas de uma sinterização incompleta, como por exemplo, uma

extensa região correspondente ao estágio inicial, com indícios claros de empescoamento das partículas. Além disso, conforme destacado pelo círculo vermelho, nota-se a presença de uma região com características associadas à formação de uma fase líquida, que está molhando as partículas, favorecendo a sinterização via fase líquida. Também podem ser observadas partículas alongadas, com morfologia de bastonetes, que podem ser atribuídas a presença de BaCO_3 [105], a qual não foi confirmada pelos resultados de DRX (Figura 60).

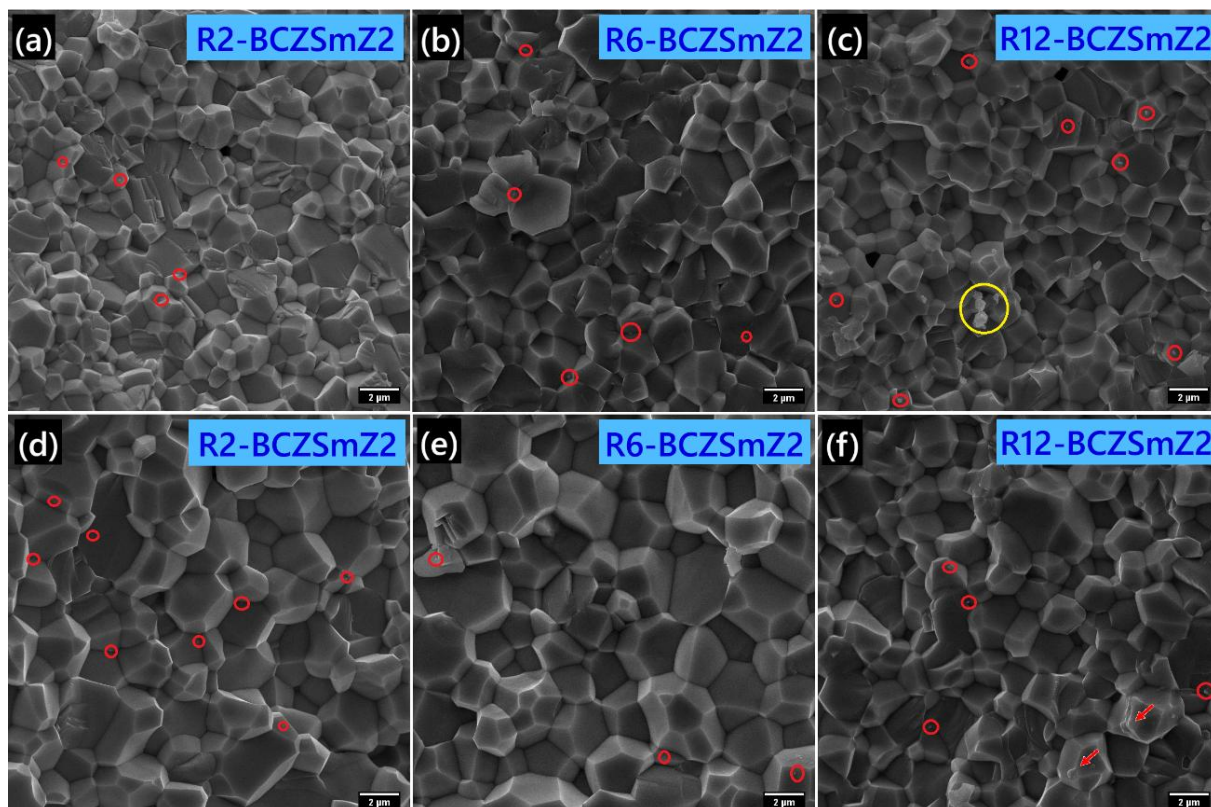
Nas amostras com o aditivo de sinterização, conforme apresentado na Figura 80 (b), (c) e (d), observa-se nitidamente uma microestrutura com maior densificação, característica de estágios mais avançados do processo de sinterização, evidenciando o efeito benéfico do uso do aditivo. Comparando os diferentes tempos de patamar de sinterização, entre 4 e 8h, não se verificam alterações microestruturais significativas. Ambas as amostras exibem uma fratura do tipo intergranular, porosidade aparente em torno de ~15% e a presença de pequenas partículas esféricas, destacadas pelas setas vermelhas. A única diferença microestrutural observada está relacionada ao crescimento de grãos, que foi promovido pelo aumento do tempo de patamar, passando de um tamanho médio de 1,35 μm (Figura 80 (b)) para 1,88 μm (Figura 80 (c)). Esse comportamento é esperado, uma vez que, com o aumento do tempo de manutenção na temperatura de sinterização, os grãos maiores tendem a crescer às custas dos menores. Esse fenômeno ocorre devido à diferença no potencial químico e na concentração de vacâncias entre as regiões interna e externa da superfície de um grão. Como resultado, estabelece-se um fluxo de vacâncias e átomos em sentidos opostos, favorecendo o crescimento dos grãos maiores em detrimento dos menores [61,62].

Para a amostra sinterizada com o maior patamar, 12h (Figura 80 (d)), o nível de densificação permaneceu equivalente, contudo, a microestrutura revelou a presença de uma fase líquida, destacada pelos círculos vermelhos, muito provavelmente associada ao aditivo de sinterização, ZnO . Esses resultados indicam que o prolongamento do tempo de patamar não contribui de forma significativa para a melhoria da microestrutura e, além disso, pode favorecer o aparecimento de fases líquidas.

Por fim, a Figura 81 apresenta as amostras SSRS com menor valores de porosidade aparente obtidas na sinterização convencional. São exibidas as amostras dopadas com Sm, processadas com diferentes tempos de mistura (2, 6 e 12h) e

submetidas a distintas temperaturas de sinterização (1500°C e 1600°C/min), utilizando uma taxa de sinterização de 10°C/min.

Figura 81 - Micrografias da superfície de fratura da composição R-BCZSmZ2 na sinterização reativa convencional, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a 1500°C/4h (a) R2-BCZSmZ2, (b) R6-BCZSmZ2, (c) R12-BCZSmZ2 e a 1600°C/4h (d) R2-BCZSmZ2, (e) R6-BCZSmZ2 e (f) R12-BCZSmZ2.



Fonte: a autora.

Todas as micrografias apresentadas na Figura 81 evidenciam um elevado nível de densificação, heterogeneidade no tamanho de grãos e fratura predominantemente intergranular. Na sinterização realizada a 1500°C/min, observa-se uma redução progressiva da porosidade aparente com o aumento do tempo de mistura, passando de 12,64% (Figura 81 (a)), para 7,97% (Figura 81 (b)) e 6,91% (Figura 81 (c)). Embora essa evolução não seja tão evidente nas regiões microestruturais observadas, alguns poros isolados são visíveis.

Por outro lado, na sinterização a 1600°C, a diminuição da porosidade aparente é menos expressiva, variando de 7,05% (Figura 81 (e)) para 8,17% (Figura 81 (f)) e 4,96% (Figura 81 (g)). Diferenças mais significativas são observadas no crescimento de grãos, sendo evidente que a sinterização na maior temperatura promove um crescimento mais acentuado, resultando em tamanhos médios superiores a 2 μm.

Esse mesmo nível de crescimento de grãos foi observado para a amostra R6-BCZSmZ2 sinterizada a 1500°C/min (Figura 81 (b)).

Esse comportamento, ou seja, variações pouco expressivas em função do tempo de mistura e da temperatura de sinterização, pode ser atribuído à alta reatividade conferida pela dopagem com Sm, combinada ao uso do aditivo de sinterização, conforme discutido anteriormente.

Todas as micrografias também apresentam partículas esféricas extremamente pequenas tanto nos contornos quanto sobre a superfície de fratura dos grãos, destacadas pelos círculos vermelhos, que podem ser correlacionadas com os resultados de DRX e atribuídas à formação de uma segunda fase perovskita, caracterizada por uma maior razão Ce/Zr, $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (Figura 64 e Figura 66).

Além disso, para as amostras R12-BCZSmZ2, duas características adicionais merecem destaque. Na sinterização a 1500°C (Figura 81 (c)), nota-se a presença de um aglomerado de partículas, indicadas em amarelo, o que podem ser relacionados a uma segregação da segunda fase perovskita comentada anteriormente. Já na sinterização a 1600°C/min, a amostra R12-BCZSmZ2 apresenta regiões com características típicas de uma fase líquida, destacadas pelas setas vermelhas. É importante ressaltar que são justamente essas duas amostras, provenientes da mistura de 12h, que atingiram porosidades aparentes inferiores a 5% (considerando o desvio padrão), sendo, portanto, selecionadas para avaliação das propriedades elétricas.

Junfu Bu *et al.* [156] obtiveram tamanhos médio de grãos para a perovskita $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Ln}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, dopada com Y, Sm, Gd e utilizando 1% em peso de NiO como aditivo de sinterização, variando entre 2 e 3 μm . Esses valores são semelhantes aos observados para algumas amostras R-BCZGdZ2 e R-BCZSmZ2 (com misturas de 2, 6 ou 12h), sinterizadas a 1500°C e/ou 1600°C, utilizando a taxa de aquecimento mais elevada (10°C/min). Por sua vez, Meng *et al.* [51] demonstraram a influência do aumento da concentração de Sm na perovskita $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$, obtida via sinterização reativa no estado sólido. Os autores observaram um acentuado crescimento de grãos (>10 μm) quando o teor de Sm utilizado foi de 10%, resultado que também foi correlacionado ao longo tempo de sinterização empregado (18h).

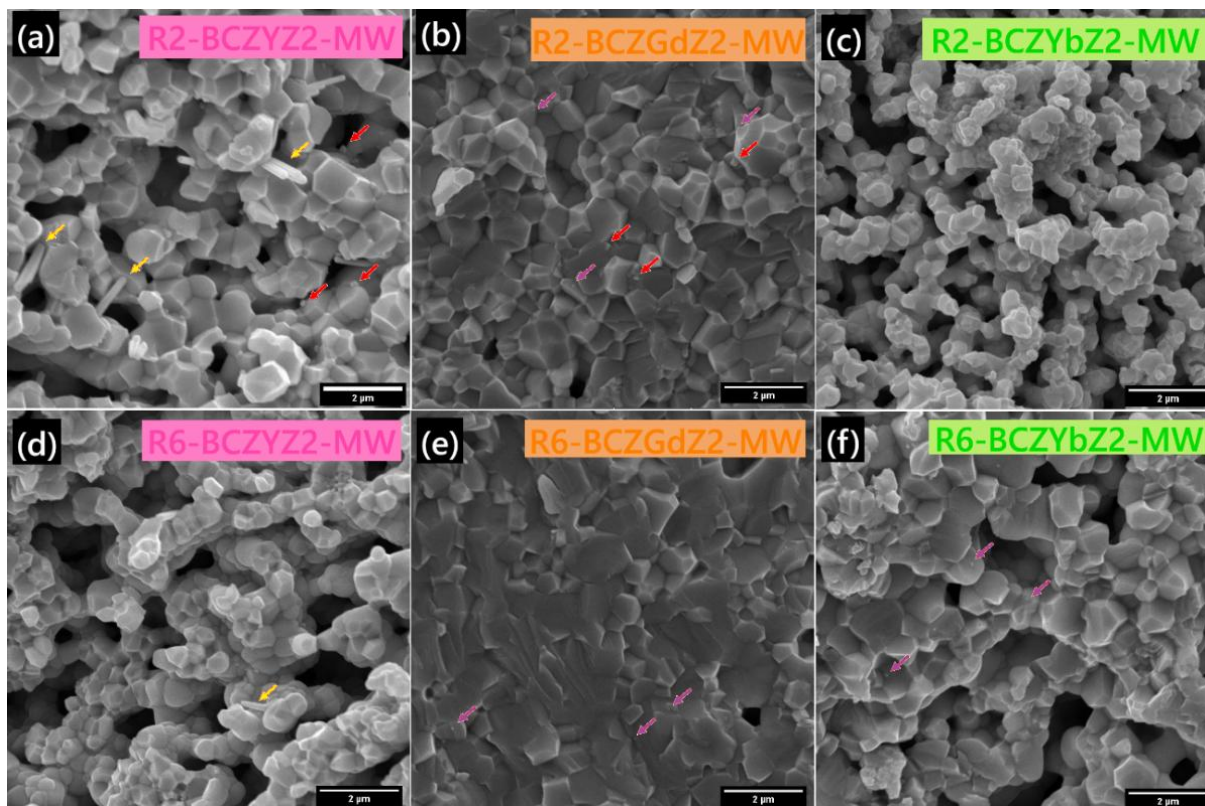
Uma comparação do crescimento de grãos entre diferentes métodos de síntese e sinterização foi realizada por Ricote *et al.* [160], para a perovskita $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Os autores obtiveram, tanto para SSR quanto para SSRS, grãos uniformes e relativamente grandes, variando de 1 a 6 μm , sendo que, para a rota SSR, os tamanhos médios de grão foram menores. Esse comportamento foi associado à formação da fase líquida induzida pela presença de NiO durante a sinterização, a qual favoreceu o crescimento de grão na rota SSRS. Comparando os tamanhos médios de grãos obtidos neste estudo para as amostras dopadas com Gd e Sm, Tabela 13, verifica-se uma diferença de aproximadamente 0,60 μm entre as rotas, sendo que a rota SSRS promoveu um crescimento de grãos mais significativo, mesmo sob condições similares de sinterização (1500°C/4h).

Adicionalmente, Ricote *et al.* [160] destacaram que, ao utilizar a *Spark Plasma Sintering* (SPS), os tamanhos médios de tamanho de grão foram reduzidos para cerca da metade, na faixa de 0,3-0,8 μm , devido ao curto tempo de permanência em alta temperatura e à elevada taxa de aquecimento. A fim, de comparar os resultados obtidos pela rota SSRS, as Figura 82 e Figura 83 apresentam as microestruturas obtidas para as amostras SSRS sinterizadas por micro-ondas. Os resultados de densificação obtidos corroboram os dados apresentados na Tabela 16.

A Figura 82 apresenta as micrografias das amostras aditivadas e dopadas com Y, Gd e Yb, preparadas com distintos tempos de mistura (2 e 6h) sinterizadas por micro-ondas a 1500°C/0,5h com taxa de aquecimento de 450°C/min. Para as amostras dopadas com Y, R2-BCZY22-MW (Figura 82 (a)) e R6-BCZY22-MW (Figura 82 (d)), observa-se que a sinterização não foi completa. Ambas as amostras apresentam partículas alongadas com morfologia de bastonetes, destacadas pelas setas amarelas, as quais podem ser associadas ao precursor BaCO_3 , que não é identificado nas análises de DRX (Figura 68), mas é detectado nos espectros Raman (Figura 70).

Figura 82 - Micrografias da superfície de fratura da sinterização reativa por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min, das amostras da mistura de 2h-SSRS (a) R2-BCZYZ2-MW, (b) R2-BCZGdZ2-MW, (c) R2-BCZYbZ2-MW e mistura de 6h-SSRS (d) R6-BCZYZ2-MW, (e) R6-BCZGdZ2-MW e (f) R6-BCZYbZ2-MW.



Fonte: a autora.

Além dessa fase, a amostra R2-BCZYZ2-MW apresenta uma grande quantidade de partículas esféricas, indicadas pelas setas vermelhas, que corroboram os resultados de DRX, Figura 68, os quais evidenciam a presença de uma segunda fase, $\text{YCeO}_{3,5}$. Embora a análise de DRX da amostra com maior tempo de mistura (6h) também revele a presença desta segunda fase, ela não é visualizada na micrografia.

Um comportamento não esperado é observado para a amostra R6-BCZYZ2-MW, que apresenta uma microestrutura composta por partículas menores ($\sim 0,50 \mu\text{m}$), indicando que ainda se encontra nos estágios iniciais de sinterização, com uma maior porosidade aparente ($\sim 42\%$) em comparação com a amostra R2-BCZYZ2-MW ($\sim 33\%$). Quando comparadas à sinterização convencional, Figura 78, nota-se que a sinterização por micro-ondas promoveu um desenvolvimento microestrutural mais efetivo, reduzindo a porosidade aparente em quase 20 pontos percentuais.

Para as amostras dopadas com Yb, a microestrutura obtida para a amostra R2-BCZYbZ2-MW (Figura 82 (c)) é semelhante à observada na sinterização

convencional, caracterizando-se por um estágio inicial de sinterização. Alguns grãos são visíveis, mas a maioria das partículas ($\sim 0,40 \mu\text{m}$) possui morfologia esférica com indícios de empescoamento, o que está em concordância com o DRX, Figura 68, que indica a presença da fase BaZrO_3 . Com o aumento do tempo de mistura para 6h, Figura 82 (f)), nota-se uma evolução microestrutural em relação ao crescimento de grãos, tendo um tamanho médio de $\sim 0,70 \mu\text{m}$.

Além disso, na amostra R6-BCZYbZ2-MW ocorre a formação de uma segunda fase (destacada pelas setas roxas), extremamente pequena e distinta daquela observada na amostra R2-BCZY2-MW. A partir da correlação com os resultados de DRX, Figura 68, essa fase pode ser atribuída a perovskita de maior razão Ce/Zr.

No que se refere à densificação, o tempo de mistura não promoveu alterações significativas nas amostras dopadas com Yb, com porosidade aparente de aproximadamente 44% (2h) e 40% (6h). Quando comparadas à sinterização convencional, os resultados obtidos com a sinterização por micro-ondas são expressivos, visto que as microestruturas observadas nas amostras R2-BCZYbZ2 e R6-BCZYbZ2 (Figura 78) são extremamente porosas, sem indícios de formação de grãos.

Resultados notáveis novamente são observados para as amostras dopadas com Gd. Ambas as amostras, R2-BCZGdZ2-MW e R6-BCZGdZ2-MW, apresentam um elevado nível de densificação, fratura predominantemente intergranular e presença de poros fechados isolados, indicando que se encontram em estágios mais avançados de sinterização em comparação às demais amostras analisadas na mesma Figura 82. Independentemente do tempo mistura (2 ou 6h), as amostras dopadas com Gd exibiram heterogeneidade no tamanho de grão, com valor médio de $0,75 \mu\text{m}$.

As diferenças entre as duas amostras estão relacionadas a porosidade aparente e a formação de fases secundárias. A amostra R2-BCZGdZ2-MW apresenta uma porosidade de $\sim 23\%$ e duas distintas partículas menores. Em destaque pelas setas vermelhas, uma fase secundária semelhante a observada na amostra R2-BCZY2-MW (Figura 82(a)), atribuída a interação entre o dopante e o CeO , conforme identificado no DRX, Figura 68. E outra fase, extremamente pequena e semelhante ao observado para o Yb, destacada pelas setas roxas.

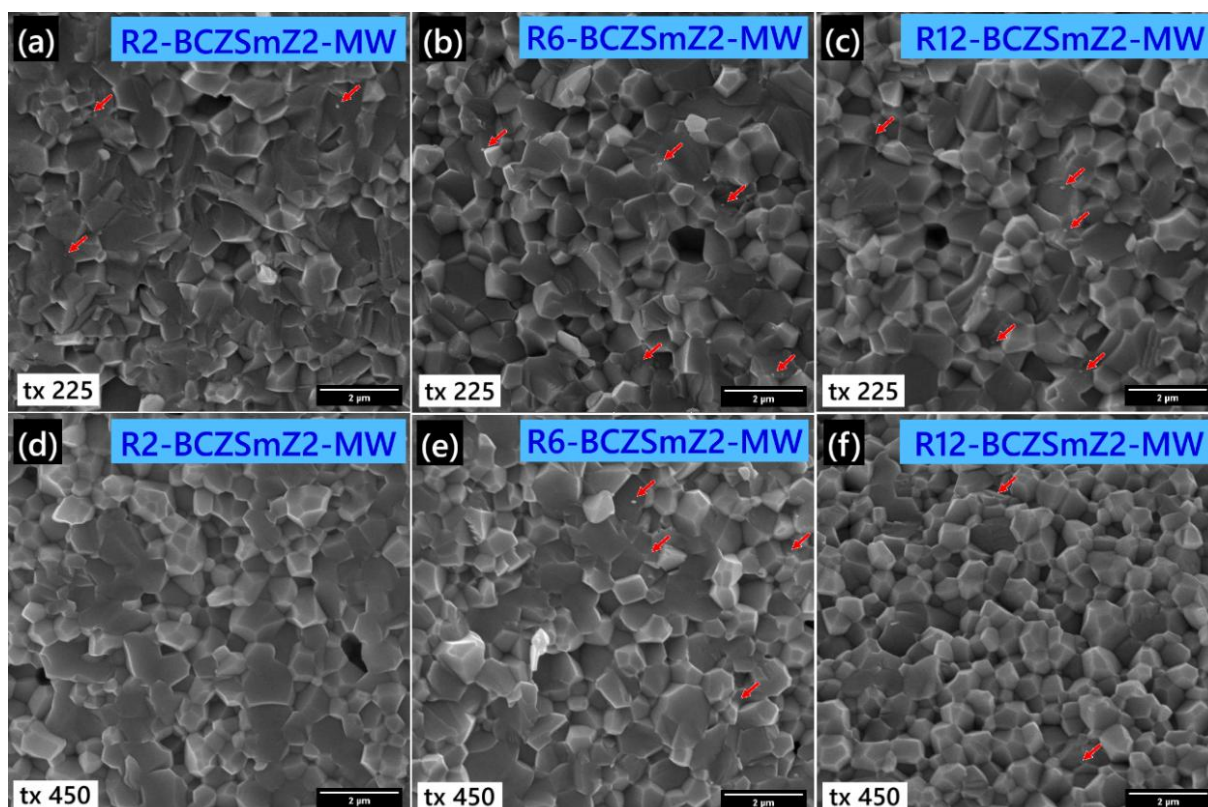
Por sua vez, a amostra R6-BCZGdZ2-MW apresenta uma redução da porosidade aparente para $\sim 15\%$, com a presença exclusiva da fase secundária menor

(setas roxas), atribuída a fase perovskita $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, conforme evidenciados no DRX, Figura 68.

Os resultados de densificação obtidos para as amostras dopadas com Gd, sinterizadas por micro-ondas a $1500^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$, são comparáveis aos obtidos na sinterização convencional a $1600^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Contudo, destaca-se uma diferença marcante no crescimento de grãos, associado a combinação de uma taxa ultrarrápida de aquecimento e tempo reduzido de patamar utilizados na irradiação por micro-ondas.

Por fim, a Figura 83, apresenta as micrografias das amostras R-BCZSmZ2-MW submetidas a distintas taxas de aquecimento, cujas microestruturas corroboram com os dados apresentados na Tabela 16.

Figura 83 - Micrografias da superfície de fratura da composição R-BCZSmZ2-MW na sinterização reativa por micro-ondas a $1500^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ com de taxa de aquecimento: $225^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) R2-BCZSmZ2-MW, (b) R6-BCZSmZ2-MW, (c) R12-BCZSmZ2-MW e $450^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (d) R2-BCZSmZ2-MW, (e) R6-BCZSmZ2-MW e (f) R12-BCZSmZ2-MW.



Fonte: a autora.

Nota: escala correspondente a $2\mu\text{m}$.

Todas as amostras SSRS dopadas com Sm apresentam um elevado nível de densificação, com fratura predominantemente intergranular e tamanho médio de grão

entre 0,70 e 0,80 μm . Diversos autores [82,144,161] relataram que, quanto mais rápida a taxa de aquecimento na sinterização por micro-ondas, menor tende a ser o tamanho médio de grão, resultando em microestruturas mais refinadas. Por outro lado, Egorov *et al.* [162] observaram um crescimento de grãos acentuado durante a sinterização por micro-ondas da céria dopada com Gd, mesmo utilizando um tempo de sinterização cerca de três vezes menor e uma taxa de aquecimento mais elevada.

Cabe destacar que esses comportamentos relatados na literatura se referem a métodos tradicionais de síntese, seja no estado sólido ou por rotas úmidas. Neste estudo, entretanto, para a sinterização reativa (SSRS), não são evidenciados efeitos significativos de aumento ou redução no crescimento de grãos em função do tempo de mistura ou da taxa de aquecimento empregada na sinterização por micro-ondas, tanto para amostras dopadas com Gd quanto com Sm. Embora as micrografias das amostras dopadas com Gd e sinterizadas na taxa mais lenta (225°C/min) não sejam apresentadas, o tamanho médio de grãos obtidos também foi de aproximadamente 0,75 μm , indicando comportamento microestrutural em relação ao crescimento de grão semelhante aos observado para as amostras dopadas com Sm.

Nas microestruturas da Figura 83, com exceção da amostra R2-BCZSmZ2-MW sinterizada com a taxa de aquecimento de 450°C/min, observou-se a presença de uma segunda fase, de morfologia esférica e extremamente pequena. Embora, do ponto de vista de densificação, as amostras sinterizadas com a menor taxa de aquecimento (225°C/min) apresentem menores valores de porosidade aparente, de modo geral, elas apresentam maior quantidade desta segunda fase. Nos resultados de DRX, Figura 67 e Figura 68, apenas a amostra R12-BCZSmZ2-MW (450°C/min) evidencia a presença da fase perovskita com maior razão Ce/Zr, não sendo possível atribuir diretamente essa fase as demais amostras.

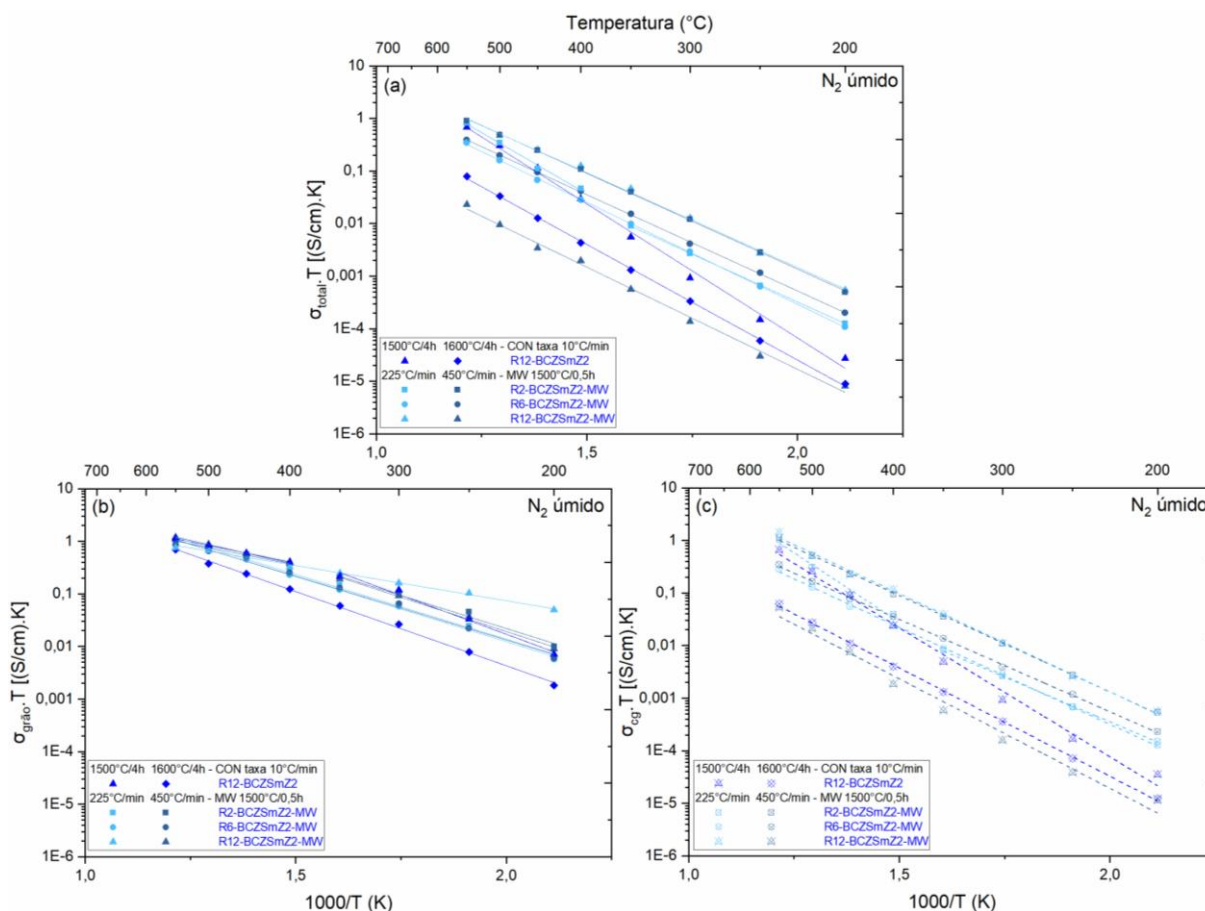
Comparando com as amostras R-BCZSmZ2 sinterizadas convencionalmente (Figura 81), assim como observado para o caso do dopante Gd, a principal diferença está no crescimento de grãos. No caso da sinterização por micro-ondas, o tamanho médio de grão é em torno de 0,75 μm , enquanto na sinterização convencional está próximo de 2 μm . O impacto do menor tamanho de grão e da redução da porosidade aparente obtidos na sinterização por micro-ondas sobre as propriedades elétricas será discutido no Tópico 5.2.2.4.

5.2.2.4 Efeito das variáveis na condutividade elétrica dos eletrólitos BCZM

Como descrito no Tópico 4.4.5, as medidas de condutividade elétrica foram realizadas apenas nas amostras que apresentaram porosidade aparente inferior a 5%. No caso da rota SSRS, independentemente do método de sinterização empregado, apenas as amostras dopadas com Sm apresentaram uma densificação adequada para aplicação como eletrólito em CaCOS.

Os valores de condutividade elétrica total, do grão e do contorno de grão para as amostras SSRS, sinterizadas tanto convencionalmente quanto por micro-ondas, são apresentados na Figura 84. A Tabela 17 complementa esses dados, apresentando outros parâmetros da resposta elétrica, como a espessura de contorno de grão e as energias de ativação total, bem como aquelas associadas ao grão e contorno de grão.

Figura 84 - Condutividade elétrica (a) total, (b) grão e (c) contorno de grão das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.



Fonte: a autora.

Na Figura 84 (a) observam-se três grupos distintos em relação a condutividade elétrica total e uma amostra, R12-BCZSmZ2 (1500°C), que apresenta um comportamento singular. Esta amostra, sinterizada convencionalmente a 1500°C, embora exiba elevado valor de condutividade elétrica total (0,84 mS/cm) na temperatura mais alta de medição (550°C), comparável ao das amostras com melhor desempenho, apresenta uma redução abrupta. Em menores temperaturas de medição (200°C), a sua condutividade corresponde ao terceiro pior desempenho, situando-se abaixo da maioria das amostras sinterizadas por micro-ondas.

Ao analisar a condutividade de grão desta amostra (Figura 84 (b)), nota-se que os valores são comparáveis aos da maioria das outras amostras, indicando que este não é o fator responsável pela queda acentuada da condutividade total. É importante destacar que, em relação a energia de ativação para o grão, a amostra apresenta duas faixas distintas, uma entre 550-400°C e outra entre 350-200°C, com valores de 0,35 eV e 0,63 eV, respectivamente (Tabela 17). Isso sugere que, em ambas as faixas, a condução é dominada por prótons, contudo, em temperaturas mais baixas, a energia disponível para superar as barreiras de ativação é insuficiente, resultando em menor condutividade.

A condutividade elétrica do contorno de grão da amostra R12-BCZSmZ2 (1500°C), Figura 84 (c), apresenta comportamento semelhante ao descrito para a condutividade total. Destaca-se que a energia de ativação do contorno de grão, Tabela 17, apresenta valores característicos de condução iônica. Como a condutividade de contorno de grão é a dominante na faixa de temperatura de medição, ela influencia a condutividade total da amostra, a qual apresenta também um valor de energia de ativação típico de condução iônica (1,01 eV).

Na microestrutura desta amostra (Figura 81 (c)), duas características principais são observadas: (1) a presença de partículas esféricas de segunda fase (destaque vermelho), associadas à formação de uma perovskita com maior razão Ce/Zr (Figura 64), e (2) partículas semelhantes ao pó inicial (destaque amarelo). Além disso, esta amostra apresenta a maior porosidade aparente (6,91%) dentre as amostras avaliadas por espectroscopia de impedância.

Adicionalmente, os espectros Raman (Figura 69) identificam bandas características de BaCO₃ remanescente, além da detecção da banda (ν_{14}) associada ao Sm³⁺, o qual possivelmente se encontra segregado na microestrutura da amostra.

Todos esses fatores associados, ou seja, presença de segunda fase, maior porosidade, resíduos de BaCO_3 e possível segregação de Sm^{3+} , podem estar contribuindo para o comportamento abrupto de redução na condutividade total observado na amostra R12-BCZSmZ2 (1500°C).

Tabela 17 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSRS, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

Sinterização		Tamanho de grão (μm)	σ_{total} 550°C (mS/cm)	δ_{cg} (nm)	Ea (eV)		
					grão	CG	total
1500°C	R12-BCZSmZ2	1,68±0,63	0,84	5,60	0,35 ¹ 0,63 ²	1,05	1,01
1600°C	R12-BCZSmZ2	2,00±0,58	0,10	30,10	0,60	0,88	0,87
1500°C Taxa 225°C/min	R2-BCZSmZ2-MW	0,75±0,24	1,00	7,20	0,53	1,13 ¹ 0,73 ²	0,93 ¹ 0,72 ²
	R6-BCZSmZ2-MW	0,74±0,28	0,42	7,40	0,53	0,79	0,77
	R12-BCZSmZ2-MW	0,79±0,24	1,01	-	0,29	0,80	0,71
1500°C Taxa 450°C/min	R2-BCZSmZ2-MW	0,72±0,27	1,11	3,60	0,34 ¹ 0,54 ²	0,78	0,72
	R6-BCZSmZ2-MW	0,81±0,24	0,47	7,70	0,52	0,75	0,73
	R12-BCZSmZ2-MW	0,67±0,22	0,03	20,76	0,39 ¹ 0,56 ²	0,89	0,77

Fonte: a autora.

Nota: δ_{cg} = espessura de contorno de grão (uma amostra não apresentou a medida de capacitância de grão, impossibilitando o cálculo); Ea = energia de ativação; CG = contorno de grão. ¹ Energia de ativação na faixa de temperatura entre 550-400°C; ² Energia de ativação na faixa de temperatura entre 350-200°C.

Na Figura 84 (a), observa-se um grupo intermediário de condutividade elétrica total, formado por três amostras sinterizadas por micro-ondas R2-BCZSmZ2-MW (taxa 225°C/min) e R6-BCZSmZ2-MW (taxas 225°C/min e 450°C/min). Esse grupo apresenta características microestruturais semelhantes, o que justifica esse comportamento intermediário e similar, aspectos que serão discutidos na sequência.

Na faixa superior de temperaturas de medição (550-400°C), a amostra com menor tempo de mistura (R2-BCZSmZ2-MW) apresenta maiores valores de condução, atingindo até a 1,00 mS/cm a 550°C (Tabela 17). Contudo, em menores temperaturas de medição, essa condutividade diminui, ficando inferior à da amostra R6-BCZSmZ2-MW com maior taxa de aquecimento, e equivalente à da amostra R6-BCZSmZ2-MW com taxa de aquecimento inferior.

A amostra R2-BCZSmZ2-MW apresenta duas faixas distintas de energia de ativação, correspondentes a essas variações na condutividade elétrica total, com

valores de 0,93 eV e 0,72 eV, indicando que, em temperaturas mais elevadas, a condutividade é governada por portadores iônicos além dos protônicos. Como mencionado anteriormente, esse comportamento de condutividade mista é esperado e frequentemente verificado em perovskitas do sistema $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$.

Ao analisar a condutividade elétrica do grão, (Figura 84 (b)) dessas três amostras, nota-se que são similares, com a mesma energia de ativação ($\sim 0,53$ eV), o que caracteriza uma condução majoritária de portadores protônicos. Além disso, todas possuem valores semelhantes de espessura de contorno de grão, entre 7,20 e 7,70 nm, sugerindo que a barreira para a condução no contorno de grão é semelhante entre elas. A microestrutura dessas amostras (Figura 83) também é similar, sendo que todas exibem partículas esféricas de segunda fase. Adicionalmente, a porosidade aparente de ambas as amostras é em torno de $\sim 3\%$ (Tabela 14), o que corrobora os resultados semelhantes de condutividade elétrica total.

Ao realizar uma análise mais minuciosa entre as amostras com tempo de mistura de 6h, verifica-se que a amostra sinterizada com maior taxa de aquecimento ($450^\circ\text{C}/\text{min}$) apresenta uma condutividade elétrica total ligeiramente superior, especialmente em menores temperaturas de medição. Esse comportamento está associado a condutividade elétrica do contorno de grão dessa amostra, Figura 84 (c). Embora a espessura de contorno de grão das duas amostras seja semelhante, a amostra R6-BCZSmZ2-MW ($450^\circ\text{C}/\text{min}$) apresenta uma energia de ativação ligeiramente menor (0,75 eV). A hipótese para essa menor barreira energética é que, nessa taxa de aquecimento, a segunda fase de morfologia esférica não esteja localizada preferencialmente nos contornos de grãos. Associado a isso, seu tamanho de grão é ligeiramente maior ($0,81\ \mu\text{m}$), o que implica em um menor volume total de contornos de grãos, favorecendo uma maior condução.

É importante destacar que os valores de energia de ativação de ambas as amostras são bem inferiores aos encontrados para a amostra R2-BCZSmZ2 (1500°C), descrita anteriormente. Esse efeito será discutido ao final desse tópico.

As menores condutividades elétricas são observadas para uma amostra sinterizada convencionalmente (R12-BCZSmZ2) e outra sinterizada por micro-ondas (R12-BCZSmZ2-MW), sendo a condutividade da amostra sinterizada por micro-ondas inferior àquela da sinterizada pelo método convencional.

A amostra R12-BCZSmZ2, sinterizada convencionalmente a 1600°C , apesar de apresentar uma menor porosidade aparente (4,36%) e maior tamanho médio de

grão (2,00 μm) do que a sinterizada convencionalmente a 1500°C (6,91%; 1,68 μm), que indicariam, teoricamente, um comportamento elétrico superior, exibe, pelo contrário, um desempenho elétrico extremamente inferior.

Essa baixa condutividade elétrica da amostra R12-BCZSmZ2 (1600°C) está associada ao pior comportamento condutivo tanto do grão quanto do contorno de grão dessa amostra. A condutividade do grão dessa amostra é o pior dentre todas, conforme evidenciado na Figura 84 (b), tendo um dos maiores valores de energia de ativação (0,60 eV) associado a essa região. Esse comportamento corrobora o observado na microestrutura da amostra (Figura 81), que revela a presença da segunda fase esférica localizada na superfície e contornos de grãos e, principalmente, de fase líquida molhando a superfície dos grãos.

Com relação a condutividade elétrica do contorno de grão, além de ser influenciada pela essa segunda fase mencionada, é também impactada pela possível segregação de Sm^{3+} na região do contorno, identificado pelos espectros Raman (semelhante ao da amostra sinterizada a 1500°C - Figura 69). Esses dados justificam o elevado valor de espessura de contorno de grão, sendo o maior dentre todas as amostras (~30 nm), o que se reflete em uma maior energia de ativação associada ao contorno de grão (0,88 eV).

Portanto, apesar de um elevado tamanho médio de grão, que representa um menor volume relativo de contornos, a elevada resistividade desses contornos de grãos, atribuída a barreira energética associada a possível segregação da segunda fase e do Sm^{3+} , dificulta a condução. Adicionalmente, essa segregação de Sm^{3+} pode indicar uma não efetividade na dopagem da estrutura da perovskita, implicando em uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, uma menor condutividade do volume/interior, ou seja, uma menor condutividade do grão, como de fato é verificado.

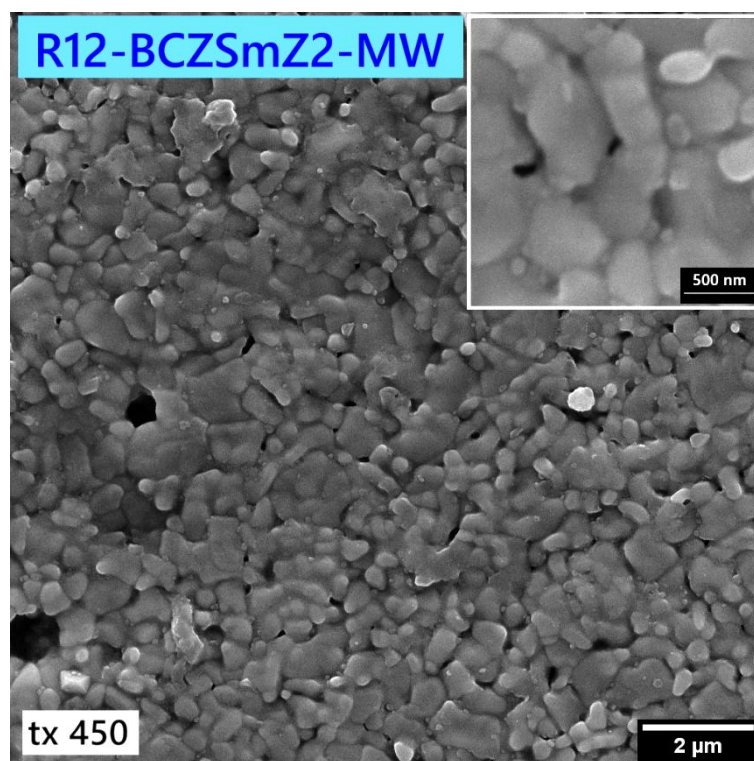
Já a amostra R12-BCZSmZ2-MW sinterizada com a taxa de aquecimento mais rápida (450°C/min), embora apresente uma condutividade de grão (Figura 84 (b)), comparável a maioria das amostras e relativamente elevada, a condutividade de contorno de grão (Figura 84 (c)) é o mais baixo dentre todas as amostras, refletindo na menor condutividade elétrica total dentre todas as amostras.

Assim como a amostra sinterizada convencionalmente e com baixo desempenho elétrico, a amostra R12-BCZSmZ2-MW (450°C/min) apresenta uma elevada espessura de contorno de grão (~21 nm) e maior energia de ativação

(0,86 eV). Contudo, ao analisar sua microestrutura, Figura 83, não se verifica uma grande quantidade da fase secundária que justifique tal comportamento. Além disso, o espectro Raman, Figura 70, não evidencia a banda ν_{14} , atribuída a presença de Sm^{3+} isolado na estrutura da amostra, sendo detectada apenas uma elevada intensidade da banda ν_{15} , relacionada a distorções na sub-rede aniônica.

A fim de tentar esclarecer os motivos desse comportamento, a Figura 85, apresenta a micrografia da superfície polida da amostra R12-BCZSmZ2-MW sinterizada por micro-ondas a 1500°C/0,5h com taxa de aquecimento rápida (450°C/min).

Figura 85 - Micrografia da superfície polida e atacada termicamente da amostra com pior desempenho elétrico, R12-BCZSmZ2-MW, sinterizada por micro-ondas a 1500°C/0,5h, com taxa de aquecimento de 450°C/min.



Fonte: a autora.

Na Figura 85, observa-se uma elevada quantidade da segunda fase esférica, de pequeno tamanho, segregada principalmente nos contornos de grãos da amostra R12-BCZSmZ2-MW (450°C/min). Este resultado corrobora o difratograma de raios X, Figura 68, que indica a presença de uma segunda perovskita com maior razão Ce/Zr. Tal fase promove um aumento da barreira energética associada ao contorno de grão, prejudicando a resposta elétrica da perovskita. Adicionalmente, essa fase pode ter contribuído para o ancoramento dos contornos de grãos, dificultando o crescimento

de grãos. Consequentemente, o tamanho médio de grão da amostra é o menor entre todas as avaliadas ($0,67\ \mu\text{m}$), o que está diretamente relacionado à sua resposta elétrica. Essa microestrutura mais refinada implica um elevado volume de contornos de grãos, que atuam como barreiras ao movimento dos portadores de carga, contribuindo para o baixo desempenho elétrico total da amostra.

Por fim, na Figura 84, destacam-se duas amostras sinterizadas por micro-ondas que apresentam um desempenho elétrico similar, sendo superior às demais. A energia de ativação total das amostras R2-BCZSmZ2-MW (taxa de $450^\circ\text{C}/\text{min}$) e R12-BCZSmZ2-MW (taxa de $225^\circ\text{C}/\text{min}$) é em torno de $0,70\ \text{eV}$, valor inferior ao observado para as demais amostras. A condutividade elétrica total dessas amostras é mais elevada em toda a faixa de temperatura medida, alcançando $1,11$ e $1,01\ \text{mS}/\text{cm}$ a 550°C , respectivamente (Tabela 17).

A condutividade de contorno de grão também é semelhante entre essas amostras (Figura 84 (c)), com energia de ativação próxima a $0,80\ \text{eV}$. A espessura de contorno de grão pode ser determinada apenas para a amostra com menor tempo de mistura (2h), apresentando um valor extremamente reduzido em relação às demais, de aproximadamente $3\ \text{nm}$. Esse resultado corrobora as observações microestruturais das amostras, Figura 83, que evidenciam a ausência de segunda fase segregada nos contornos de grãos em ambas as amostras. Além disso, os resultados sugerem que não houve segregação de Sm^{3+} , indicando que a dopagem foi efetiva e promoveu a formação de maior número de vacâncias de oxigênio, favorecendo a condutividade do grão.

A amostra R12-BCZSmZ2-MW ($225^\circ\text{C}/\text{min}$) apresenta um desempenho superior associado a condutividade grão, Figura 84 (b), o que pode ser atribuído a sua menor porosidade aparente ($2,18\%$) e a estrutura possivelmente mais compacta, evidenciada pelo deslocamento do pico principal ($\sim 29^\circ$) para ângulos maiores no DRX, Figura 67. Uma maior densificação e um menor espaçamento de rede favorecem para a mobilidade dos portadores de carga, aumentando assim a condutividade no volume do material. Porém, no DRX e na micrografia dessa amostra, observa-se a presença da segunda fase perovskita com maior razão Ce/Zr.

Por sua vez, a amostra R2-BCZSmZ2-MW ($450^\circ\text{C}/\text{min}$) não apresenta a formação de uma segunda fase, tanto o DRX quanto a microestrutura revelam apenas a fase perovskita desejada. Como a condutividade total é dominada pela contribuição dos contornos de grãos na faixa de temperatura avaliada, o efeito da melhor

condutividade do grão da amostra R12-BCZSmZ2-MW (225°C/min) não se traduz em uma diferença significativa na condutividade total. Além disso, as duas amostras apresentam tamanhos médios de grão bastante similares (0,72 e 0,79 μm), resultando em volumes de superfície de contornos de grãos comparáveis, que afetam a condutividade total de maneira equivalente.

Bu *et al.* [156] obtiveram valores de condutividade elétrica total semelhantes para a perovskita $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, empregando a SSRS com utilização de 1% em peso de NiO como aditivo de sinterização, mistura dos precursores em moinho planetário por 5 horas e sinterização convencional a 1400°C/5h. O valor de condutividade elétrica total obtido a 600°C, em atmosfera úmida de ar, foi 1,10 mS/cm, superior ao obtido neste estudo para a composição R12-BCZSmZ2, sinterizada convencionalmente a 1500°C/4h (0,84 mS/cm), mas idêntico ao da amostra R2-BCZSmZ2-MW, sinterizada por micro-ondas também a 1500°C (1,11 mS/cm).

Uma condutividade semelhante também foi observada na sinterização convencional, via SSRS, da perovskita $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,55}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$. Kannan *et al.* [163] reportaram uma condutividade elétrica total de 1,60 mS/cm a 600°C, em atmosfera de H_2 , novamente mostrando valores próximos aos obtidos neste estudo para a amostra R2-BCZSmZ2-MW sinterizada por micro-ondas a 1500°C.

Por outro lado, Meng *et al.* [51] apresentaram uma condutividade elétrica superior, igual a 7,94 mS/cm a 600°C (em atmosfera de H_2), para a perovskita $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, empregando a sinterização reativa convencional a 1400°C/18h. Os autores atribuíram a alta condutividade ao elevado tamanho de grão obtido, e também mostraram que a amostra apresentava uma condutividade mista (iônica e protônica).

Vale destacar que, em ambas as pesquisas, a razão Ce/Zr utilizada é maior (Ce/Zr = 0,60 [156]; 1,83 [163] e 7 [51]), em comparação com a adotada neste estudo (Ce/Zr = 0,28). Como mencionado anteriormente, Tópico 3.2.1, essa maior razão Ce/Zr tende a aumentar a condutividade protônica da perovskita. Portanto, os resultados obtidos nesta tese são expressivos, considerando o menor teor de Ce utilizado.

Adicionalmente, Bu *et al.* [156] também obtiveram perovskitas densas da mesma composição, porém dopadas com Gd ($\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$), que apresentaram uma condutividade ligeiramente superior, de 1,50 mS/cm. A hipótese é que o uso do NiO teve um maior efeito na densificação de perovskitas dopadas com

Gd, em comparação ao ZnO, utilizado neste estudo. Em ambos os casos, dopagem com Sm ou Gd, a energia de ativação total reportada pelos autores foi em torno 0,80 eV, valor inferior ao da amostra R12-BCZSmZ2 sinterizada convencionalmente a 1500°C (1,01 eV), mas semelhante ao das amostras sinterizadas utilizando a irradiação por micro-ondas.

É importante destacar que outras pesquisas também obtiveram amostras densas de perovskitas do sistema BaCeO₃-BaZrO₃ dopadas com Y. Tong *et al.* [92] obtiveram uma condutividade elétrica total de 2,70 mS/cm a 500°C, em atmosfera úmida de ar, para uma perovskita BCY, com adição de NiO e sinterizada convencionalmente (SSRS) a 1400°C/12h. Ebert *et al.* [164] por sua vez, alcançaram uma condutividade elétrica total expressiva, de aproximadamente 100 mS/cm a 600°C, em atmosfera de H₂, para a mesma composição utilizada nesta tese, dopada com Y (BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-δ}). Os autores empregaram NiO como aditivo de sinterização, além de adotar tempos de mistura superiores (24h), e maior tempo de patamar de sinterização (6h), resultando em um tamanho médio de grãos superior (3,8 µm). Esse maior tamanho de grão favorece a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade elétrica. Portanto, fatores como maior tempo de mistura (24h) e o uso do NiO como aditivo de sinterização podem ser estratégias eficazes para alcançar a densificação de amostras SSRS dopadas com Y, Gd e Yb.

Como mencionado anteriormente, não existem relatos na literatura sobre a sinterização reativa de cerâmicas perovskitas BaCeO₃-BaZrO₃ utilizando irradiação por micro-ondas. Por esse motivo, as comparações realizadas nesta tese basearam-se em dados de condutividade elétrica de perovskitas obtidas via sinterização reativa convencional no estado sólido.

Analisando especificamente os resultados de condutividade elétrica das amostras sinterizadas por micro-ondas, é possível estabelecer a seguinte ordem crescente de desempenho em relação a resposta elétrica: R12-BCZSmZ2-MW (450°C/min) < R6-BCZSmZ2-MW (225°C/min/450°C/min) ≈ R2-BCZSmZ2-MW (225°C/min) < R12-BCZSmZ2-MW (225°C/min) ≈ R2-BCZSmZ2-MW (450°C/min). Essa tendência sugere um efeito mútuo entre o tempo de mistura e da taxa de aquecimento empregada na sinterização por micro-ondas, influenciando de forma determinante a microestrutura final das amostras, e, conseqüentemente, seu comportamento elétrico.

Os dados sugerem que um menor tempo de mistura (2h) demanda uma taxa de aquecimento mais rápida (450°C/min), enquanto um maior tempo de mistura (12h) requer uma taxa mais lenta (225°C/min), a fim de se obter a microestrutura mais adequada do ponto de vista de condutividade elétrica. Nessas condições, as amostras resultantes apresentam ausência, ou presença apenas residual, de segunda fase, além de não se observar indícios de segregação de Sm^{3+} ou Zn^{2+} nos contornos de grãos, corroborado pela reduzida espessura desses contornos de grãos, da ordem de 3 nm.

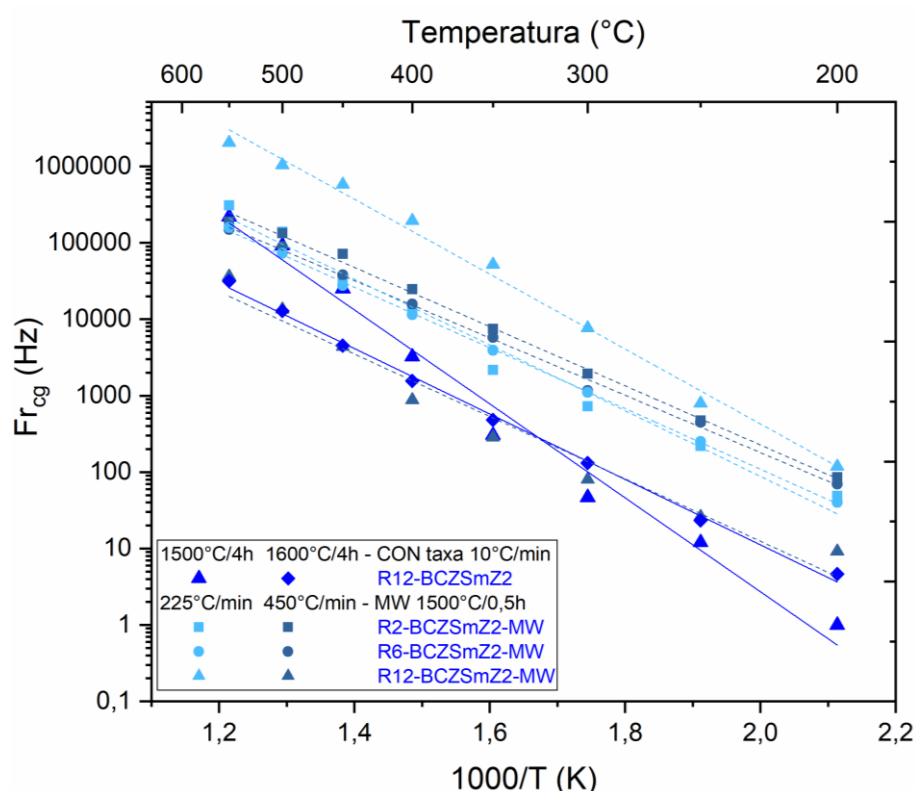
Por outro lado, as amostras com tempo intermediário de mistura (6h) apresentam comportamento semelhante independentemente da taxa de aquecimento empregada, o que indica a manutenção de uma microestrutura caracterizada pela segregação nos contornos de grãos, resultando em uma maior espessura desses contornos. Já a amostra com tempo de mistura de 12h, sinterizada sob taxa de aquecimento rápida, propiciou significativa formação de uma segunda fase com maior razão Ce/Zr, conforme evidenciado na micrografia da superfície polida, Figura 85. Essa segunda fase permaneceu segregada nos contornos de grãos, possivelmente combinada com a segregação de Sm^{3+} e/ou Zn^{2+} , o que eleva a barreira energética dessas regiões, reduz a efetividade da dopagem, diminui a concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, prejudica a formação dos portadores protônicos, responsáveis pela condução.

Comparando os dois métodos de sinterização, observa-se que, conforme apresentado na Tabela 17, os valores de energia de ativação, tanto do contorno de grão quanto total, das amostras sinterizadas por micro-ondas são inferiores aos obtidos para a sinterização convencional. No método convencional, as energias de ativação total situam-se entre 0,90 e 1,00 eV, enquanto que na sinterização por micro-ondas os valores estão em torno de 0,73 eV, com exceção da amostra R2-BCZSmZ2-MW, que em faixas superiores também apresenta um valor próximo a 0,90 eV.

Adicionalmente, ao comparar as espessuras de contorno de grão entre as melhores e piores amostras de cada método, verifica-se que os valores são menores para a sinterização por micro-ondas (CON: ~30 / 5 nm; MW: ~20 / 3 nm - Tabela 17). Esses resultados sugerem que diferentes mecanismos de condução elétrica estão associados as amostras sinterizadas por métodos distintos.

Visando aprofundar a discussão sobre os resultados obtidos entre os dois métodos de sinterização, a Figura 86 apresenta os valores de frequência de relaxação dos contornos de grãos. Conforme mencionado anteriormente, esse parâmetro é independente de fatores geométricos e pode ser utilizado para verificar se os mecanismos de condução elétrica são equivalentes entre os diferentes métodos de sinterização.

Figura 86 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSRS sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.



Fonte: a autora.

As frequências de relaxação da maioria das amostras sinterizadas por micro-ondas são superiores às observadas nas amostras sinterizadas convencionalmente, o que sugere que o comportamento da condutividade nos contornos de grãos difere entre os dois métodos. A única exceção é a amostra de pior desempenho elétrico, R12-BCZSmZ2-MW (450°C/min), que apresenta uma frequência de relaxação semelhante àquela das amostras sinterizadas pelo método convencional.

Assim como observado no comportamento elétrico das amostras obtidas via SSR (Tópico 5.2.1.4), verifica-se um transporte mais eficiente nas amostras sinterizadas por micro-ondas. Este desempenho superior pode ser atribuído ao aquecimento rápido e volumétrico, característico desse método, que favorece maior difusão induzida durante a sinterização. Esse efeito resulta em menor segregação de defeitos na barreira potencial dos contornos de grãos, minimizando sua altura e, conseqüentemente, contribuindo para uma maior condutividade elétrica.

Dessa forma, independentemente da rota utilizada, seja por síntese convencional (SSR) ou a sinterização reativa no estado sólido (SSRS), a sinterização por micro-ondas promove um desempenho elétrico superior, associado a um mecanismo de condução mais favorável nos contornos de grãos. Esse comportamento é ainda mais relevante considerando que as amostras sinterizadas por micro-ondas apresentam uma microestrutura mais refinada, o que implica em melhor desempenho mecânico, associado a redução do tamanho médio de grão.

Comparando os resultados de condutividade elétrica obtidos para as amostras dopadas com Sm e contendo aditivo de sinterização, em ambas as rotas (SSR e SSRS), observa-se notavelmente um desempenho superior das amostras provenientes da rota SSRS, independentemente do método de sinterização empregado. Na sinterização convencional, o melhor resultado da rota SSR corresponde a 0,55 mS/cm a 550°C (BCZSmZ2 - Tabela 13), enquanto que para a amostra da rota SSRS a condutividade total atinge 0,84 mS/cm a 550°C (R12-BCZSmZ2 - Tabela 17), ambas sinterizadas a 1500°C/4h.

Esse desempenho superior da rota SSRS pode estar relacionado ao maior tamanho médio de grão dessas amostras (1,68 μm - Tabela 17) em comparação com as obtidas via rota SSR convencional (1,35 μm - Tabela 13), uma vez outros fatores, como porosidade aparente e formação de fases secundárias, não justificam isoladamente o melhor desempenho da rota SSRS. Além disso, conforme discutido anteriormente, reforça-se a hipótese de que a rota SSRS promove uma menor segregação do Sm^{3+} e/ou Zn^{2+} na estrutura da perovskita.

É importante ressaltar que, em ambos os casos, os valores de energia de ativação total são semelhantes e superiores a 0,90 eV, o que indica a ocorrência de uma condutividade mista, envolvendo portadores iônicos e protônicos.

Já na sinterização por micro-ondas, o melhor resultado obtido pela rota SSR é de 0,35 mS/cm (BCZSmZ2-MW - Tabela 14), enquanto que para a rota SSRS o valor

é praticamente o triplo, 1,11 mS/cm, obtido para a amostra R2-BCZSmZ2-MW (450°C/min - Tabela 17). Neste caso, o desempenho superior da rota SSRS pode ser atribuído a uma menor segregação e a espessura reduzida de contornos de grãos (de aproximadamente 5 nm para SSR e 3 nm para SSRS), resultando em uma menor energia de ativação, ~0,80 eV para SSR e ~0,70 eV para SSRS, Tabela 14 e Tabela 17.

Em ambos os casos, o grau de refinamento microestrutural é semelhante, com tamanhos médios de grão da ordem de aproximadamente 0,75 μm . Assim, do ponto de vista elétrico, para as amostras dopadas com Sm, a rota SSRS configura-se como uma alternativa viável e promissora, permitindo que o dopante, que inicialmente apresentava o pior desempenho elétrico na rota SSR, atinja valores de condutividade comparáveis aos obtidos com os dopantes de melhor resposta elétrica (Gd, Y e Yb).

5.2.3 Considerações Finais - Resumo das Rotas SSR e SSRS

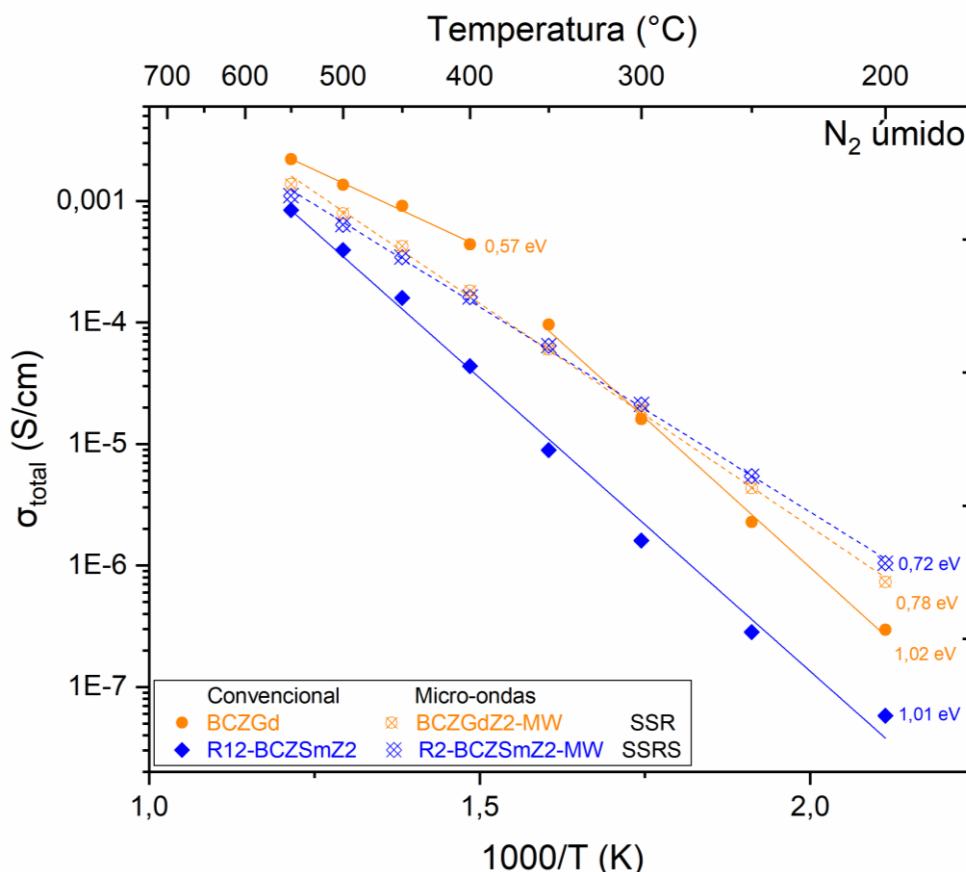
Um dos objetivos desta tese era estabelecer uma correlação entre os efeitos de formação de fase e evolução microestrutural, considerando os quatro dopantes distintos, em diversas temperaturas de sinterização, com e sem o uso do ZnO como aditivo de sinterização, bem como as duas rotas de processamento empregadas, ou seja, a síntese reação no estado sólido (SSR) e a sinterização reativa no estado sólido (SSRS). Além disso, essa análise foi expandida para contemplar os diferentes métodos de sinterização utilizados (convencional e por micro-ondas).

Portanto, neste tópico, propõe-se a definição dos melhores parâmetros para cada rota, bem como uma recomendação do dopante e da rota mais adequados para a obtenção de perovskitas com o desempenho otimizado visando a aplicação como eletrólito sólido de CaCOS.

A Figura 87 apresenta as quatro amostras com melhor desempenho elétrico, ou seja, aquelas processadas por SSR e SSRS que exibiram maiores condutividades elétricas totais, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. A Tabela 18 complementa esses resultados, apresentando os valores correspondentes de tamanho médio de grão, espessura de contorno de grão e energias de ativação total, do grão e do contorno de grão.

Como mencionado anteriormente nos Tópicos 5.2.1.4 e 5.2.2.4, os valores obtidos são comparáveis aos resultados reportados na literatura para as rotas SSR e SSRS sinterizados convencionalmente, utilizando os mesmos dopantes.

Figura 87 - Condutividade elétrica total das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente a 1500°C (10°C/min) e por micro-ondas SSR a 1400°C/0,5h e SSRS a 1500°C/0,5h (450°C/min).



Fonte: a autora.

Na Figura 87, observa-se que dois dopantes se destacam nos resultados de resposta elétrica. As amostras dopadas com Gd apresentam os melhores desempenhos na rota SSR, independentemente do método de sinterização utilizado, enquanto que as amostras dopadas com Sm alcançaram os melhores resultados na rota SSRS, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas.

Na rota SSR com sinterização convencional, o maior valor de condutividade elétrica (2,20 mS/cm) foi obtido para a amostra BCZGd, sinterizada a 1500°C/4h. A amostra BCZGdZ2, sinterizada na mesma condição, também apresenta um elevado valor de condutividade (1,61 mS/cm), em comparação com as demais, embora inferior

ao da amostra sem o uso do aditivo de sinterização. Esse resultado pode estar relacionado à possível segregação do aditivo de sinterização nos contornos de grãos, elevando o valor da espessura de contorno de grão (9,25 nm), e, conseqüentemente, prejudicando a condutividade elétrica associada ao contorno de grão (Tabela 13).

Destaca-se que a amostra BCZGd apresenta os melhores resultados elétricos entre as quatro melhores amostras, na faixa de temperatura entre 550 e 400°C. Nessa faixa, a amostra apresenta uma energia de ativação total de 0,57 eV, característica típica e exclusiva da condução protônica. Entretanto, à medida que a temperatura de medição reduz, os resultados elétricos desta amostra não se mantêm tão expressivos, sendo que as amostras R12-BCZSmZ2-MW e BCZGdZ2-MW superam os valores de condutividade elétrica total entre 300 e 200°C. Esse comportamento indica que, em temperaturas mais baixas, os portadores protônicos não estão disponíveis para a condução.

Na sinterização por micro-ondas e rota SSR, a amostra que se destaca é a BCZGdZ2-MW, sinterizada a 1400°C/0,5h, com uma condutividade elétrica total de 1,37 mS/cm. Vale ressaltar que amostra sinterizada a 1500°C apresenta desempenho elétrico muito semelhante. Contudo, como a amostra sinterizada na temperatura mais baixa já apresenta o desempenho otimizado, não se justifica a sinterização em temperatura mais elevada. Além disso, temperaturas de sinterização mais baixas favorecem a possibilidade de cosinterização do ânodo suportado juntamente com o eletrólito [58].

No caso deste método de sinterização, a utilização do aditivo de sinterização ZnO é necessário para auxiliar na formação da fase e densificação da amostra. No entanto, ao contrário do observado para a sinterização convencional, os resultados de espessura de contorno de grão (2,81 nm) sugerem que não ocorreu segregação significativa do Zn^{2+} nos contornos de grãos.

Outro aspecto relevante das duas amostras da rota SSR é o desempenho elétrico superior, mesmo com uma microestrutura refinada, com um tamanho médio de grão de aproximadamente 0,45 μm . Esse resultado evidencia que a resposta elétrica nos contornos de grãos dessas amostras, BCGZd e BCZGdZ2-MW, é superior em relação às demais amostras e dopantes processados pela mesma rota SSR. Tal constatação salienta a importância de otimizar a mobilidade dos portadores de carga na região dos contornos de grãos, a fim de elevar a condutividade elétrica total das perovskitas.

Tabela 18 - Valores de tamanho médio de grão, condutividade elétrica total (550°C), espessura de contorno de grão e energia de ativação (grão, contorno de grão e total) das amostras SSR e SSRS com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

Rota / sinterização		Tamanho de grão (μm)	σ_{total} 550°C (mS/cm)	δ_{cg} (nm)	Ea (eV)		
					grão	CG	total
SSR 1500°C/4h	BCZGd	0,50±0,08	2,20	2,88	0,27 ¹ 0,57 ²	1,07	0,57 ¹ 1,02 ²
SSR 1400°C/0,5h	BCZGdZ2-MW	0,40±0,09	1,37	2,81	0,39	0,87	0,78
SSRS 1500°C/0,5h	R12-BCZSmZ2	1,68±0,63	0,84	5,60	0,35 ¹ 0,63 ²	1,05	1,01
	R2-BCZSmZ2-MW	0,72±0,27	1,11	3,60	0,34 ¹ 0,54 ²	0,78	0,72

Fonte: a autora.

Nota: tamanho médio de grão em relação as micrografias da superfície de fratura.

Taxa de aquecimento CON = 10°C/min e MW 450°C/min.

δ_{cg} = espessura de contorno de grão; Ea = energia de ativação; CG = contorno de grão.

¹ Energia de ativação na faixa de temperatura entre 550-400°C; ² Energia de ativação na faixa de temperatura entre 350-200°C.

Como mencionado anteriormente, no caso da rota SSRS, apenas as amostras com Sm como dopante atingem a densificação mínima necessária para uso como eletrólito em CaCOS. Além disso, em ambos os métodos de sinterização foi imprescindível o uso do aditivo de sinterização, para promover a formação da fase perovskita em uma única etapa, durante a sinterização reativa.

Outro aspecto a ser destacado é que os melhores resultados elétricos foram obtidos nas amostras com microestrutura desenvolvida utilizando a maior taxa de aquecimento, independentemente do método de sinterização utilizado (10°C/min na sinterização convencional e 450°C/min na sinterização por micro-ondas).

No método convencional, a amostra R12-BCZSmZ2, sinterizada a 1500°C/4h apresentou a melhor condutividade elétrica total, 0,84 mS/cm a 550°C. Ressalta-se que, na sinterização convencional, foi necessário um maior tempo de mistura para obtenção de uma perovskita densa e com microestrutura adequada à avaliação do comportamento elétrico. Embora essa amostra apresente o maior tamanho de grão (1,68 μm) e, em altas temperaturas, exiba um resultado elétrico similar ao das demais, à medida que a temperatura de medição diminui, a sua resposta elétrica torna-se significativamente inferior.

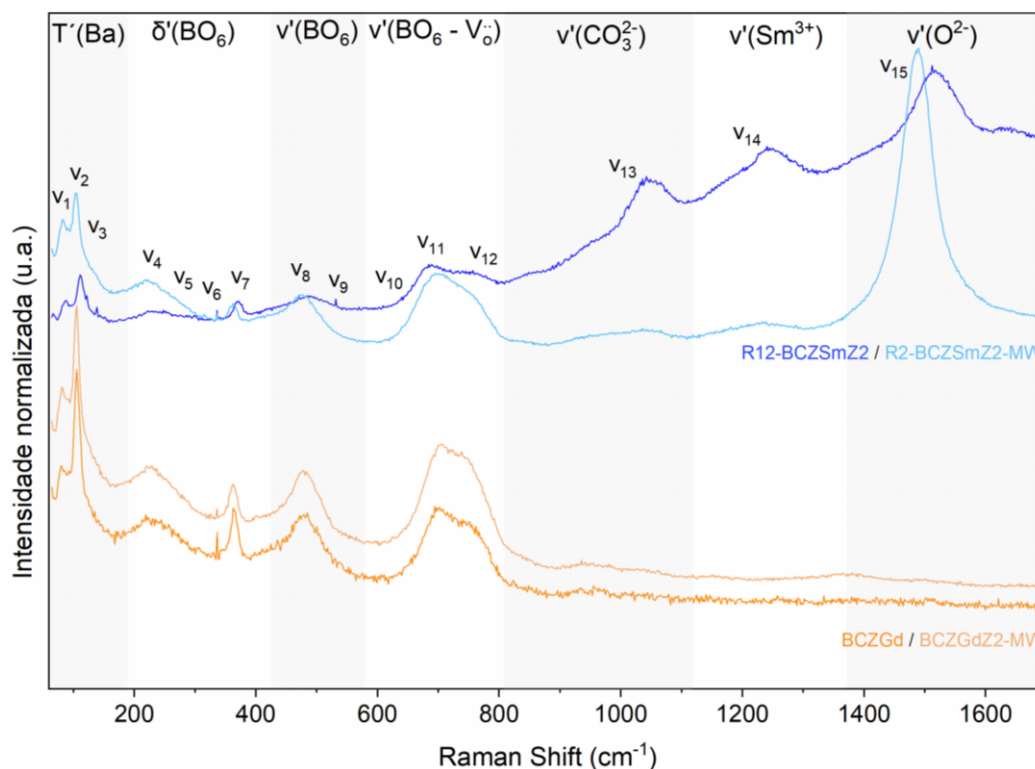
Na sinterização por micro-ondas a amostra R2-BCZSmZ2-MW, sinterizada a 1500°C/0,5h, apresenta o melhor comportamento elétrico. Vale destacar que a amostra R12-BCZSmZ2-MW, sinterizada na mesma temperatura, mas empregando uma taxa de aquecimento mais lenta, 225°C/min, apresenta um comportamento

elétrico similar. Contudo, como o menor tempo de mistura (2h) representa uma economia de energia na etapa de preparação do pó, optou-se pelos parâmetros da amostra R2-BCZSmZ2-MW como ideais.

Além disso, essa amostra apresenta comportamento elétrico semelhante ao da amostra processada pela rota SSR e sinterizada por micro-ondas, BCZGdZ2-MW, o que é expressivo, uma vez que a amostra apresenta o menor tempo de processamento entre todas as amostras analisadas: tempo de mistura de 2h, sinterização com um aquecimento rápido (450°C/min) e tempo de patamar de apenas 30 minutos.

Na Tabela 18 observa-se que a rota SSRS apresenta maiores valores de espessura de contorno de grão em relação à rota SSR, especialmente a amostra R12-BCZSmZ2, que apresenta o maior valor (5,60 nm). A hipótese para esse resultado é que para a amostra SSRS sinterizada convencionalmente, ocorre a segregação do dopante Sm^{3+} nos contornos de grãos. A fim de verificar possíveis diferenças estruturais que justifiquem essa hipótese, a Figura 88 apresenta a comparação dos espectros Raman das amostras.

Figura 88 - Comparação dos espectros Raman das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente (10°C/min) e por micro-ondas (450°C/min).



Fonte: a autora.

As quatro amostras apresentam a formação completa e exclusiva da fase perovskita desejada, conforme evidenciado nos difratogramas de raios X, apresentados nas Figura 39, Figura 40, Figura 64 e Figura 68. A única exceção é a amostra R12-BCZSmZ2, que, além da fase desejada, também apresenta uma fase secundária com maior razão Ce/Zr, $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Por outro lado, observam-se diferenças significativas nas características vibracionais e nas distorções estruturais das amostras, conforme apresentado na Figura 88.

Notavelmente, entre as amostras SSR dopadas com Gd, sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas, não são observadas diferenças nos espectros Raman. Ambas as amostras, BCZGd e BCZGdZ2-MW, exibem grandes distorções nas bandas até 200 cm^{-1} , associadas provavelmente a uma estrutura ortorrômbica. Além disso, as intensidades das bandas ν_{11} e ν_{12} , atribuídas a presença de vacâncias de oxigênio, são elevadas, o que pode ser correlacionado a maior resposta elétrica dessas amostras.

Diferenças mais pronunciadas são observadas nas amostras SSRS. Embora estas apresentem menores intensidades nas bandas iniciais, indicando estruturas mais simétricas, também exibem menores intensidade das bandas ν_{11} e ν_{12} . Este comportamento pode ser atribuído a menor intensidade da banda ν_7 , quando comparada às amostras SSR dopadas com Gd, sugerindo uma menor incorporação efetiva do dopante, visto que esta banda está associada aos modos de flexão da interação do dopante com o oxigênio (M-O).

Esse resultado corrobora a hipótese de que, embora o Sm promova uma formação mais rápida da fase perovskita, sua estabilidade estrutural é inferior, favorecendo a segregação do Sm^{3+} na estrutura. Essa segregação é evidenciada pela presença da banda ν_{14} . Consequentemente, ocorre uma redução na efetiva dopagem, resultando na criação de menores concentrações de vacâncias de oxigênio, o que reflete na diminuição das intensidades das bandas ν_{11} e ν_{12} .

Vale ressaltar que essa comparação está levando em consideração as amostras SSR dopadas com Gd, apresentadas na Figura 87. Como mencionado anteriormente, comparando somente as amostras dopadas com Sm, a rota SSRS foi mais eficaz em promover uma melhor incorporação do dopante e uma menor distorção da sub-rede aniônica, com menor segregação de Sm^{3+} do que a rota SSR.

Portanto, o pior desempenho elétrico apresentando pela amostra R12-BCZSmZ2, Figura 87, pode ser atribuído à maior intensidade da banda ν_{14} e ao

elevado valor da sua espessura de contorno de grão, indicando que, ainda que reduzida, ocorreu a segregação do dopante Sm^{3+} predominantemente nessa região. Isso aumenta a barreira para condução, além de que as bandas ν_{11} e ν_{12} desta amostra possuem as menores intensidades, indicando uma menor concentração de vacâncias de oxigênio, o que impacta na reação de hidratação e na geração dos portadores protônicos.

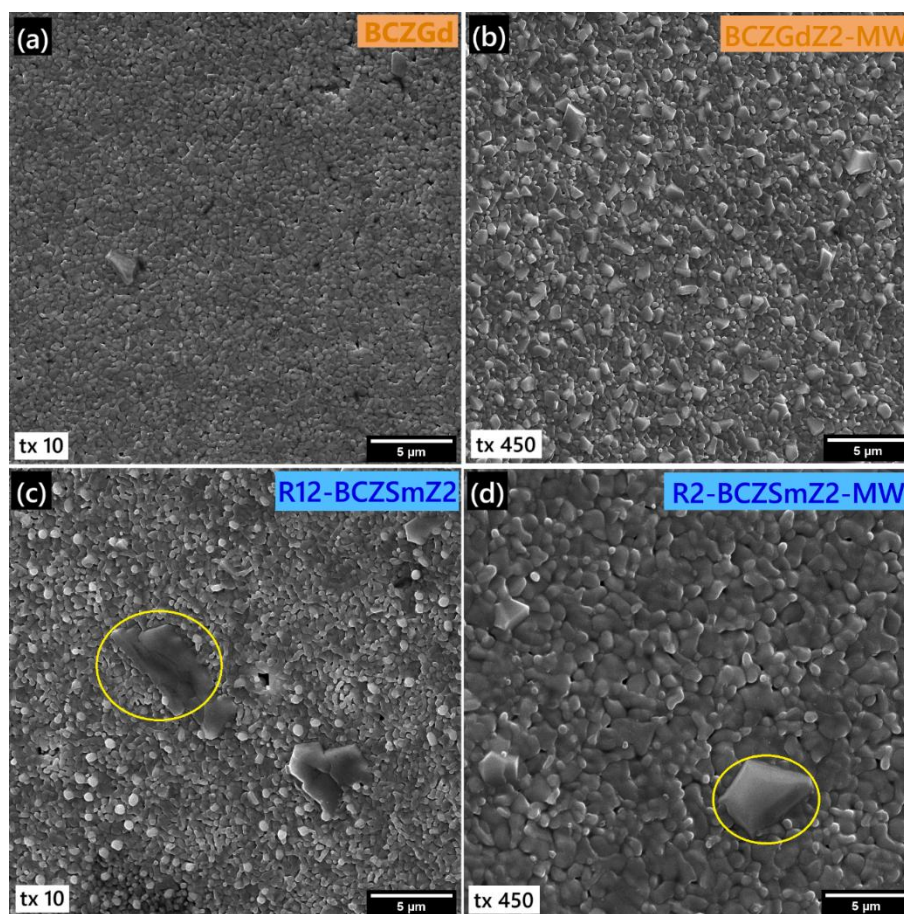
He, *et al.* [56] apresentaram uma fundamentação teórica baseada em cálculos de princípios de condutividade protônica, segundo a qual, embora a formação de vacâncias de oxigênio seja um pré-requisito para a protonação, existe uma relação inversa entre a formação de vacâncias e a reação de hidratação. Segundo os autores, se a formação de vacâncias de oxigênio for excessivamente favorecida, a incorporação e prótons será dificultada. Assim, a otimização da condutividade protônica requer um equilíbrio entre uma adequada formação de vacâncias e a uma eficiente reação de hidratação, o que foi atingido com a codopagem com Y e Sm na perovskita de estudo.

Adicionalmente, os autores realizaram uma análise detalhada do transporte protônico, considerando uma célula unitária contendo 40 átomos, dos quais 24 eram átomos de oxigênio. Consideraram três mecanismos possíveis para o transporte protônico: (1) reorientação, (2) salto intra-octaédrico e (3) salto inter-octaédrico. A análise revelou que diferentes oxigênios na rede cristalina favorecem mecanismos distintos, com barreiras de migração variadas, associadas às distâncias interatômicas. Concluíram que as amostras dopadas com Sm apresentam maior aprisionamento de prótons e que o íon Sm tende a ser segregado facilmente, em função de deformações na rede da perovskita.

Analisando as bandas ν_{14} e ν_{15} das amostras SSRS, apresentadas na Figura 88, é possível observar tais observações teóricas aos resultados experimentais obtidos nesta tese. A amostra R2-BCZSmZ2-MW, por exemplo, apresenta uma elevada intensidade da banda ν_{15} , relacionada às distorções da sub-rede aniônica, sugerindo que o Sm^{3+} não foi segregado, mas, devido ao seu maior raio iônico e a menor razão B/M, promoveu uma significativa distorção dos octaedros de oxigênios da rede. Embora apresente elevada distorção, seu comportamento elétrico é superior ao da amostra R12-BCZSmZ2, sugerindo que, para a amostra sinterizada por micro-ondas o aprisionamento de prótons é menos efetivo. Além disso, a ausência de segregação do dopante contribuiu para a maior intensidade das bandas ν_{11} e ν_{12} .

Com objetivo de investigar de maneira mais aprofundada as características microestruturais das amostras com melhor desempenho elétrico, a Figura 89 apresenta as micrografias da superfície polida dessas amostras. As Tabelas 19 e 20, por sua vez, apresentam uma comparação entre a quantificação teórica dos elementos e os valores obtidos por mapeamento e/ou análise pontual por EDS.

Figura 89 - Micrografias da superfície polida das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e por micro-ondas ($450^{\circ}\text{C}/\text{min}$).



Fonte: a autora.

O primeiro aspecto a ser destacado na Figura 89 é que a amostra BCZGd, que apresenta a maior condutividade elétrica, na faixa de temperatura superior de medidas ($550\text{-}400^{\circ}\text{C}$), exibe a microestrutura mais refinada. Este resultado evidencia o impacto negativo do aditivo de sinterização sobre a resposta elétrica da perovskita.

Embora a micrografia da superfície de fratura apresentada na Figura 50 não mostre, observa-se claramente que a amostra BCZGdZ2-MW apresenta uma microestrutura bimodal, caracterizada por uma heterogeneidade na distribuição de dois tamanhos distintos de grãos. Apesar dessa heterogeneidade, não são detectadas

diferenças composicionais entre os diferentes grãos, conforme apresentado na Tabela 19. Os resultados obtidos mostram que as composições medidas para as amostras BCZGd e BCZGdZ2-MW são bastante semelhantes. A principal diferença está associada ao teor do dopante, que na amostra sinterizada por micro-ondas foi notavelmente maior. Esse resultado está em consonância com o espectro Raman da amostra, que apresenta maiores intensidades nas bandas ν_{11} e ν_{12} , sugerindo uma maior formação de vacâncias de oxigênio. Tais vacâncias são relacionadas a uma maior incorporação do Gd^{3+} no sítio B (Zr^{4+}) da estrutura perovskita.

É importante ressaltar que, embora a presença do Zn^{2+} na amostra BCZGdZ2-MW não tenha sido detectada por EDS, seus resultados de condutividade elétrica são inferiores aos da amostra SSR obtida na sinterização convencional. Considerando que a espessura de contorno de grão é praticamente a mesma para ambas as amostras (~ 3 nm), sugere-se que o aditivo de sinterização (Zn) não esteja segregado nos contornos de grão. Porém, o aditivo de sinterização claramente prejudicou a resposta elétrica do material, ao interferir na simetria e distorções da estrutura cristalina e na mobilidade dos portadores de carga.

Tabela 19 - Percentual de elementos teórico e medido, baseado nos resultados de mapeamento por EDS, das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) e por micro-ondas ($450^\circ\text{C}/\text{min}$).

Composição teórica (%)		BCZGd	BCZGdZ2-MW	R12-BCZSmZ2	R2-BCZSmZ2-MW
		CON	MW	CON	MW
		1500°C/4h	1400°C/0,5h	1500°C/4h	1500°C/0,5h
Ba	50,00	47,93	46,75	44,85	49,54
Zr	35,00	38,59	37,09	40,88	37,12
Ce	10,00	8,00	8,43	8,65	8,45
Gd/Sm	5,00	5,49	7,74	5,39	4,83
Zn	-	-	-	0,23	0,06

Fonte: a autora.

Nas amostras obtidas pela rota SSRS, observam-se diferenças significativas tanto na microestrutura quanto nas composições químicas. A amostra R12-BCZSmZ2, que apresenta a menor condutividade elétrica, também revelou a maior variação composicional em relação à composição teórica. Dois aspectos principais devem ser destacados, primeiramente, há um menor teor de Ba na composição, o que pode ser associado a presença da banda ν_{13} , nos espectros Raman (Figura 88), indicando a

presença residual de BaCO_3 não reagido. O segundo aspecto é o teor mais elevado de Zr, o que sugere uma variação na razão Ce/Zr da composição final. Esses dois fatores, somados a segregação de Sm^{3+} , contribuem para a resposta elétrica inferior da amostra.

Notavelmente, a amostra R2-BCZSmZ2-MW apresenta uma composição medida muito próxima daquela teoricamente esperada. Evidencia-se que não houve perda significativa de Ba, ao contrário do que se observa nas amostras SSR, que apresentam menores valores medidos de Ba (~47%).

Outro destaque relevante, evidenciado na Figura 89 para ambas as amostras SSRS, é a presença de grãos anômalos, destacados em amarelo. Além disso, no mapeamento por EDS, detectou-se a presença do aditivo de sinterização, Zn. Com o objetivo de investigar mais detalhadamente a distribuição do Zn^{2+} e as diferenças composicionais associadas aos grãos com crescimento anômalo, realizou-se a análise química complementar por EDS utilizando espectros pontuais nos grãos maiores e menores de cada amostra SSRS, cujos resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Percentual de elementos teórico e medido, baseado nos resultados de espectros pontuais por EDS, das amostras SSRS com melhor desempenho elétrico, R-BCZSmZ2, sinterizadas convencionalmente ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) e por micro-ondas ($450^\circ\text{C}/\text{min}$).

Composição		R12-BCZSmZ2		R2-BCZSmZ2-MW	
teórica (%)		Menor	Maior	Menor	Maior
Ba	50,00	47,45	44,54	50,42	49,98
Zr	35,00	38,66	41,32	36,75	37,77
Ce	10,00	7,86	8,92	7,53	8,56
Sm	5,00	5,42	5,23	5,29	4,35
Zn	-	0,62	-	-	0,34

Fonte: a autora.

Nota-se que, embora a presença de Zn seja observada em ambas as amostras SSRS, sua distribuição difere conforme o método de sinterização. Na sinterização convencional, o Zn é detectado nos grãos menores, enquanto, na sinterização por micro-ondas, sua presença é identificada nos grãos anômalos.

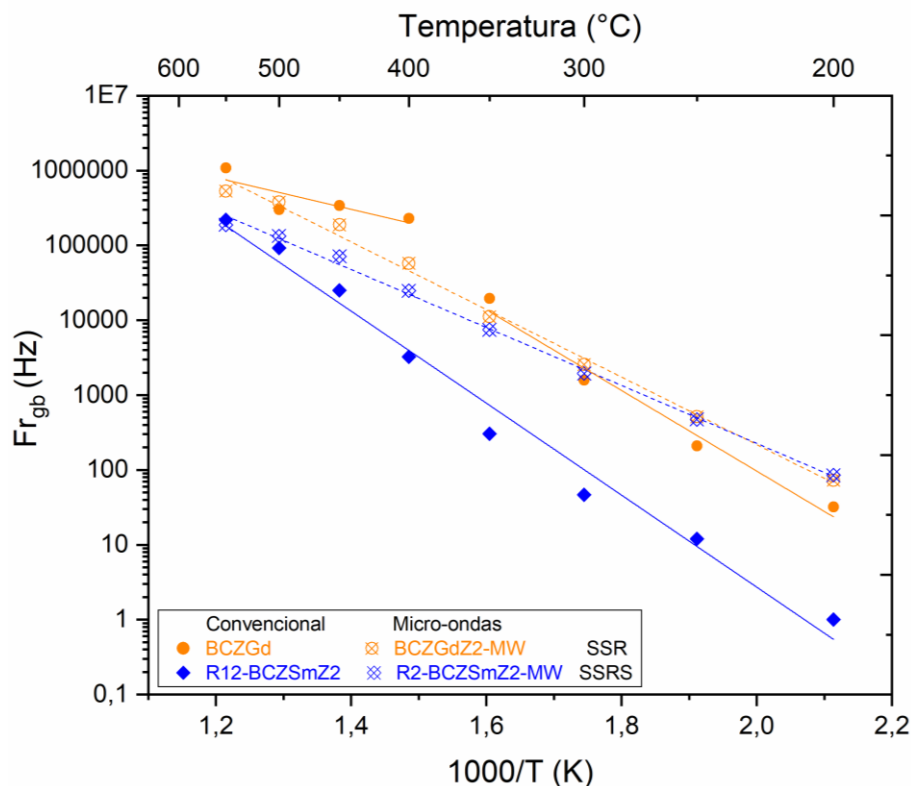
Na amostra sinterizada por micro-ondas, observa-se que a presença do Zn está associada aos grãos maiores, acompanhado por uma redução do teor do dopante nesses grãos. Este resultado sugere que, ainda que reduzida, houve incorporação do

Zn^{2+} na estrutura da perovskita, o que pode ter contribuído para o crescimento excessivo desses grãos. Como o Zn^{2+} foi incorporado estruturalmente e não há evidências da segregação do Sm^{3+} nesse método de sinterização, verifica-se uma melhor resposta elétrica total da amostra SSRS sinterizada por micro-ondas.

Portanto, fica evidente que, na rota SSRS, os diferentes métodos de sinterização influenciem diretamente o mecanismo de atuação do aditivo de sinterização, afetando a distribuição do Zn e, conseqüentemente, o desempenho elétrico das amostras.

Além disso, ao analisar as diferenças entre as energias de ativação apresentadas na Tabela 18, nota-se que os valores das amostras sinterizadas por micro-ondas são inferiores, principalmente no que se refere ao contorno de grão. Para aprofundar a discussão desse comportamento, a Figura 90 apresenta a frequência de relaxação associada ao contorno de grão das amostras SSR e SSRS sinterizadas tanto convencionalmente quanto por micro-ondas.

Figura 90 - Valores de frequência de relaxação das amostras SSR e SSRS, com melhor desempenho elétrico, sinterizadas convencionalmente ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) e por micro-ondas ($450^\circ\text{C}/\text{min}$).



Fonte: a autora.

É evidente a diferença na frequência de relaxação associada ao contorno de grão das amostras. Valores mais elevados são observados nas amostras com melhor desempenho elétrico, demonstrando o quanto o mecanismo de condução específico de condução nos contornos de grãos influencia a condutividade total. Adicionalmente, valores menores de energia de ativação são observados nas amostras sinterizadas por micro-ondas (Tabela 18), ressaltando como esse método de sinterização impacta positivamente na redução da segregação de defeitos na barreira potencial dos contornos de grãos. Tal redução minimiza a altura dessas barreiras, promovendo menor resistividade e, conseqüentemente, menores valores de energia de ativação.

Notavelmente, a amostra BCZGd apresenta valores de frequência de relaxação semelhantes aos das amostras sinterizadas por micro-ondas, apesar de apresentar uma energia de ativação mais elevada associada ao contorno de grão. Esse comportamento pode ser atribuído à ausência do aditivo de sinterização na composição, enfatizando mais uma vez o potencial impacto negativo do uso de determinados aditivos de sinterização sob a perspectiva das propriedades elétricas. Assim, a utilização de dopantes mais reativos, como Gd e Sm, pode ser benéfica para o desempenho elétrico.

Como mencionado anteriormente, a escolha do dopante desempenha um papel fundamental na estabilização da fase perovskita, criação de vacâncias e desenvolvimento microestrutural. As amostras dopadas com Gd e Sm apresentam uma maior facilidade na formação da fase perovskita e na densificação, dispensando o uso de aditivos de sinterização para atingir a densificação necessária para uso como eletrólito em CaCO₃. Esse comportamento vinculado ao seu raio iônico e à eletronegatividade, impacta diretamente as propriedades elétricas.

Apesar dos dopantes Gd e Sm apresentarem raios iônicos relativamente elevados em comparação ao do Zr⁴⁺, o que resulta em uma menor razão B/M (B = Zr⁴⁺; M = dopante trivalente), os resultados obtidos sugerem que, para esses dopantes, nas condições abordadas nesse Tópico 5.2.3, o aprisionamento de prótons é reduzido, facilitando a condução protônica.

Rajendran, *et al.* [58] demonstraram a influência da tri-dopagem com Y, Yb e Gd em perovskitas BaCeO₃-BaZrO₃. Especificamente em relação ao dopante Gd, os autores apontam que a sua maior eletronegatividade, em relação ao Ce, contribui para a estabilização da estrutura da perovskita em ambientes úmidos. Além disso, o íon Gd³⁺ apresenta caráter paramagnético, com sete elétrons desemparelhados na

camada 4f, meio preenchida, conferindo maior estabilidade. Segundo os autores, esse fator contribui para favorecer o movimento protônico e, devido à ausência de elétrons nas bandas de condução ($5d^06s^0$), restringe o movimento de elétrons.

Considerando a mesma analogia para o íon Sm^{3+} , também se observa um caráter paramagnético, com cinco elétrons desemparelhados na camada $4f^5$ (pode-se comparar com a configuração eletrônica apresentada na Tabela 6 e Figura 23). Embora essa configuração não corresponda à estabilidade máxima associada aos orbitais f meio preenchidos, como ocorre no caso do Gd^{3+} , o Sm^{3+} ainda assim contribui para o movimento protônico. De forma similar ao Gd^{3+} , as camadas de valência $5d^06s^0$ do Sm^{3+} não estão preenchidas, impedindo o movimento eletrônico e favorecendo a condução protônica.

De modo geral, a literatura [50–58,150,166,167] aponta que, do ponto vista de resposta elétrica, os dopantes Y e Yb também proporcionam resultados expressivos de condutividade elétrica. Além disso, essas pesquisas se concentram majoritariamente em estudos isolados. Os autores apresentam vários estudos do efeito do uso de diferentes dopantes em determinadas composições de perovskitas do sistema BCZ, utilizando apenas uma rota de síntese e um método de sinterização, sem uma análise comparativa mais aprofundada. Outro aspecto é que a maioria dos estudos de sinterização reativa empregam o óxido de níquel como aditivo de sinterização, sendo escassos os estudos que utilizam ZnO como aditivo de sinterização na rota SSRS. E como já mencionado, também são inexistentes estudos sobre a sinterização reativa assistida por irradiação micro-ondas.

Vale destacar que, nos resultados apresentados nesta tese, não foram alcançados desempenhos otimizados com os dopantes Y e Yb tanto nas rotas SSR quanto SSRS, sinterizadas em ambos os métodos de sinterização. Assim, para as amostras dopadas com esses elementos, em ambas as rotas, alterações no processo, como aumento do teor de aditivo de sinterização e/ou modificações na etapa de sinterização (tempo, temperatura ou taxa de aquecimento) devem ser realizadas a fim de otimizar os resultados microestruturais e, conseqüentemente, aprimorar as propriedades elétricas.

Portanto, ao integrar abordagens variadas, como o emprego de diferentes dopantes, a utilização de aditivos de sinterização, a aplicação de técnicas não convencionais de sinterização e o uso da rota de síntese/sinterização reativa, é possível explorar sinergias e otimizar o processo de fabricação dos eletrólitos. Esse

enfoque visa alcançar densidades adequadas, uniformidade microestrutural e elevada condutividade elétrica. O que, além da rota convencional SSR, também foi alcançada empregando tempos de mistura SSRS reduzidos e sinterização não convencional com uso da irradiação por micro-ondas, reduzindo significativamente o tempo e a energia empregada durante o processamento. Tal abordagem integrada pode abrir novas possibilidades para avanços significativos no desenvolvimento de materiais cerâmicos para aplicações em células a combustível de óxido sólido.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nessa tese, as principais conclusões são:

- Diferentes interações entre os dopantes e os demais precursores resultaram em distintas facilidades de formação da fase e de densificação das amostras SSR e SSRS, nos dois métodos de sinterização. Foi observada a seguinte ordem de reatividade crescente dos dopantes: $\text{Yb} < \text{Y} < \text{Gd} < \text{Sm}$, associada às propriedades eletrônicas de cada dopante. Porém essa ordem de facilidade de formação da fase e de densificação não correspondeu à ordem de desempenho elétrico. Nas amostras SSR, a condutividade total foi superior nas amostras dopadas com Gd, inferior naquelas com Sm, e intermediária nas amostras dopadas com Y e Yb, independentemente do método de sinterização utilizado.
- Em contraste com o que é frequentemente reportado na literatura, as amostras dopadas com Gd apresentaram o melhor desempenho elétrico entre todas as amostras (SSR e SSRS), mesmo com sua maior eletronegatividade, destacando-se como resultado expressivo e comparável aos valores relatados por outros autores.
- Apesar do número ainda limitado de estudos sobre sinterização por micro-ondas de cerâmicas perovskitas no sistema $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$, os resultados apresentados indicam que essa é uma rota promissora para a obtenção de eletrólitos condutores de prótons com temperaturas de sinterização reduzidas, sem comprometer suas propriedades de transporte, mesmo com uma microestrutura refinada.
- Foi possível obter amostras densas e com comportamento elétrico comparável à literatura utilizando um processamento significativamente mais curto (redução no tempo total superior a 35h), com mistura de 2h em amostras dopadas com Sm, uma sinterização reativa assistida por micro-ondas com elevada taxa de aquecimento ($450^\circ\text{C}/\text{min}$) a 1500°C por 30 minutos.

Além das conclusões principais, também se concluiu que:

Formação da fase perovskita:

- A fase $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZM) foi obtida por síntese via reação no estado sólido (SSR) e na sinterização reativa (SSRS), tanto na sinterização convencional

quanto assistida por micro-ondas. Contudo, algumas amostras apresentaram como segunda fase BaCO_3 , BaZrO_3 e BaCeO_3 .

- O aditivo de sinterização ZnO também favoreceu a formação da fase perovskita, sendo seu efeito mais pronunciado nos dopantes menos reativos, como Y e Yb.
- O aumento do tempo de mistura para 6h para as amostras SSRS dopadas com Yb (menos reativo) foi essencial para formação completa da fase perovskita desejada.
- A temperatura de sinterização influenciou a estabilidade da fase formada, sendo que em determinadas condições, foi identificada a fase $\text{BaCe}_{0,22}\text{Zr}_{0,68}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, independentemente do dopante ou método de sinterização utilizado. Nas amostras SSRS, também foi evidenciada a fase $\text{MCeO}_{3,5}$.
- A sinterização por micro-ondas associada à rota SSRS inibiu as perdas por volatilização de bário, evidenciado pelo mapeamento por EDS.

Densificação das amostras SSR e SSRS:

- O uso do ZnO foi imprescindível para a densificação das amostras SSR sinterizadas tanto convencionalmente quanto por micro-ondas. Na sinterização convencional, o aditivo possibilitou uma redução de 150 a 300°C na temperatura de sinterização, enquanto na sinterização por micro-ondas, foi possível alcançar altos níveis de densificação com uma redução de 3,5h no tempo total de sinterização.
- Na rota SSRS, o uso do ZnO também foi essencial para a formação completa da fase perovskita e densificação. No entanto, apenas as amostras dopadas com Sm atingiram elevada densificação, tanto na sinterização convencional quanto na assistida por irradiação micro-ondas.
- O efeito da taxa de aquecimento na densificação das amostras SSRS foi dependente do método de sinterização utilizado. Na sinterização convencional, uma maior taxa de aquecimento (10°C/min) resultou em melhor densificação. Por outro lado, na sinterização por micro-ondas, a taxa de aquecimento menor de 225°C/min, foi a mais eficaz.
- A variação no tempo de mistura para 6 e 12h reduziu a porosidade aparente das amostras SSRS dopadas com Gd e Sm, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas.

- Para as amostras SSRS sinterizadas convencionalmente, o aumento do tempo de patamar de sinterização não resultou em melhorias na densificação.
- Na sinterização por micro-ondas das amostras SSRS dopadas com Sm, todas as condições avaliadas atingiram porosidade aparente inferior a 5%.
- De modo geral, as amostras SSRS apresentaram maior densificação quando sinterizadas por micro-ondas do que na sinterização convencional.
- Não foi possível densificar adequadamente as amostras SSRS dopadas com Y, Gd e Yb, independentemente das variáveis processuais ou métodos de sinterização empregados.

Comportamento elétrico das amostras com PA < 5%:

- As amostras SSR dopadas com Gd e Sm, sinterizadas convencionalmente a 1500°C/4h, apresentaram condutividade elétrica total superior às de mesmas composições com aditivo de sinterização, indicando que o ZnO prejudica a condutividade elétrica.
- As amostras SSR dopadas com Yb apresentaram a maior condutividade associada ao grão, atribuída ao menor raio iônico e à menor distorção estrutural, independentemente do método de sinterização utilizado.
- Apesar da alta reatividade do Sm favorecer a formação da fase perovskita e a densificação das amostras, observou-se um maior aprisionamento de prótons, maior distorção da estrutura devido ao maior raio iônico e/ou segregação do dopante na estrutura, o que comprometeu o desempenho elétrico tanto associado ao contorno de grão quanto ao grão.
- Essa segregação de Sm^{3+} na estrutura foi atenuada com a utilização da sinterização por micro-ondas e da rota SSRS.
- As amostras SSRS dopadas com Sm apresentaram condutividade elétrica total significativamente superior às SSR, principalmente quando sinterizadas por micro-ondas.
- O mecanismo de condução nos contornos de grãos das amostras SSR e SSRS sinterizadas por micro-ondas difere daquele das amostras sinterizadas convencionalmente, apresentando menor energia de ativação (~0,80 eV). Além disso, a condutividade de contorno de grão dessas amostras foi superior e, houve refinamento microestrutural, com menores tamanhos de grão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta tese, sugere-se para investigações futuras:

- Utilizar a estratégia de codopagem ou tri-dopagem na composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7-x}(\text{M}_1\text{M}_2)_x\text{O}_{3-\delta}$ ou $\text{BaCe}_{0,2-x}\text{Zr}_{0,7}(\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3)_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) tanto nas amostras SSR quanto SSRS, a fim de otimizar os efeitos de formação da fase, densificação e resposta elétrica;
- Empregar maior teor do aditivo de sinterização (4%mol) de ZnO na sinterização reativa convencional e por micro-ondas a fim de obter amostras dopadas com Y, Gd e Yb densas;
- Empregar outros aditivos de sinterização (NiO, CuO, Co_2O_3) na sinterização reativa convencional e por micro-ondas a fim de obter amostras dopadas com Y, Gd e Yb densas;
- Aumentar o tempo de mistura das amostras SSRS para 24h ou realizar a mistura em moinhos de alta energia (2h e 6h) na sinterização reativa convencional e por micro-ondas a fim de obter amostras dopadas com Y, Gd e Yb densas;
- Aumentar a taxa de aquecimento na sinterização reativa convencional para $15^\circ\text{C}/\text{min}$ a fim de obter amostras dopadas com Y, Gd e Yb densas e otimizar os resultados das amostras dopadas com Sm;
- Utilizar a microscopia eletrônica de transmissão nas amostras dopadas com Sm, para tentar identificar a segregação do Sm^{3+} . E corroborar para maiores análises sobre a presença e segregação do aditivo de sinterização (Zn^{2+}).
- Utilizar a técnica EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) a fim de complementar os resultados estruturais obtidos por DRX e espectroscopia Raman e caracterizar as regiões de nanodomínios e sua influência no comportamento elétrico.
- Explorar de maneira mais abrangente outras temperaturas e tempos de sinterização nas amostras SSRS no método assistido por irradiação micro-ondas.

REFERÊNCIAS

- 1 PERERA, F. Pollution from fossil-fuel combustion is the leading environmental threat to global pediatric health and equity: Solutions exist. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, 2018.
- 2 ZARABI GOLKHATMI, S.; ASGHAR, M. I.; LUND, P. D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 161, n. March, p. 112339, 2022.
- 3 HE, S. *et al.* A critical review of key materials and issues in solid oxide cells. **Interdisciplinary Materials**, v. 2, n. 1, p. 111–136, 2023.
- 4 FALLAH VOSTAKOLA, M. *et al.* Recent Advances in High-Temperature Steam Electrolysis with Solid Oxide Electrolysers for Green Hydrogen Production. **Energies**, v. 16, n. 8, 2023.
- 5 FUNKE, K. Solid State Ionics: From Michael Faraday to green energy - The European dimension. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 4, 2013.
- 6 MÖBIUS, H. H. On the history of solid electrolyte fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 1, p. 2–16, 1997.
- 7 **Fuel Cell Handbook**. 7^a ed. Morgantown: EG&G Technical Services Inc., 2004.
- 8 LARMINE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2^a ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 9 CORIGLIANO, O.; PAGNOTTA, L.; FRAGIACOMO, P. On the Technology of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Energy Systems for Stationary Power Generation: A Review. **Sustainability**, v. 14, n. 22, 2022.
- 10 BILAL HANIF, M. *et al.* Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. September 2021, p. 132603, 2022.
- 11 YATOO, M. A. *et al.* Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. **MRS Communications**, v. 13, n. 3, p. 378–384, 2023.
- 12 SINGH, M.; ZAPPA, D.; COMINI, E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 54, p. 27643–27674, 2021.
- 13 XU, Q. *et al.* A comprehensive review of solid oxide fuel cells operating on various promising alternative fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 253, n. October, p. 115175, 2022.
- 14 DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v. 152–153, p.

383–392, dez. 2002.

15 ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells : a status on contact resistance. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 957–972, 2003.

16 ISHIHARA, T. (ED.). **Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells**. Boston, MA: Springer US, 2009.

17 BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 161–170, jul. 1995.

18 HOSSAIN, M. K. *et al.* A Review of Applications, Prospects, and Challenges of Proton-Conducting Zirconates in Electrochemical Hydrogen Devices. **Nanomaterials**, v. 12, n. 20, 2022.

19 NAYAK, A. K.; SASMAL, A. Recent advance on fundamental properties and synthesis of barium zirconate for proton conducting ceramic fuel cell. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, n. January, p. 135827, 2023.

20 FABBRI, E. *et al.* Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes? **Solid State Ionics**, v. 181, n. 21–22, p. 1043–1051, 26 jul. 2010.

21 VIGNESH, D.; SONU, B. K.; ROUT, E. Factors Constituting Proton Trapping in BaCeO_3 and BaZrO_3 Perovskite Proton Conductors in Fuel Cell Technology: A Review. **Energy and Fuels**, v. 36, n. 14, p. 7219–7244, 2022.

22 CHEN, M. *et al.* A comparative investigation on protonic ceramic fuel cell electrolytes $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with NiO as sintering aid. **Ceramics International**, v. 48, p. 17208-17216, 2022.

23 DANILOV, N. A. *et al.* Fundamental Understanding and Applications of Protonic Y- and Yb-Coped $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ Perovskites: State-of-the-Art and Perspectives. **Advanced Energy Materials**, v. 2302175, p. 1-28, 2023.

24 COLOMBAN, P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. **Solid State Ionics**, v. 334, n. October 2018, p. 125–144, 2019.

25 KREUER, K. D. Proton-Conducting Oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 333–359, ago. 2003.

26 COLOMBAN, P. Vibrational characterization of the various forms of (solvated or unsolvated) mobile proton in the solid state. Advantages, limitations and open questions. **Solid State Ionics**, v. 393, n. July 2022, p. 116187, 2023.

27 J, B. Proton migration in solids. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 2, p. 239–249, 2010.

28 GLASSER, L. Proton Conduction and Injection in Solids. **Chemical Reviews**, v.75, n.1, 1975.

29 IWAHARA, H. *et al.* Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. **Solid State Ionics**, v. 3–4, p. 359–363, ago. 1981.

30 FOP, S. *et al.* High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite. **Nature Materials**, v. 19, n. 7, p. 752–757, 2020.

31 PATEL, S. *et al.* On proton conduction mechanism for electrolyte materials in solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.72, p. 1236-1248, 2023.

32 HOSSAIN, S. *et al.* A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 750–764, 2017.

33 BONANOS, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. **Solid State Ionics**, v. 145, n. 1–4, p. 265–274, 1 dez. 2001.

34 KREUE, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 1–15, 1997.

35 WIENSTRÖER, S.; WIEMHÖFER, H. D. Investigation of the influence of zirconium substitution on the properties of neodymium-doped barium cerates. **Solid State Ionics**, v. 101–103, n. PART 1, p. 1113–1117, 1997.

36 UTHAYAKUMAR, A. *et al.* The effect of space charge on blocking grain boundary resistance in an yttrium-doped barium zirconate electrolyte for solid oxide fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 10, p. 5591–5599, 2020.

37 JING, J. *et al.* Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of Ba(Ce, Zr)O₃ based proton conducting materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, n. August 2021, p. 132314, 2022.

38 MEDVEDEV, D. *et al.* BaCeO₃: Materials development, properties and application. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 72–129, 2014.

39 YAMANAKA, S. *et al.* Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, n. 1–2, p. 109–113, 2003.

40 CHI, X. *et al.* A novel facile way to synthesize proton-conducting Ba(Ce,Zr,Y)O₃ solid solution with improved sinterability and electrical performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2109–2117, 2015.

41 BAURI, R.; REDDY, G. S. A novel route to enhance the sinterability and its effect on microstructure, conductivity and chemical stability of BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conductors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 250-259, 2018.

- 42 KATAHIRA, K. *et al.* Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. **Solid State Ionics**, v. 138, n. 1–2, p. 91–98, 2000.
- 43 SOMEKAWA, T. *et al.* Physicochemical properties of Ba(Zr,Ce)O_{3-Δ}-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16722–16730, 2017.
- 44 RYU, K. H.; HAILE, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1, p. 355–367, 1999.
- 45 SONU, B. K.; SINHA, E. Structural, thermal stability and electrical conductivity of zirconium substituted barium cerate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 860, p. 158471, 2021.
- 46 RICOTE, S. *et al.* Conductivity study of dense BaCe_xZr_(0.9-x)Y_{0.1}O_(3-δ) prepared by solid state reactive sintering at 1500°C. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7954–7961, 2012.
- 47 RICOTE, S. *et al.* Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 1, p. 189–193, 2009.
- 48 NASANI, N. *et al.* Exploring the impact of sintering additives on the densification and conductivity of BaCe_{0.3}Zr_{0.55}Y_{0.15}O_{3-δ} electrolyte for protonic ceramic fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 862, p. 158640, 2021.
- 49 LOUREIRO, F. J. A. *et al.* A review on sintering technology of proton conducting BaCeO₃-BaZrO₃ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 226991, 2019.
- 50 UTHAYAKUMAR, A. *et al.* The rare earth dopant (La, Gd, Sm & Y) modulated grain boundary energy barrier suppression in BaZrO₃-BaCeO₃ solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, p. 158098, 2021.
- 51 MENG, Y. *et al.* A high-performance reversible protonic ceramic electrochemical cell based on a novel Sm-doped BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-Δ} electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 439, n. August, p. 227093, 2019.
- 52 LYAGAEVA, J. *et al.* Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 80–88, 2016.
- 53 MEDVEDEV, D. A. *et al.* 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, 2016.
- 54 SHI, Z. *et al.* Samarium and yttrium codoped BaCeO₃ proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity. **ACS Applied Materials and**

Interfaces, v. 6, n. 7, p. 5175–5182, 2014.

55 ZAMUDIO-GARCÍA, J. *et al.* Effect of Zn addition on the structure and electrochemical properties of co-doped $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Y, Gd, Yb) proton conductors. **Ceramics International**, v. 44, p. 14113–14121, 2018.

56 HE, L. *et al.* Surface strain and co-doping effect on Sm and Y co-doped BaCeO_3 in proton conducting solid oxide fuel cells. **Computational Materials Science**, v. 202, n. November 2021, p. 111007, 2022.

57 LV, J. *et al.* Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = In, Y, Gd, Sm). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, n. 1–2, p. 376–382, 2009.

58 RAJENDRAN, S. *et al.* Tri-Doped BaCeO_3 - BaZrO_3 as a Chemically Stable Electrolyte with High Proton-Conductivity for Intermediate Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 34, p. 38275–38284, 2020.

59 SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 804–874, 2012.

60 FAN, L.; XIE, H.; SU, P. C. Spray coating of dense proton-conducting $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 15, p. 6516–6525, 2016.

61 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

62 GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

63 YOON, B. *et al.* Reactive Flash Sintering of Ceramics: A Review. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, n. 5, p. 1–19, 2023.

64 MEDVEDEV, D. A.; MURASHKINA, A. A.; DEMIN, A. K. Formation of dense electrolytes based on BaCeO_3 and BaZrO_3 for application in solid oxide fuel cells: The role of solid-state reactive sintering. **Review Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 193–214, 2015.

65 BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2362–2368, 2005.

66 NIKODEMSKI, S.; TONG, J.; O'HAYRE, R. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. **Solid State Ionics**, v. 253, p. 201–210, 2013.

67 SHARMA, P. *et al.* Effect of Dopants and Sintering Method on the Properties of

Ceria-Based Electrolytes for IT-SOFCs Applications. **JOM**, v. 70, n. 8, p. 1398–1403, 2018.

68 SHARMA, P. *et al.* The Influence of Various Dopants and Sintering Techniques on the Properties of the Yttria-Ceria-Zirconia System As an Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 6, p. 3527–3536, 2019.

69 WENDLER, L. P.; RAMOS, K.; SOUZA, D. M. P. F. Influence of ZnO addition on microstructure and proton electrical conductivity of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 15, n. 2, p. 202–209, 2021.

70 SOARES, H. S. *et al.* Effect of the addition mechanism of ZnO sintering aid on densification, microstructure and electrical properties of Ba(Zr,Y)O_{3-δ} proton-conducting perovskite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 26466–26477, 2021.

71 DAYAGHI, A. M. *et al.* Effects of sintering additives on defect chemistry and hydration of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}(Y,Yb)_{0.2}O_{3-δ} proton conducting electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 401, n. May, p. 116355, 2023.

72 PENG, C. *et al.* BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 29–30, p. 1372–1377, 2010.

73 SHAIKH, S. P. S.; RODE, C. V. Rational synthesis of 10GDC electrolyte through a microwave irradiation GNP facile route for SOFC applications. **RSC Advances**, v. 10, n. 5, p. 3020–3028, 2020.

74 CHEN, Y. *et al.* Microwave sintering and fracture behavior of zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17675–17680, 2019.

75 ULLAH, M. K. *et al.* Structural and electrochemical studies of microwave sintered nanocomposite electrolytes for solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10964–10970, 2019.

76 VENKATARAMANA, K. *et al.* Microwave-sintered Pr³⁺, Sm³⁺, and Gd³⁺ triple-doped ceria electrolyte material for IT-SOFC applications. **Ionics**, v. 24, n. 10, p. 3075–3084, 2018.

77 WANG, B. *et al.* Fabrication of high-performance proton-conducting electrolytes from microwave prepared ultrafine powders for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 412, p. 664–669, 2019.

78 BARISON, S. *et al.* A microwave-assisted sol–gel Pechini method for the synthesis of BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-δ} powders. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 9, p. 1171–1176, 2010.

79 YU, S.; GU, Y.; BI, L. Microwave heating technology for electrolytes of solid oxide fuel cells. **Russian Chemical Reviews**, v. 91, n. 11, p. 1–15, 2022.

- 80 MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1–10, 2007.
- 81 BYKOV, Y. V.; RYBAKOV, K. I.; SEMENOV, V. E. High-temperature microwave processing of materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 13, p. R55–R75, 2001.
- 82 TOGASHI, M. M.; PERDOMO, C. P. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of the Heating Rate and Processing Time on Grain Growth of Hematite Nanopowders in Conventional and Microwave-Assisted Sintering. **Materials Research**, v. 26, p. 1–10, 2023.
- 83 RYBAKOV, K. I.; OLEVSKY, E. A.; KRIKUN, E. V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1003–1020, 2013.
- 84 CURKOVIC, L. *et al.* A Review of Microwave-Assisted Sintering. **Transactions of Famena**, v. XLV–1, p. 1–16, 2021.
- 85 XU, X.; BI, L.; ZHAO, X. S. Highly-conductive proton-conducting electrolyte membranes with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 558, p. 17–25, jul. 2018.
- 86 ZHONG, Z. *et al.* Microwave sintering of high-performance $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 60, p. 25367–25377, 2022.
- 87 WANG, M. *et al.* Microwave sintering coupled with sintering aids for proton-conducting oxide membranes. **Ceramics International**, v. 49, n. 11, p. 19561–19568, 2023.
- 88 HAGY, L. S. *et al.* Effects of ZnO addition and microwave sintering on the properties of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor electrolyte. **Ceramics International**, v. 49, n. 11PA, p. 17261–17270, 2023.
- 89 BELLO, I. T. *et al.* Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 3, p. 2212–2240, 2022.
- 90 TONG, J. *et al.* Solid-state reactive sintering mechanism for large-grained yttrium-doped barium zirconate proton conducting ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 30, p. 6333–6341, 2010.
- 91 TONG, J. *et al.* Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 11–12, p. 496–503, 2010.
- 92 TONG, J. *et al.* Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics

synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 33–34, p. 1486–1498, 2010.

93 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.

94 MATHER, G. C.; HERAS-JUARISTI, G.; DOMINGO, P. Effect of sintering conditions on the electrical-transport properties of the SrZrO_3 -based protonic ceramic electrolyser membrane. **Journal of Power Sources**, v. 331, p. 435–44, 2016.

95 CHEN, C. T.; DANIEL, C. E.; KIM, S. On the origin of the blocking effect of grain-boundaries on proton transport in yttrium-doped barium zirconates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 5435–5442, 2011.

96 UTHAYAKUMAR, A. *et al.* The effect of space charge on blocking grain boundary resistance in an yttrium-doped barium zirconate electrolyte for solid oxide fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 10, p. 5591–5599, 2020.

97 HAKIM, M. *et al.* Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: Case study of $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1855–1863, 2015.

98 ATKINS, P. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7ed. Porto Alegre: Brookman, 2018.

99 ATWOOD, D. A. **The rare earth elements: Fundamentals and Applications**. 1ed. USA: John Wiley & Sons Ltd, 2012.

100 SLATER, J. C. Atomic radii in crystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 10, p. 3199–3204, 1964.

101 WINTER, M. THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD AND WEBELEMENTS LTD, U. **The periodic table**. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Acesso em: 30 mar. 2025.

102 POLITZER, P.; MURRAY, J. S. The average local ionization energy: concepts and applications. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 119–137 (Chapter 8), 2007.

103 DE SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Rare earths: Periodic table, discovery, exploration in Brazil and applications. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019.

104 YE, T.; HUANG, D.; WANG, Y. Phase relationships of the CeO_2 – Sm_2O_3 system at 1200°C to 1600°C in air. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p. 9075–9082, 2021.

105 UBALDINI, A. *et al.* Kinetics and mechanism of formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, p. 19–25, 2003.

106 RAMOS, K. *et al.* High-density $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by solid-state reaction sintered at 1200°C without sintering aid. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 3, p. 1–11, 2023.

107 WENDLER, L. P.; RAMOS, K.; SOUZA, D. M. P. F. Investigation about the reason of limited grain growth of Y-doped barium zirconate. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 19120–19126, 2019.

108 XIE, H. *et al.* New Gd-Zn co-doping enhanced mechanical properties of BaZrO_3 proton conductors with high conductivity for IT-SOFCs. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 238–239, n. December, p. 76–82, 2018.

109 SONU, B. K. *et al.* Improved thermal stability and electrical conductivity of dysprosium doped barium zirconium cerate electrolyte. **Materials Science and Engineering: B**, v. 308, n. April, p. 117611, 2024.

110 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst.**, v. A32, p. 751–767, 1997.

111 JIA, Y. Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 184–187, 1991.

112 LORIDANT, S. *et al.* Correlations between structural and electrical properties of BaCeO_3 studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 78, n. 3–4, p. 249–258, 1995.

113 SCHERBAN, T. *et al.* Raman scattering study of BaCeO_3 and SrCeO_3 . **Solid State Communications**, v. 84, n. 3, p. 341–344, 1992.

114 TU, C-S *et al.* Temperature-dependent structures of proton-conducting $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction. **J. Phys. Condens. Matter**, v.24, p.155403, 2012.

115 HE, G. *et al.* Sintering characteristics, phase structure and microwave dielectric properties of novel BaCeO_3 ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 175, n. March, p. 112790, 2024.

116 GUPTA, H. C. *et al.* Force constant calculation from Raman and IR spectra in the three non-cubic phases of BaCeO_3 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 331–337, 2001.

117 GENET, F. *et al.* Phase transitions in BaCeO_3 : Neutron diffraction and Raman studies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 12, p. 2009–2021, 1999.

118 KINDELMANN, M. *et al.* Cold sintering of $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics by controlling the phase composition of the starting powders. **Scripta Materialia**, v. 224,

n. September 2022, p. 115147, 2023.

119 WALLIS, J. *et al.* The influence of the sintering temperature on BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} proton conductors prepared by Spark Plasma Sintering. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15349–15356, 2021.

120 SLODCZYK, A. *et al.* Combined bulk and surface analysis of the BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} (BCZYZ) ceramic proton-conducting electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 262, p. 870–874, 2014.

121 FAN, Z. *et al.* Influence of Lattice Dynamics on the Proton Transport in BaZrY-Oxide Perovskites under High Pressure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p. 22376–22382, 2020.

122 KATYAYAN, S.; AGRAWAL, S. Effect of rare earth doping on optical and spectroscopic characteristics of BaZrO₃:Eu³⁺, Tb³⁺. **Methods Appl. Fluoresc**, v.6, p.035002, 2018.

123 NIETO, S. *et al.* High temperature proton transport in BaCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ} perovskite. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 11359–11367, 2014.

124 DEEPA, A. V.; PRIYA, M.; SURESH, S. Influence of Samarium Oxide ions on structural and optical properties of borate glasses. **Scientific Research and Essays**, v. 11, n. 5, p. 57–63, 2016.

125 ARSHAD, M. S. *et al.* Phase-Assisted Tailored Conductivity of Doped Ceria Electrolytes to Boost SOFC Performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 33, p. 39396–39407, 2023.

126 SLODCZYK, A. *et al.* Indirect Raman identification of the protoninsertion in the high-temperature[Ba/Sr][Zr/Ti]O₃-modified perovskite protonic conductors. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 5, p. 513–521, 2008.

127 TOULOUSE, C. *et al.* Lattice dynamics and Raman spectrum of BaZrO₃ single crystals. **Physical Review B**, v. 100, n. 13, p. 1–8, 2019.

128 SONU, B. K.; BHADRA, U. K.; ROUT, E. Influence of scandium codoping on the stability of barium cerate electrolyte. **Materials Today: Proceedings**, v. 91, p. 19–24, 2023.

129 AARTHI, U.; BABU, K. S. Grain boundary space charge modulation in BaZr_{0.8}Y_{0.2-x}M_xO_{3-δ} with transition metal (M= Ni, Co, Fe, and Zn) co-doping. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 29356–29366, 2020.

130 SATAPATHY, A.; SINHA, E. A comparative proton conductivity study on Yb-doped BaZrO₃ perovskite at intermediate temperatures under wet N₂ environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 675–682, 2019.

131 SATAPATHY, A.; SINHA, E.; ROUT, S.K. Structural and proton conductivity study of BaZr_{1-x}RE_xO_{3-d} (RE=Dy, Sm) ceramics for intermediate temperature solid

oxide fuel cell electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, p. 1463–1473, 2020.

132 DUNYUSHKINA, L. A. Densification of proton-conducting ABO_3 (A = Ca, Sr, Ba; B = Zr, Hf) based ceramics: Review of sintering technologies and their impact on charge transport properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 45, n. 2, p. 116908, 2024.

133 DOU, J.; WANG, S.; YAO, Z. Mixed protonic–electronic conducting ceramic membranes for hydrogen separation: A review on recent advances in structure optimization and preparation. **Separation and Purification Technology**, v. 355, n. PA, p. 129582, 2025.

134 JHUANG, J. W. *et al.* Microstructures and electrical properties of zirconium doped barium cerate perovskite proton conductors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 38, p. 21174–21180, 2019.

135 KIM, D. *et al.* High-Performance Protonic Ceramic Electrochemical Cells. **ACS Energy Letters**, v. 7, n. 7, p. 2393–2400, 2022.

136 IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.

137 KJØLSETH, C. *et al.* Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 5–7, p. 268–275, 2010.

138 LINDMAN, A.; HELGEE, E. E.; WAHNSTRÖM, G. Comparison of Space-Charge Formation at Grain Boundaries in Proton-Conducting BaZrO_3 and BaCeO_3 . **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 18, p. 7931–7941, 2017.

139 SOARES, H. S. *et al.* Effect of the addition mechanism of ZnO sintering aid on densification, microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting perovskite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 52, p. 26466–26477, 2021.

140 TRIVIÑO-PELÁEZ, Á. *et al.* Enhanced proton conductivity and stability of Ba-deficient $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Power Sources**, v. 493, n. March, 2021.

141 DE SOUZA, R. A. *et al.* Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides. **Solid State Ionics**, v. 196, n. 1, p. 1–8, 2011.

142 AMSIF, M. *et al.* Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 7, p. 3461–3469, 2011.

143 YANG, L. *et al.* Enhanced electrochemical and transport properties of proton-conducting electrolytes through Y and Gd co-doping in $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 33, p. 1–19, 2024.

- 144 GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of heating rate on microwave sintering of nanocrystalline zinc oxide. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 10667–10675, 2014.
- 145 HAGY, L. S. *et al.* Impact of microwave sintering and NiO additive on the densification and conductivity of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for protonic ceramic fuel cell. **Ceramics International**, v. 50, n. 20PC, p. 40226–40236, 2024.
- 146 LINDMAN, A.; HELGEE, E. E.; WAHNSTRÖM, G. Theoretical modeling of defect segregation and space-charge formation in the BaZrO_3 (210)[001] tilt grain boundary. **Solid State Ionics**, v. 252, p. 121–125, 2013.
- 147 UTHAYAKUMAR, A.; PANDIYAN, A.; KRISHNA MOORTHY, S. B. Yttrium dependent space charge effect on modulating the conductivity of barium zirconate electrolyte for solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 52, p. 23488–23499, 2018.
- 148 PER SUNDELL, MÁRTEN E. BJÖRKETUN, G. W. Thermodynamics of doping and vacancy formation in BaZrO_3 perovskite oxide from density functional calculations. **American Physical Society**, v. 73, n. 10, p. 104112, 2006.
- 149 RAJENDRAN, S. *et al.* Y, Gd, and Pr tri-doped perovskite-type proton conducting electrolytes with improved sinterability and chemical stability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 870, p. 159431, 2021.
- 150 HANIF, M. B. *et al.* Mo-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte at intermediate temperature SOFCs. Part I: Microstructure and electrochemical properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 96, p. 37532–37549, 2023.
- 151 HARVEY, T. *et al.* Sinter Strength and Pore Structure Development using Analogue Tests. **ISIJ International**, v. 60, n. 1, p. 73–83, 2020.
- 152 CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Anticipated Overfiring in Porcelain Tiles: Effects of the firing cycle and green bulk density. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 2, p. 69–76, 2019.
- 153 YUN, D. S. *et al.* Structural and electrochemical properties of dense yttria-doped barium zirconate prepared by solid-state reactive sintering. **Energies**, v. 11, n. 11, p. 2-16, 2018.
- 154 FANG, S. *et al.* A sinteractive $\text{Ni-BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite membrane for hydrogen separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 16, p. 5825–5833, 2014.
- 155 GU, J.; JÖNSSON, P. G.; ZHAO, Z. Sintering behaviour of the conductors $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ ($x=0.8, 0.5, 0.1$; $\text{Ln}=\text{Y, Sm, Gd, Dy}$) during the solid-state reactive-sintering process. **Ceramics International**, v. 41, p. 2558-2564, 2018.

- 156 BU, J.; JÖNSSON, P. G.; ZHAO, Z. Ionic conductivity of dense $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sm, Gd, Dy}$) electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 786–793, 2014.
- 157 R. SUBASRI, M. ASHA, K. HEMBRAM, G.V.N. RAO, T. N. R. Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 2–3, p. 677–684, 2009.
- 158 KERMANI, M. *et al.* Impact of sintering thermal history on MgO-doped alumina: Reduction of grain growth constant through high heating rates. **Journal of American Ceramic Society**, v. 107, p. 132–143, 2024.
- 159 KUMAR, S. N.; KUMAR, P.; AGRAWAL, D. K. Structural, dielectric and ferroelectric properties of SBN ceramics synthesized by microwave reactive sintering technique. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 5243–5250, 2012.
- 160 RICOTE, S. *et al.* Effects of the fabrication process on the grain-boundary resistance in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 16107–16115, 2014.
- 161 RODOLFO F. K. GUNNEWIEK, GUIDO LINK, R. H. G. A. K. High Frequency Microwave Sintering of a Nanostructured Varistor Composition. **The American Ceramic Society**, v. 249, n. 49, 2014.
- 162 EGOROV, S. V. *et al.* Rapid microwave sintering of functional electroceramic materials. **Ceramics International**, v. 49, n. 14, p. 24222–24228, 2023.
- 163 KANNAN, R. *et al.* $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 < x < 0.3$) (BCZS): Effect of Zr Content in BCZS on Chemical Stability in CO_2 and H_2O Vapor, and Proton Conductivity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 18, 2012.
- 164 EBERT, J. N. *et al.* Bulk and grain boundary conductivity in doped BaZrO_3 : Bulk contribution dominates at operating temperatures. **Scripta Materialia**, v. 241, p. 0–5, 2024.
- 165 MATKIN, D. E. *et al.* Revisiting the ionic conductivity of solid oxide electrolytes : a technical review. **J. Mater. Chem. A**, v.12, p.25696–25714, 2024.
- 166 NIE, H. *et al.* Recent Advances and Challenges in Perovskite-Based Protonic Ceramic Electrolytes Design. **Adv Funct. Mater.**, v. 35, p. 2416651, 2025.