

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

LUIZ FERNANDO KULTZ UNTI

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PEROVISQUITAS
HEXAGONAIS DE $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ DOPADAS COM TITÂNIO E ZIRCÔNIO

PONTA GROSSA

2017

LUIZ FERNANDO KULTZ UNTI

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PEROVISQUITAS
HEXAGONAIS DE $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ DOPADAS COM TITÂNIO E ZIRCÔNIO

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

Orientadora: Prof. Dr^a Adriana Scoton Antonio
Chinelatto

PONTA GROSSA

2017

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

U61 Unti, Luiz Fernando Kultz

 Processamento e caracterização elétrica de perovisquitas
 hexagonais de $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ dopadas com titânio e zircônio / Luiz
 Fernando Kultz Unti. Ponta Grossa, 2017.

 74f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa..

 Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto

 1. Condutividade protônica 2. Perovisquitas hexagonais.
 3. Método Pechini. 4. Células a combustível de óxido sólido.
 I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II.T.

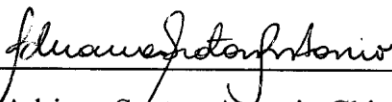
CDD: 621.312.429

FOLHA DE APROVAÇÃO
LUIZ FERNANDO KULTZ UNTI

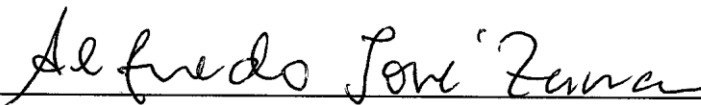
**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PEROVISQUITAS
HEXAGONAIS DE $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ DOPADAS COM TITÂNIO E ZIRCÔNIO**

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

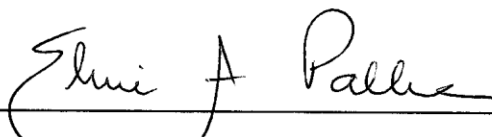
Ponta Grossa, 31 de Janeiro de 2017.



Prof.ª Dr.ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto – Orientadora
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr.ª Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP/SP

Dedico este trabalho aos meus pais: sem eles não estaria aqui, e por eles continuarei seguindo em frente.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio incondicional nas minhas escolhas e também momentos mais difíceis. Obrigado por tudo até agora.

A Giovana, e toda sua família, que me apoiaram em todos os momentos aqui em Ponta Grossa, e me acolheram como se fosse um deles. A distância de casa se tornou mais suportável com a companhia de vocês. Obrigado por me incentivarem quando nem mesmo eu achava que havia mais saída dos problemas enfrentados.

Aos meus três principais tutores nesse período: à minha orientadora, Adriana, pela paciência, pelos conselhos e confiança depositada em mim; ao Adilson, pelas tardes no laboratório e por me inspirar ao demonstrar tanto entusiasmo em nossa área; e ao Edson, pelas risadas e dicas, e cujo sem seu trabalho e dedicação, este trabalho nunca teria sido concluído a tempo. Obrigado por me mostrarem a direção neste tempo, e despertarem novamente a paixão pela ciência.

A todos os meus amigos, que apesar de lamentarem quando eu estava ausente, sempre estiveram lá quando eu precisei, sem hesitar. Estes breves momentos que compartilhamos me ajudaram a superar os desafios nestes últimos tempos.

Ao Milton, por tornar todas as longas tardes prensando amostras e analisando imagens de MEV muito engraçadas; suas histórias são realmente memoráveis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo apoio e colaboração; ser representante discente foi inesperado, mas uma experiência que vou levar para vida.

A CAPES pelo suporte financeiro durante a realização desta pesquisa.

A todos que, de alguma maneira, estiveram presentes nestes últimos meses e contribuíram para a realização deste trabalho.

“Você nunca quer falhar porque não trabalhou duro o suficiente. É importante se divertir na vida, é claro; mas enquanto você está lá fora fazendo festa, alguém ao mesmo tempo está trabalhando duro. Alguém está ficando mais esperto e alguém está vencendo. Apenas lembre-se: você não pode escalar a escada do sucesso com as mãos em seus bolsos.”

(Arnold Alois Schwarzenegger)

RESUMO

Dentre os materiais mais comuns utilizados para a construção de eletrólitos e eletrodos das células a combustível de óxido sólido (CaCOS) estão os óxidos com estrutura semelhante à perovisquita; estes apresentam características desejáveis para esta aplicação, como boa condutividade elétrica. Diversos são os estudos nesta área atualmente, onde um dos enfoques é o desenvolvimento de materiais com condutividade protônica para melhorar a performance destes condutores. O presente trabalho avaliou a viabilidade do composto $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (BNO) como possível candidato na produção de elementos de CaCOS. Este composto possui uma estrutura de perovisquita hexagonal, e estudos recentes apontam que é largamente utilizado em ressoadores dielétricos e há indícios que este tipo de estrutura pode apresentar condutividade protônica. Nesse trabalho foi avaliada a síntese da fase BNO através de um método alternativo à reação no estado sólido, baseada no método Pechini modificado, usando para isto precursores no formato de óxido. Como há diversas rotas diferentes de processamento para esta fase, comparou-se a sinterabilidade dos pós obtidos nas sínteses através da densificação, após serem conformados e sinterizados em duas temperaturas: 1400 e 1450°C. Também se estudou a influência da adição de dopantes de menor valência (titânio e zircônio) na estrutura e nas propriedades elétricas da fase pura. Foi possível obter a fase BNO em todas as sínteses, embora após a primeira calcinação houvesse diferentes fases na amostra obtida pelo método Pechini; estas fases secundárias desapareceram após a sinterização. Atingiu-se maior densificação ao submeter os pós sintetizados à moagem, previamente à conformação, onde se atingiu porosidades aparentes menores que 5%. As dopagens promoveram o refino do grão, mas não foram eficientes no aumento da condutividade do composto. Contudo, as amostras sinterizadas em 1450°C apresentaram maior condutividade em atmosfera úmida (H_2O) do que em água pesada (D_2O), o que pode ser um indício da existência de condutividade protônica nesta estrutura.

Palavras-chave: condutividade protônica, perovisquitas hexagonais, método Pechini, células a combustível de óxido sólido.

ABSTRACT

Among the common materials used to produce solid oxide fuel cell's (SOFC's) electrolytes and electrodes are oxides with perovskite structures; they show desirable characteristics for this application, like good levels of ionic conduction. Nowadays, there are many different studies on this field, where developing new proton conduction materials to improve SOFC's performance is one of them. Present work evaluated the viability of compound $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (BNO) as a candidate to produce SOFC's elements. This compound shows a hexagonal perovskite structure and recent papers point this kind of structure is currently used can show some indications of proton conduction. At present study, it was evaluated BNO synthesis through an alternate method to solid-state reaction, based on Pechini method and using different oxides as precursors. Since there are many different processing routes to obtain this phase, it was compared sinterability of synthesized powders after pressing and sintering at two temperatures: 1400 and 1450°C. The poisoning effect of titanium and zirconium on structure and electric properties was also studied. BNO phase was successfully obtained in all synthesis, although non-stoichiometry phases were present on Pechini sample after first calcination; after sintering, these phases were no longer present though. A higher densification was obtained after milling synthesized powder previously to pressing: a bulk porosity smaller than 5% was achieved. Doping produced grain refinement, but it was not efficient improving electrical conductivity. However, sintered samples at 1450°C had shown higher conductivity on humid atmosphere (H_2O) than presented on heavy water atmosphere (D_2O). This could be an indication of proton conduction in this structure.

Keywords: proton conduction, hexagonal perovskites, Pechini method, solid oxide fuel cells.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura típica de perovisquitais cúbicas.....	18
Figura 2 - a) Um dos possíveis circuitos equivalentes utilizados para quantificar a impedância do sistema, e b) Diagrama de Nyquist representando a impedância real e imaginária do circuito equivalente; a seta indica a direção em que se reduz a frequência (ω).	23
Figura 3 - Sobreposição de semicírculos em um diagrama de Nyquist.	24
Figura 4 - Aproximação de partículas e formação de pescoço durante a sinterização.....	25
Figura 5 - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: a) modificação no tamanho dos poros, e b) densificação.	26
Figura 6 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.....	28
Figura 7 - Arranjo dos átomos na estrutura do composto $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	30
Figura 8 - Imagem de alta resolução do material $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ obtida por MET, onde é possível notar o padrão se repetindo a cada cinco camadas de átomos (padrão de repetição indicado pelo retângulo).....	31
Figura 9 - Versão deformada da estrutura $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, vista por dois planos compactos diferentes, indicando a distorção ocorrida nos octaedros de oxigênio.	32
Figura 10 - Empacotamento cúbico (c) e hexagonal (h) na estrutura formada por tetraedros BO_6 , no material $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$; oxigênios são representados pelas esferas vermelhas, as verdes representam os íons bário, e os nióbios estão no centro dos octaedros.	33
Figura 11 - Diagrama binário do sistema $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$	34
Figura 12 - Difrátogramas das amostras puras calcinadas em 1000°C	43
Figura 13 - Difrátogramas das amostras dopadas em 1000°C	44
Figura 14 - Comparativo entre os principais picos das amostras dopadas, calcinadas em 1000°C	45
Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV indicando os pontos de coleta de informações no EDS, sendo a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.	46
Figura 16 - Partículas aglomeradas dos pós calcinados antes da moagem.	47
Figura 17 – Micrografias das amostras mostrando o tamanho das partículas antes e depois da moagem a) BN-M, b) BN-P, c) BN-M e d) BN-P.....	48
Figura 18 - Comparação das micrografias obtidas por MEV nas amostras sinterizadas em 1400 e 1450°C , evidenciando a modificação na microestrutura e na distribuição dos poros devido ao aumento de temperatura de sinterização.	50
Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas em 1450°C , a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M. As setas em b indicam rugosidades na superfície dos grãos...	52

Figura 20 - Difrátogramas das amostras puras de BNO sinterizadas em 1450°C.	53
Figura 21 - Difrátogramas das amostras dopadas sinterizadas em 1450°C.	53
Figura 22 – Difrátograma de raios X comparando os principais picos das amostras dopadas, sinterizadas em 1450°C; o pico não identificado na amostra dopada com titânio é indicado pelo marcador.	54
Figura 23 - Refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas em 1450°C: a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.	56
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas em 1400°C, a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.	58
Figura 25 – Micrografias em BSE da amostra BN-P sinterizada a 1400°C, evidenciando a presença de grãos fraturados ao longo da estrutura.	59
Figura 26 - Difrátogramas das amostras puras sinterizadas em 1400°C.	60
Figura 27 - Difrátogramas das amostras dopadas sinterizadas em 1400°C.	60
Figura 28 - Difrátograma de raios X comparando os principais picos das amostras dopadas, sinterizadas em 1400°C.	61
Figura 29 - Diagrama de Nyquist comparando as impedâncias das amostras puras sinterizadas a 1450 °C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H ₂ O).	63
Figura 30 - Diagrama de Nyquist das impedâncias das amostras dopadas sinterizadas a 1450 °C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H ₂ O).	63
Figura 31 – Condutividade elétrica vs. temperatura para as amostras sinterizadas em 1450°C, numa atmosfera úmida (H ₂ O).	64
Figura 32 -Diagrama de Nyquist comparando as impedâncias das amostras puras sinterizadas a 1400°C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H ₂ O).	65
Figura 33 - Diagrama de Nyquist das impedâncias das amostras dopadas sinterizadas a 1400 °C, numa temperatura de 400°C e atmosfera úmida (H ₂ O).	66
Figura 34 – Condutividade elétrica vs. temperatura para as amostras sinterizadas em 1400°C, numa atmosfera úmida (H ₂ O).	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Dados da literatura obtidos no refinamento de Rietveld para o composto BNO, usando o grupo espacial P3m1.	36
Tabela 2 - Nomenclatura das amostras sintetizadas.	38
Tabela 3 - Relação Ba/Nb/(Ti,Zr) obtida por EDS em % atômica.	45
Tabela 4 - Valores de percentagem da densidade a verde (D_v), da densidade teórica ($\%D_T$) e porosidade aparente (P_A) para as amostras sinterizadas.	50
Tabela 5 - Parâmetros obtidos no refinamento para as amostras sinterizadas em 1450 °C. ...	55
Tabela 6 - Condutividade e energia de ativação para amostras sinterizadas em 1450°C.....	62
Tabela 7 - Contribuições do grão e contorno de grão para a energia de ativação nas amostras sinterizadas em 1450°C, em atmosfera de H ₂ O.	65
Tabela 8 – Condutividade e energia de ativação para amostras sinterizadas em 1400°C.	66
Tabela 9 - Contribuições do grão e contorno de grão para a energia de ativação nas amostras sinterizadas em 1400°C, em atmosfera de H ₂ O.	67

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BNO – perovisquita hexagonal $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$

C – capacitância de um sistema

CaCOS – célula a combustível de óxido sólido

CFC – estrutura cúbica de faces centradas

CPE – elemento capacitivo em um sistema (do inglês *Constant Phase Element*)

D_A – densidade aparente

DRX – difração de raios X

E_A – energia de ativação

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

EI – espectroscopia de impedância

eV – elétron-volt, corresponde a $1,60218^{-19}$ Joules.

HC – estrutura hexagonal compacta

L – espessura das amostras sinterizadas

MCE – modelo do circuito equivalente

MEV – microscopia eletrônica de varredura

P_A – porosidade aparente

PCFC – *protonic conduction fuel cell*

PVB – polivinil butiral, $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$

R – resistência de um sistema

Z – impedância de um sistema

Ø – diâmetro das amostras sinterizadas

σ – condutividade elétrica

ρ – densidade

ω – frequência em que um campo elétrico AC se alterna

ε – constante dielétrica

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS	17
3.1. PEROVISQUITAS	17
3.2. MECANISMOS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS	18
3.2.1. Condutividade Iônica.....	18
3.2.2. Condutividade Protônica	20
3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	21
3.4. SINTERIZAÇÃO VIA FASE SÓLIDA.....	24
3.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	27
4. REVISÃO DA LITERATURA	30
4.1. PEROVISQUITAS HEXAGONAIS DO TIPO $A_nB_{(n-1)}O_{3n}$	30
4.2. O SISTEMA BaO-Nb ₂ O ₅	33
4.2.1. O composto Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅	34
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
5.1. SÍNTESE E PROCESSAMENTO DOS PÓS	38
5.2. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
5.3. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	40
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
5.4.1. Difração de Raios X	40
5.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.4.3. Densidade Aparente e Porosidade Aparente	41
5.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS	43

6.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	49
6.2.1.	Amostras sinterizadas à 1450°C	51
6.2.2.	Amostras sinterizadas à 1400°C	58
6.3.	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	61
6.3.1.	Amostras sinterizadas a 1450°C.....	61
6.3.2.	Amostras sinterizadas a 1400°C	65
7.	CONCLUSÃO	69
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, a quantidade de atividades que necessitam de certo gasto de energia é cada vez maior. A demanda crescente por energia é constante desde então, e possui um papel central no desenvolvimento tecnológico, social e econômico. Entretanto, o modo de obtenção dessa energia, essenciais para nossa sociedade, pode variar. A matriz energética mundial pode ser dividida atualmente em: combustíveis fósseis, nucleares e renováveis.

Apesar de menos comum, ao se considerar a grande importância que o desenvolvimento sustentável possui hoje, a geração de energia limpa vem tendo grande interesse neste setor. Em comparação aos demais modos, a utilização destes meios renováveis ainda não é tão expressiva. Contudo, a presença de hidrelétricas, parques eólicos e painéis fotovoltaicos mostram que estas tecnologias estão se mesclando, ainda que lentamente, ao nosso cotidiano. As alternativas neste campo estimulam o aperfeiçoamento das tecnologias já existentes, assim como a produção de novos meios de geração de energia. Uma destas tecnologias recentes atende pelo nome de células a combustível.

Concebidas para gerar energia limpa através da conversão direta de energia química em elétrica, as células a combustível possuem uma importância crescente no mercado energético. A eliminação da etapa de queima do combustível permite que este dispositivo apresente um rendimento superior ao de um motor de combustão. Porém, como toda tecnologia ainda em desenvolvimento, ainda possui pontos passíveis de melhoria. Este trabalho se aprofunda no tema, contribuindo para o desenvolvimento nesta área.

Para a confecção destas células, diversos são os materiais possíveis de serem utilizados. Entre eles, pode-se citar os óxidos com estrutura semelhante à da perovisquita, que produzem um tipo determinado de dispositivo: a célula a combustível de óxido sólido (CaCOS). Nesse caso, a substituição parcial ou total de átomos na estrutura da perovisquita gera novos arranjos, os quais, por sua vez, alteram as propriedades do material. A inserção destes átomos gera defeitos na estrutura, que facilitam o movimento de íons pelo material, o qual é o princípio básico deste modo de geração de energia.

Entretanto, a introdução de defeitos na estrutura do material pode gerar um efeito a mais nestes materiais, a condução *protônica*, que permite novos meios de transmissão de energia. Esta é uma característica bastante desejável para materiais que compõem células a

combustível. A este tipo de célula se dá o nome de condutora protônica (do inglês PCFC, *Protonic Conduction Fuel Cell*).

Dentre as perovisquitas que vem sendo estudadas, as perovisquitas hexagonais do sistema $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (BNO) vem mostrando ter condutividade protônica, o que as torna candidatas a serem utilizadas como eletrólitos nas CaCOS. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar as perovisquitas hexagonais $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_5\text{Nb}_{(4-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{(15-\delta)}$, $\text{Ba}_5\text{Nb}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{O}_{(15-\delta)}$, com o intuito de verificar a possibilidade de uso desses materiais, como eletrólito, em célula a combustível de óxido sólido.

2. OBJETIVOS

Muito se encontra na literatura sobre a fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, porém o foco dos mais diversos estudos recai em suas boas propriedades dielétricas, e a aplicação deste composto como ressonador dielétrico. Contudo, descobertas nas últimas décadas sugerem a aplicação deste composto como um condutor, aliado a possíveis defeitos protônicos nesta estrutura. Para confirmar esta nova tratativa ao material, e verificar a possibilidade de uso desse material como eletrólito em célula a combustível de óxido sólido, este trabalho teve como objetivos:

- Analisar a efetividade de diferentes rotas de síntese (mistura de óxidos e Método Pechini modificado) do $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ e o impacto destas na estrutura e propriedades elétricas.
- Avaliar o efeito de diferentes temperaturas de sinterização na formação da fase e nas propriedades elétricas nas perovisquitas $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_5\text{Nb}_{(4-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{(15-\delta)}$, $\text{Ba}_5\text{Nb}_{(4-x)}\text{Zr}_x\text{O}_{(15-\delta)}$;
- Estudar o efeito da dopagem com titânio e zircônio na condutividade elétrica do $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo, são desenvolvidos brevemente os temas pertinentes ao estudo, que servirão como base para conceitos elaborados ao longo do trabalho. Espera-se exemplificar a estrutura atômica presente em alguns óxidos utilizados na construção de dispositivos eletrônicos. Também se faz presente um tópico com a principal técnica de caracterização utilizada neste trabalho, a Espectroscopia de Impedância (EI), assim como uma introdução à teoria que envolve o processo de sinterização.

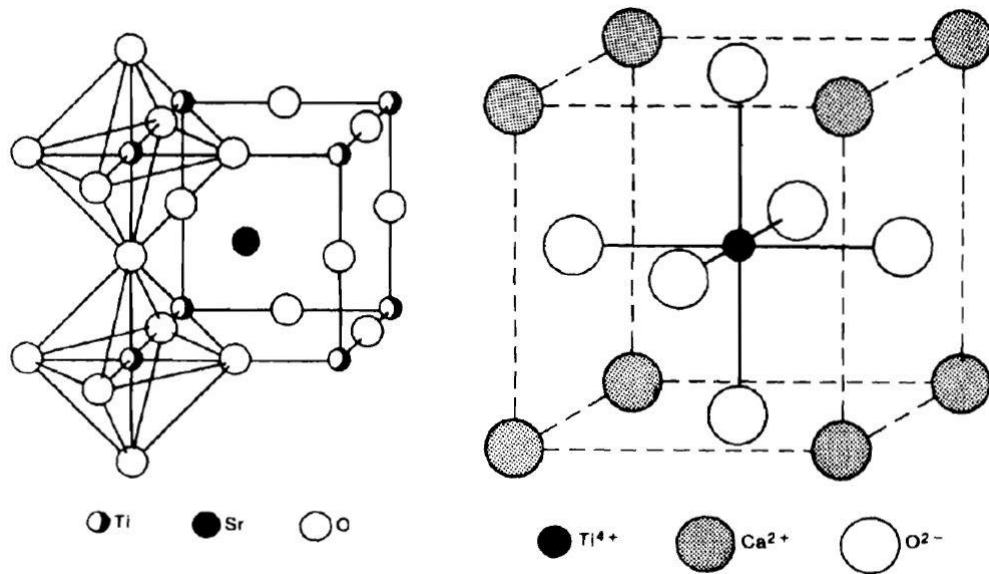
3.1. PEROVISQUITAS

Uma grande variedade de materiais de extrema importância para a tecnologia moderna possui estruturas do tipo ABO_3 , as quais se cristalizam semelhante à estrutura da perovisquita ($CaTiO_3$) (1). As mais importantes são as que possuem propriedades ferroelétricas e alta constante dielétrica. A alteração nas composições, produzidas por substituições químicas nos cristais, produz uma ampla faixa de propriedades otimizadas para aplicações específicas. Diferentes composições, como o titanato de bário ($BaTiO_3$), são utilizadas em capacitores, ferroelétricos e transdutores piezoelétricos (2).

Muitas das perovisquitas possuem estruturas cúbicas, e por isso são conhecidas como ideais; contudo, é possível encontrar outras com diferentes ordenações e distorções, adquirindo outras formas, como a tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica. A estrutura ideal é composta por um cátion A grande, que é similar de tamanho ao ânion, combinado a um segundo cátion B, menor, como mostra a Figura 1. Os cátions A se arranjam num empacotamento cúbico junto aos ânions, e possuem um número de coordenação igual a 12; já os cátions B preenchem $\frac{1}{4}$ das posições intersticiais octaédricas, em octaedros formados apenas pelos ânions(1). A estrutura pode ser visualizada como uma rede interligada de octaedros AO compartilhando vértices, se estendendo nas três dimensões ao longo das direções [100], [010] e [001].

Perovisquitas têm a capacidade de acomodar um grande número de combinações catiônicas, desde que se respeite a neutralidade do cristal. As estruturas modificadas tendem geralmente a ocorrer quando o cátion A é menor, o que leva a uma distorção no eixo do octaedro B, em relação aos vizinhos. Assim, o cátion B é deslocado levemente da posição central, resultando em um octaedro distorcido e polarizado. As composições de perovisquitas que possuem importantes propriedades elétricas são distorcidas(2).

Figura 1 - Estrutura típica de perovisquitas cúbicas.



FONTE: adaptado de (2).

3.2. MECANISMOS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM MATERIAIS CERÂMICOS

Os principais mecanismos de condução elétrica em materiais são: eletrônica e iônica. Além desses dois mecanismos, há ainda o meio de condução protônica.

3.2.1. Condutividade Iônica

A condutividade elétrica de qualquer material varia de acordo com a mobilidade e concentração dos portadores de carga. Os íons que compõem a estrutura cristalina de cerâmicas são um tipo de portador de carga que podem contribuir com a condutividade elétrica de um material cerâmico, sendo que o aumento na condutividade é resultado do aumento de mobilidade destes íons pela estrutura. Uma vez que a mobilidade de portadores eletrônicos é maior que a dos defeitos iônicos, uma concentração muito maior destes é necessária para que eles sejam responsáveis pela condutividade elétrica do material. (1). Para que um íon se movimente, devido à força de arraste causada por um campo elétrico, ele deve possuir energia térmica suficiente para vencer uma barreira de energia, que é a posição intermediária entre as posições atômicas. Quando a população e concentração de defeitos iônicos é suficientemente alta para que a corrente iônica supere a eletrônica, o condutor passa a ser exclusivamente iônico (3).

Na maioria das estruturas cristalinas cerâmicas, o cátion é menor que o ânion (o que geralmente ocorre em óxidos), assim, a mobilidade dos cátions costuma ser maior que a dos ânions, fenômeno que ocorre em grande parte devido a grande diferença de tamanho dos íons.

Nos materiais em que esta diferença é muito grande, pode-se dizer que os cátions (ou ânions, conforme a estrutura), são os responsáveis pela condução iônica (3).

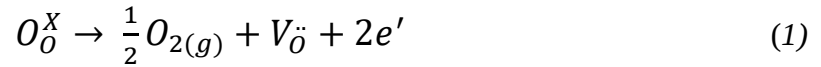
Para temperaturas mais elevadas (denominada região intrínseca), a concentração de vacâncias de determinado íon é regida pela termodinâmica, e a condutividade varia com a temperatura, devido ao produto da concentração de vacâncias pelo coeficiente de difusão. Em contrapartida, para temperaturas menores, a concentração de vacâncias diminui; nessa região (denominada região extrínseca), a condutividade depende apenas do coeficiente de difusão do íon na estrutura. Esta região é importante, pois a energia de ativação para a mobilidade dos íons pode ser determinada a partir de dados coletados dela, enquanto a primeira região fornece a soma de todas as energias de ativação e formação de defeitos estruturais (1).

A influência da temperatura na condutividade varia conforme a mobilidade e concentração dos portadores de cargas. A condução iônica sempre possui a mobilidade ativada termicamente, enquanto a concentração de portadores pode variar muito, ou pouco, com a temperatura. Como a condução iônica é conduzida pelos defeitos iônicos móveis, o coeficiente de difusão determinante é relacionado geralmente às vacâncias de oxigênio (em óxidos), e não ao íon oxigênio em si (3).

Entretanto, o aumento constante da concentração de defeitos não implica diretamente em um aumento na condutividade; a formação destes contribui até um limite máximo, indicado por uma determinada concentração. Isto ocorre, pois os defeitos começam a interagir entre si, se neutralizando, e diminuindo assim a participação na condução (1). Além disso, caso o material possua algum dopante, este pode influenciar na mobilidade dos defeitos. Diferentes solutos afetam de maneiras diferentes a mobilidade; tem-se como exemplo o cálcio, que é significantemente mais efetivo que o bário ou o estrôncio no aumento de condutividade do cloreto de potássio (1). Ou seja, o tamanho do íon dopante também é um fator a se considerar, visto que o mesmo pode distorcer a rede cristalina vizinha, alterando a mobilidade das vacâncias próximas. Isto pode causar até um aprisionamento local de defeitos, devido à distorção da rede próxima aos íons dopantes (3).

A condução iônica, por íons de oxigênio, ocorre no material de forma intrínseca e extrínseca, sendo a primeira fortemente dependente da temperatura. O segundo caso, de modo extrínseco, é formado através da dopagem do material com cátions de diferentes valências, a modo de induzir a formação de vacâncias de oxigênio; ou seja, formando o caminho pelo qual os íons oxigênio irão se movimentar pela estrutura. Isto ocorre de maneira um tanto quanto

simples, sendo que as vacâncias se formam para preservar a neutralidade elétrica na estrutura do material, conforme a reação de defeitos (Equação 1) (3).



Com o aumento do número de vacâncias de oxigênio nesta estrutura, cria-se um caminho preferencial e de menor energia para a movimentação de ânions pela estrutura; com maior mobilidade, a condução aumenta. Porém, deve-se atentar que o acréscimo na condutividade ocorre até um máximo de defeitos, onde acima desse valor (que varia para cada material), se dá início à interação e aniquilação dos defeitos, que afeta negativamente as propriedades elétricas (3).

3.2.2. Condutividade Protônica

Os primeiros estudos que apontam a descoberta de condução por prótons em materiais cerâmicos datam da década de 80 (4). Desde então, o interesse por estes condutores aumentou, e os principais estudos discorrem sobre este fenômeno em estruturas do tipo perovisquitas, sendo o principal deles o cerato de bário, que mostra as melhores propriedades (5). Além disto, este óxido também é largamente utilizado para a produção de eletrodos para células a combustível (6). Contudo, devido a características intrínsecas deste composto, como a instabilidade estrutural perante algumas atmosferas, outros compostos vêm sendo analisados como possíveis alternativas.

A condução protônica em materiais cerâmicos, mais especificamente em estruturas do tipo perovisquita, surge da hidratação de vacâncias de oxigênio ($V_{\ddot{O}}$) por hidroxilas (OH^-). Portanto, os óxidos utilizados devem ser dopados para apresentar uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio. A formação destas vacâncias e geração dos defeitos protônicos (H_i) pode ser melhor compreendida ao observar as equações 2, 3 e 4 (7). Nelas, pode-se verificara formação de buracos eletrônicos ($h^\cdot$) (Equação 2) e a participação destes na formação dos prótons quando em presença de moléculas de água (Equação 3), assim como a reação geral de formação destes defeitos (Equação 4).



Estas mesmas perovisquitas podem funcionar extremamente bem até em umidade relativas baixas, entre 2 e 3%. A condutividade protônica tem picos quando a concentração de dopantes é intermediária e maximizada quando os dopantes escolhidos possuem tamanho similar aos átomos da estrutura; deste modo, pode-se garantir uma estrutura que permite o transporte rápido dos prótons. Materiais com menor energia da rede cristalina assimilam mais facilmente a movimentação dos oxigênios pela estrutura (a capacidade de incorporar moléculas de água, a partir da redução do oxigênio), aumentando assim a condutividade protônica (8).

As principais propriedades dos materiais ditam suas aplicações mais prováveis, e neste caso não é diferente: os melhores condutores protônicos apresentam valores de condução entre 10^{-3} à 10^{-2} S.cm⁻¹ (9). Ainda não se comparam aos melhores condutores iônicos, contudo, como dependem da hidratação da estrutura para formação dos defeitos protônicos, funcionam melhor em temperaturas que variam de intermediárias a baixas. Estas características levam estes materiais a ser bem aproveitados em células a combustível de óxido sólido, sensores de hidrogênio e produção/extração de H₂ (10).

3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância (EI) é um método de caracterização bastante poderoso, utilizado na determinação das propriedades elétricas de muitos materiais. Não obstante, também pode ser usado na investigação da dinâmica de cargas fixas ou móveis presentes, seja em regiões interiores ou superficiais (*i.e.* grão e contorno de grão) das amostras, de qualquer material sólido ou líquido (11). De modo geral, as medidas elétricas são realizadas para avaliar o comportamento eletroquímico destes materiais no eletrodo e/ou no eletrólito, sendo as células possuidoras de dois eletrodos idênticos, aplicados paralelamente às faces de uma amostra em formato cilíndrico ou retangular. Durante as medições, as atmosferas utilizadas podem variar, sendo utilizadas as mais variadas conforme o que se deseja observar, tais como: vácuo, argônio (neutra) ou ar úmido (oxidante).

Praticamente, se assume que as propriedades do sistema eletrodo-amostra não variam com o tempo; isto é uma das prerrogativas básicas da EI para determinar as propriedades, suas correlações e a influência de variáveis controláveis (temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão hidrostática aplicada, voltagem ou corrente estática aplicada são alguns exemplos). Uma grande quantidade de processos microscópicos ocorre em uma célula quando esta é eletricamente estimulada, e quando combinados, são os responsáveis pela resposta elétrica total do sistema (12). Estes processos incluem o transporte de elétrons por condutores

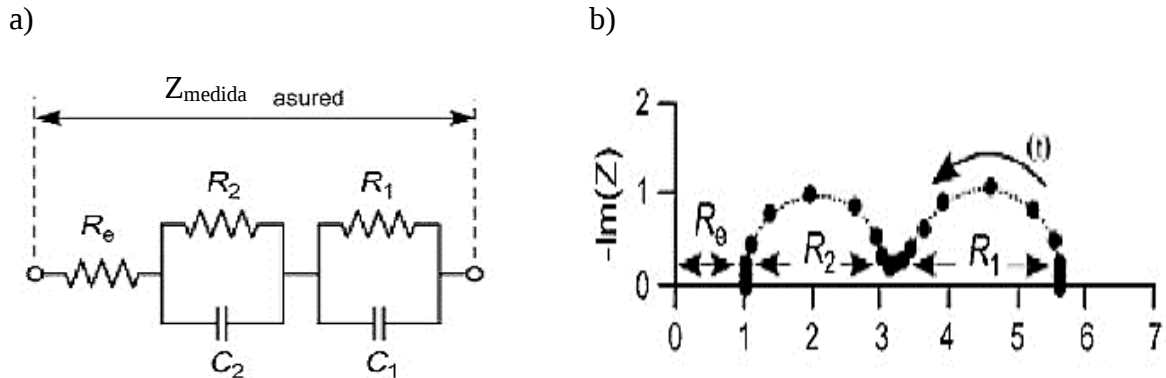
eletrônicos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo-eletrólito e o fluxo de átomos (ou aglomerados de átomos) carregados através de defeitos no eletrólito. A taxa do fluxo de partículas carregadas (corrente) depende da resistência ôhmica dos eletrodos e do eletrólito, e também das reações que ocorrem nas interfaces entre eles. O fluxo pode ser também interrompido por anomalias na estrutura das bandas de energia em qualquer contorno de grão presente (especialmente se ali houver segundas fases presentes), ou por defeitos pontuais na estrutura cristalina de todos os materiais (12).

Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie na condutividade do sistema pode ser estudado por EI. Os parâmetros derivados do espectro de EI pertencem geralmente a duas categorias: aqueles pertinentes ao material propriamente dito, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade dos portadores de carga, concentrações de equilíbrio de espécies carregadas, e; os referentes à interface eletrodo-material, como taxas de adsorção-reação, capacitância desta região de interface e coeficientes de difusão de espécies neutras no eletrodo(12).

A abordagem mais comum e padrão deste método recai na medição da impedância através da aplicação de uma voltagem alternada (E) numa determinada frequência ω (sendo $\omega = 2\pi f$, f em Hz) a uma interface. Na sequência, é medida a defasagem e amplitude (ou as partes reais e imaginária) da corrente (I) resultante nesta mesma frequência, usando para isto diferentes métodos para analisar a resposta e validar os dados (13). Um destes métodos é conhecido como Modelo de Circuito Equivalente (MCE). O MCE (Figura 2a) é um dos métodos mais aceitos e fáceis de compreender, pois para explicar os diferentes fenômenos físicos e químicos que ocorrem numa célula. Este modelo substitui cada componente da amostra por um circuito elétrico equivalente. A combinação dos valores de potencial e corrente irá seguir a relação $E = ZI$, onde Z é a impedância do sistema.

Esta combinação de resistores e capacitores é utilizada para exemplificar duas características facilmente notáveis em estruturas, inclusive presente tanto no interior quanto no contorno de grão dos materiais: defeitos e outros impedimentos inerentes ao movimento dos portadores de carga irão contribuir com o aumento da resistência (R) do sistema, enquanto duas interfaces (sejam grãos ou contornos próximos) atuam de maneira análoga ao funcionamento de um capacitor (C).

Figura 2 - a) Um dos possíveis circuitos equivalentes utilizados para quantificar a impedância do sistema, e b) Diagrama de Nyquist representando a impedância real e imaginária do circuito equivalente; a seta indica a direção em que se reduz a frequência (ω).



FONTE: adaptado de (13).

De modo simplificado, sendo a impedância de um capacitor igual a $Z_C = (j\omega C)^{-1}$ (com $j = -1^{1/2}$) e a de um resistor $Z_R = R$, a combinação em paralelo destes dispositivos dá a impedância total do circuito (Equação 5). Quando a frequência assume um valor tal que $\omega = (RC)^{-1}$, atinge-se uma impedância real (Z') igual à imaginária (Z''). Neste ponto, em que Z'' chega em seu valor máximo, o inverso desta frequência representa a constante de tempo de decaimento capacitivo ($\tau = RC$) (14).

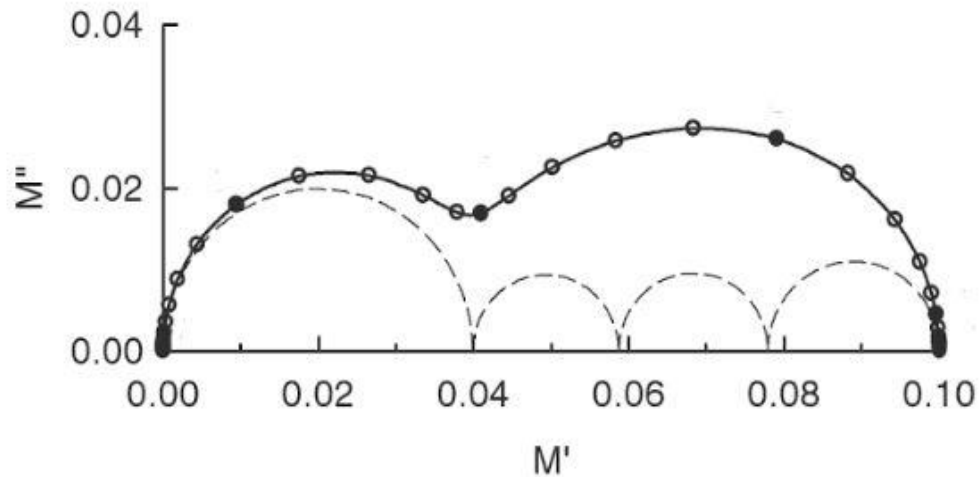
$$Z(\omega) = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} - j * \frac{\omega CR^2}{1+(\omega CR)^2} \quad (5)$$

Porém, muitas vezes em situações reais, o comportamento foge do ideal, e não é possível ver os semicírculos claramente (Figura 2b), se apresentando como apenas um círculo alongado, com o centro do arco abaixo do eixo Z' ; isto ocorre quando há a sobreposição de vários semicírculos, como mostrado na Figura 3. Devido ao desvio de cada componente do comportamento de um capacitor ideal, é comum se utilizar um elemento capacitivo em fase (CPE), o qual irá permitir a inclusão de defeitos microscópicos inerentes ao eletrólito, e atuará aplicando uma pseudocapacitância ao sistema (12).

Outra característica de amostras reais que interfere no espectro de impedância é a presença de porosidades pela estrutura. Como este defeito se comporta como outra fase, mas com propriedades nulas, sua presença é sentida e influencia na obtenção dos dados empíricos de impedância. Embora nenhum arco seja adicionado apenas pela presença de porosidade, o diâmetro dos arcos referentes ao interior e ao contorno de grão são alterados. Apesar deste efeito ser notável na construção de um diagrama de Nyquist, não se pode determinar o grau ou o tipo de porosidade presente na amostra; isto apenas é possível numa condição, que é

difícilmente preenchida: quando se conhece previamente as propriedades elétricas (condutividade elétrica σ e constante dielétrica ε) de ambos grão e contorno de grão (12).

Figura 3 - Sobreposição de semicírculos em um diagrama de Nyquist.



FONTE: adaptado de (12).

3.4. SINTERIZAÇÃO VIA FASE SÓLIDA

A queima, ou sinterização, é um processo termicamente ativado, na qual ocorrem mudanças na microestrutura do material. O corpo a verde, após a conformação, é levado a um forno em elevada temperatura, e após o final do processo, adquire maior resistência mecânica. Há três estágios na qual pode-se separar o processo de sinterização: inicial, intermediário e final (15). No estágio inicial, há contato entre as partículas e se dá início ao processo de transferência de massa, a qual irá se alocar na junção entre elas; a partir deste contato surge o pescoço. O que caracteriza o final deste estágio é a migração de contornos e o crescimento de grãos. A partir deste ponto, a etapa intermediária tem início, e é caracterizada pela existência de rede poros ainda interligados, apesar do crescimento contínuo dos grãos. Aqui, grãos com mais de seis lados tendem a crescer, enquanto grãos com menos faces tendem a serem eliminados. Com a redução no tamanho dos poros e separação entre eles, tem início a terceira fase: o estágio final da sinterização, onde os poros são reduzidos e possuem formato esférico. A maioria dos poros se encontra em pontos triplos (na junção entre grãos), apesar de alguns estarem contidos dentro dos grãos (15). Entretanto, um erro comum é inferir que toda sinterização irá gerar densificação, já que isto nem sempre ocorre.

Para resultar no aumento da densidade, é necessário que ocorra a redução no tamanho dos poros e aproximação dos centros de cada grão; quando isto acontece, ocorre o fenômeno

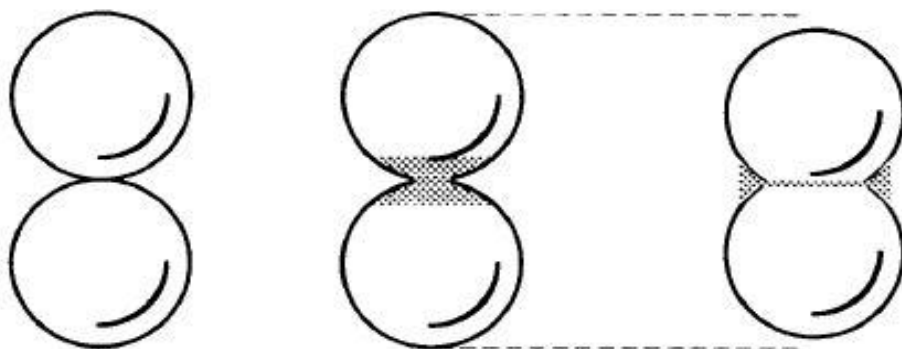
de retração. A retração que ocorre durante a queima se pronuncia em níveis muito maiores nas cerâmicas que em outros materiais. A retração volumétrica total se dá pela combinação da retração durante a secagem do corpo cerâmico, da remoção de ligantes orgânicos, reação entre fases e a própria sinterização (16).

Uma etapa importante e que deve ser levada em consideração durante a curva de queima é a *termólise*, ou decomposição e liberação dos aditivos orgânicos. Estes aditivos são adicionados muitas vezes à massa cerâmica para auxiliar durante a conformação, e a remoção incompleta destes pode acarretar o desempenho final do produto. Como esta etapa acontece em temperaturas relativamente baixas (quando comparada a de sinterização), ainda há porosidade interligada suficiente para servir como canal para o transporte de gases e vapores até a superfície.

A maioria dos corpos cerâmicos, quando produzido por processamentos convencionais, não consegue atingir 100% da densidade teórica. Quando há porosidade residual mesmo após a queima, o volume final é maior que o volume de todo o material particulado combinado (16). O controle desta porosidade residual exige o controle da microestrutura e da curva de queima, pois ambas afetam a densificação total.

A sinterização depende da temperatura, pois se trata de um processo em que ocorre a difusão de massa (portanto, um processo termodinâmico), em que átomos e vacâncias migram pela estrutura. Neste momento, há a formação de um pescoço entre duas partículas (Figura 4), e através da migração de átomos para esta região, ocorre a ligação entre elas. A aproximação das partículas leva à retração, e consequentemente, a densificação.

Figura 4 - Aproximação de partículas e formação de pescoço durante a sinterização.



FONTE: adaptado de (17).

Contudo, quando a difusão ocorre superficialmente não há densificação; isto só ocorre quando os mecanismos atômicos de transporte de massa envolvem a movimentação interna de átomos e defeitos, seja pelo interior ou contorno de grão (17). Existem seis tipos diferentes

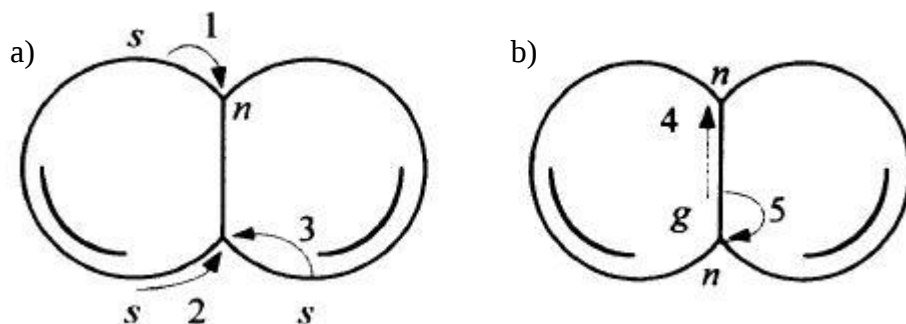
destes mecanismos que ocorrem durante a sinterização, e a atuação conjunta destes, leva à alteração no formato e tamanhos dos poros, e na densificação do corpo.

A seguir, estão listados os mecanismos enumerados na Figura 5:

1. Evaporação-condensação;
2. Difusão superficial;
3. Difusão volumétrica (transferência de átomos da superfície para a região do pescoço);
4. Difusão pelo contorno de grão (transferência de átomos do contorno de grão para a região do pescoço);
5. Difusão volumétrica (transferência de átomos do contorno de grão para a região do pescoço);
6. Fluxo viscoso (processo semelhante a fluência, onde a deformação plástica pode promover a densificação).

A força motriz que impulsiona estes mecanismos é diferente: enquanto os mecanismos 1, 2 e 3 são induzidos devido à pressão parcial gerada pela diferença de curvatura entre as superfícies, os mecanismos 4, 5 e 6 são atraídos pela diferença na concentração de vacâncias na estrutura (que é maior na região do pescoço). Os três primeiros são responsáveis pelo “engrossamento” da estrutura, visto que grãos menores tendem a ceder átomos aos grãos maiores, e desaparecem durante o processo, dando origem a uma estrutura mais “grosseira”. Contudo, caso os três últimos mecanismos prevaleçam durante a sinterização, estes irão promover a redução na porosidade.

Figura 5 - Mecanismos atômicos básicos que podem levar: a) modificação no tamanho dos poros, e b) densificação.



FONTE: adaptado de (17).

3.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Dentre as mais diversas tecnologias promissoras para a geração sustentável de energia, as células a combustível possuem seu lugar de destaque. Embora seja possível a produção de energia eólica, hidroelétrica e solar, a demanda energética atual torna estas fontes renováveis não suficientes para cobrir toda a base elétrica. Assim, a combinação dessas fontes com células a combustível pode ser uma opção para o futuro da geração de energia.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que realizam a conversão de energia química diretamente em energia elétrica, sendo um método eficiente para geração de eletricidade (e também de calor). Os avanços nesta tecnologia permitiram o desenvolvimento dos mais diversos tipos de dispositivos para gerar energia de forma mais limpa(18). Entre os diversos modelos de células disponíveis, as de óxido sólido (CaCOS) são umas das mais promissoras e estudadas atualmente.

Como as células a combustível conseguem produzir eletricidade direto da energia química contida no combustível utilizado, são geralmente mais eficientes que motores de combustão; são inteiramente sólidas (o que representa um ganho em resistência mecânica) e sem partes móveis, o que as torna a origem de sistemas altamente confiáveis e de longa duração (8). A ausência de partes móveis significa que as CaCOS são silenciosas. O produto destas células geralmente é vapor d'água, quando utilizado o hidrogênio puro como combustível. Logo, estes dispositivos podem ajudar a diminuir a dependência em relação aos combustíveis derivados de petróleo e, conseqüentemente, diminuir a emissão de gases estufa na atmosfera.

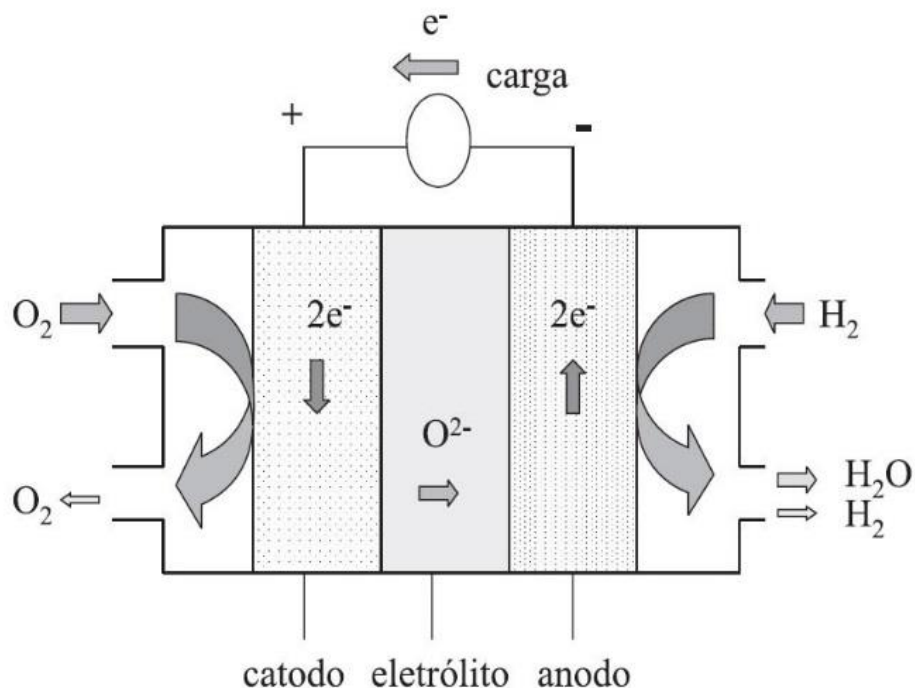
Ao se comparar com os meios normais de geração de energia através de reações químicas, é fato de que o dimensionamento de baterias em tamanhos maiores é complicado, o que não ocorre em uma CaCOS (o empilhamento de monocélulas garante a geração de um alto potencial elétrico). As células podem variar de tamanho e potência, sendo suficiente para alimentar desde um celular até uma planta de geração de energia; isto além de oferecer maior densidade de energia que uma bateria (8). Como benefício adicional, as CaCOS podem ainda ser rapidamente recarregadas apenas pela adição de combustível.

Ao mesmo tempo que precisam de altas temperaturas para o funcionamento, o calor dissipado pode ser utilizado em esquemas de cogeração de energia. Quando combinados, em aplicações combinadas de calor e potência, a eficiência destas células pode chegar até 90% (8). A alta temperatura de operação também garante uma cinética de reação rápida. Porém, também existem também CaCOS de temperaturas intermediárias (400-700 °C), que podem

oferecer uma eficiência maior que as de alta temperatura (800-1000°C) que ficam entre 40 e 50%, e até uma maior flexibilidade no uso de combustíveis (18).

A estrutura elementar de todos os tipos de células a combustível é similar ao apresentado na Figura 6, que consiste de dois eletrodos (um cátodo e um ânodo), separados por um eletrólito e conectados a um circuito externo. No caso das CaCOS, o eletrodo é composto por um óxido. Os eletrodos são expostos a um combustível (ânodo) e um oxidante (cátodo), sendo o exemplo mais comum a utilização de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Para que a reação de oxidação ocorra e gere energia, os eletrodos devem ter permeabilidade ao gás a ser utilizado, ou seja, ter uma estrutura porosa; a corrente elétrica gerada pela pilha é proporcional à área útil dos eletrodos. Para que uma célula a combustível apresente um bom desempenho é fundamental que sejam criadas nos eletrodos interfaces entre três fases: reagentes, eletrólito e catalisador. Logo, é recomendável que os eletrodos possuam também características catalíticas para acelerarem as reações eletroquímicas (19).

Figura 6 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de óxido sólido.



FONTE: adaptado de (19).

Contudo, ainda há alguns fatores que impedem deste dispositivo se tornar unanimidade. O maior problema das CaCOS é seu o alto custo para produção; isso as torna economicamente viáveis em apenas alguns setores específicos. Apesar dos avanços na área, células a combustível ainda não apresentam a densidade de potência necessária para serem

utilizadas em aplicações automobilística e portáteis. O combustível que proporciona um melhor desempenho para as CaCOS é o hidrogênio, que não é disponível em larga escala e possui um difícil armazenamento. Combustíveis alternativos, como alguns hidrocarbonetos, possuem um uso mais complicado, e o sistema precisa de reforma. Isto reduz a performance do dispositivo e faz com que alguns aparatos auxiliares sejam necessários (8). O tempo de arranque de uma CaCOS é alto (até atingir a temperatura de operação), quando comparado a outros tipos de células a combustível. Outro ponto importante são as altas temperaturas de funcionamento; estas células necessitam de materiais que suportem altas temperaturas, pois operam na faixa de 600 até 1000 °C(18). Esta faixa de operação torna a expansão térmica um problema, e encarece tanto o material utilizado nas células e nos sistemas de vedação. Estes ainda, juntos com os interconectores utilizados nas células, apresentam grandes desafios no desenvolvimento das CaCOS (8).

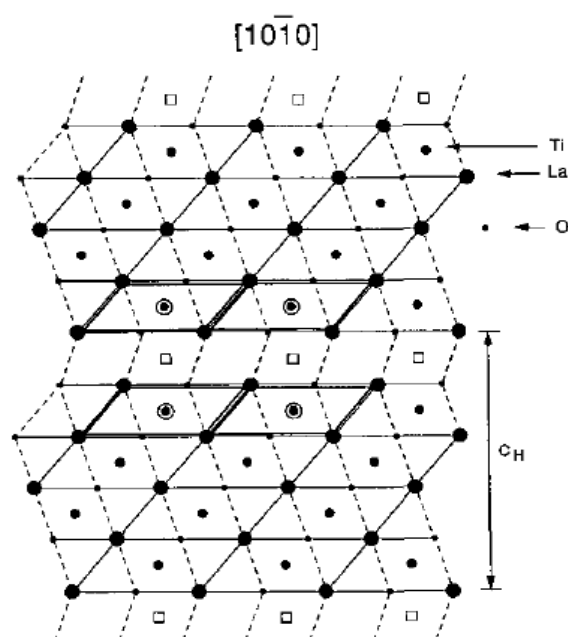
4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. PEROVISQUITAS HEXAGONAIS DO TIPO $A_nB_{(n-1)}O_{3n}$

Perovisquitas hexagonais com deficiência nos átomos que ocupam a posição B na rede possuem uma estrutura em camadas, e são baseadas na variação de espessura dos octaedros BO_6 , componentes da estrutura cúbica da perovisquita. Nos primeiros compostos estudados deste tipo, os cátions B usualmente possuem valência igual a +4; entretanto, em sistemas onde o titânio ocupa essa posição, ele é reduzido com facilidade, assumindo valência +3, o que pode resultar em propriedades elétricas interessantes, como estudado em um composto $La_nTi_{n-1}O_{3n}$ (20).

Neste composto, a estrutura é constituída por camadas de LaO_3 , como mostrado na Figura 7, sendo os íons lantânio coordenados por seis íons oxigênio, e estes, por sua vez, coordenados por dois íons lantânio. A subestrutura formada pelo lantânio é hexagonal, e ocorre de tal forma que os cátions A estejam o mais separado possível. O empacotamento entre as camadas LaO_3 ocorrem no formato ABC, que descreve o arranjo de uma estrutura CFC. Nessa configuração, apenas um terço dos octaedros formados entre estas camadas são compostos apenas por ânions oxigênio; os demais octaedros são formados por ambos os íons oxigênio e lantânio. Nos sítios octaédricos coordenados apenas por ânions oxigênio, estão alocados os íons titânio (20).

Figura 7 - Arranjo dos átomos na estrutura do composto $La_5Ti_4O_{15}$.

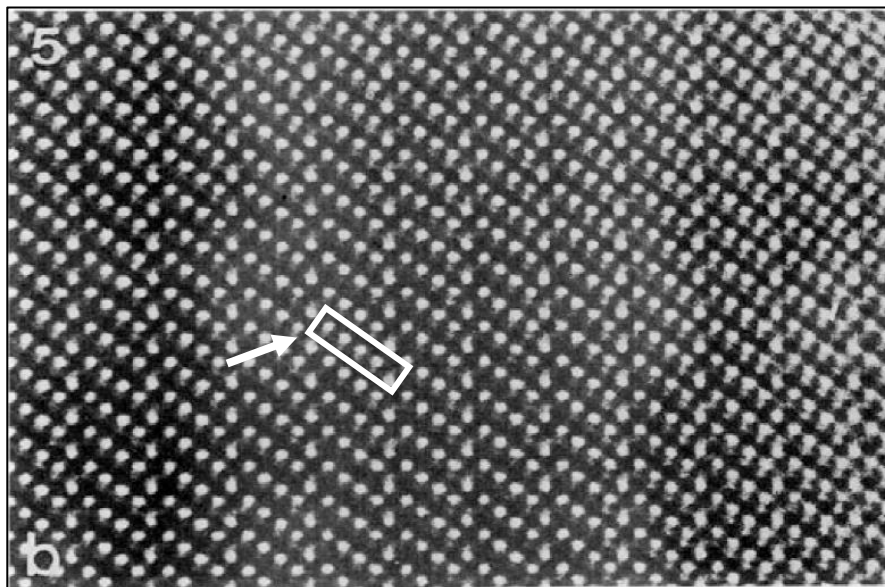


FONTE: adaptado de (20).

Entretanto, devido à composição deste material (deficiente em cátions B), nem todos os interstícios octaédricos propícios a comportar um cátion B são preenchidos. Foi mostrado por Bontchev e colaboradores (21) que isto se reflete em camadas inteiras de posições intersticiais não preenchidas. Estas camadas separam quatro blocos sucessivos de octaedros preenchidos por íons de maior valência. Além da estequiometria, é sabido que, para o composto $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ especificamente, esta camada não-preenchida se deve também a repulsão eletrostática entre os íons Nb^{+5} . Deste modo a célula unitária destes materiais é composta por seis camadas AO_3 , onde entre elas há cinco camadas de posições intersticiais, nas quais ficam alocados os íons B. Destas, quatro estão preenchidas e uma, que as separa, está vazia (22). Imagem de alta resolução da estrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão, mostrada na Figura 8, confirmam esta afirmação feita.

Contudo, os modelos desenvolvidos para estas estruturas cristalinas são idealizados, e consideram o octaedro BO_6 como perfeitamente regular. Isto diverge da realidade, sendo as estruturas reais mais complexas do que anteriormente previsto, devido às pequenas deformações. Isto se faz presente, por exemplo, no titanato de bário, como é largamente conhecido, o octaedro que coordena o titânio é instável à temperatura ambiente, devido ao diminuto tamanho do cátion Ti e o grande espaçamento octaédrico; dessa maneira, a posição do íon B varia levemente da estrutura ideal (3).

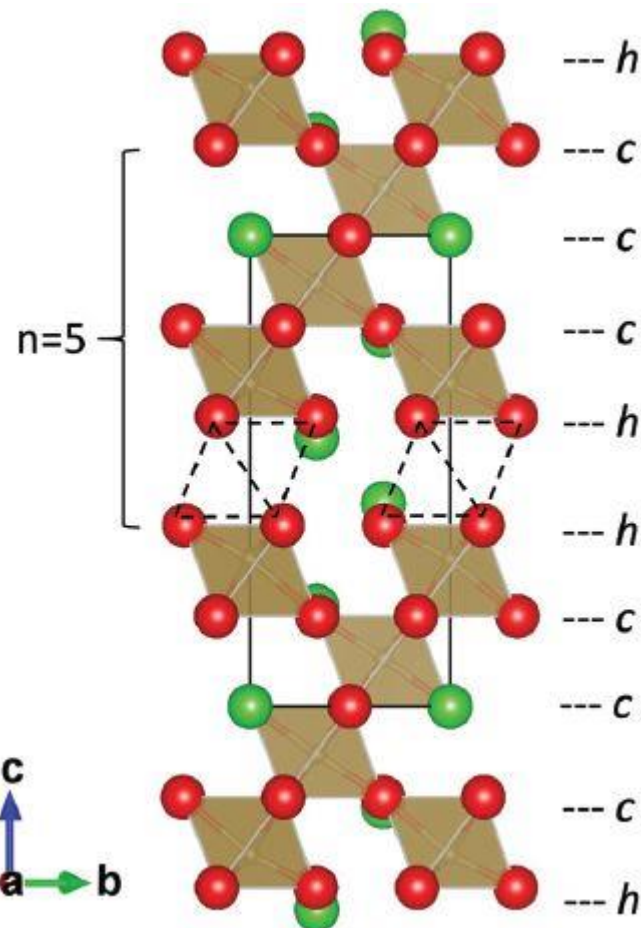
Figura 8 - Imagem de alta resolução do material $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ obtida por MET, onde é possível notar o padrão se repetindo a cada cinco camadas de átomos (padrão de repetição indicado pelo retângulo).



FONTE: adaptado de (20).

tradicional da perovisquita, no qual são introduzidas falhas intrínsecas de empacotamento devido a estequiometria do composto. Ao se analisar pelo viés dos octaedros de oxigênio, que coordenam o cátion menor, cinco camadas são necessárias para formar a estrutura: a do meio (na qual os octaedros não estão preenchidos pelo íon B) relacionada ao empilhamento hexagonal dos octaedros, que compartilham faces entre si (23). Esta situação só ocorre devido à ausência do íon B nesta camada, o que auxilia a diminuir a repulsão eletrostática na estrutura.

Figura 10 - Empacotamento cúbico (c) e hexagonal (h) na estrutura formada por tetraedros BO_6 , no material $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$; oxigênios são representados pelas esferas vermelhas, as verdes representam os íons bário, e os nióbios estão no centro dos octaedros.



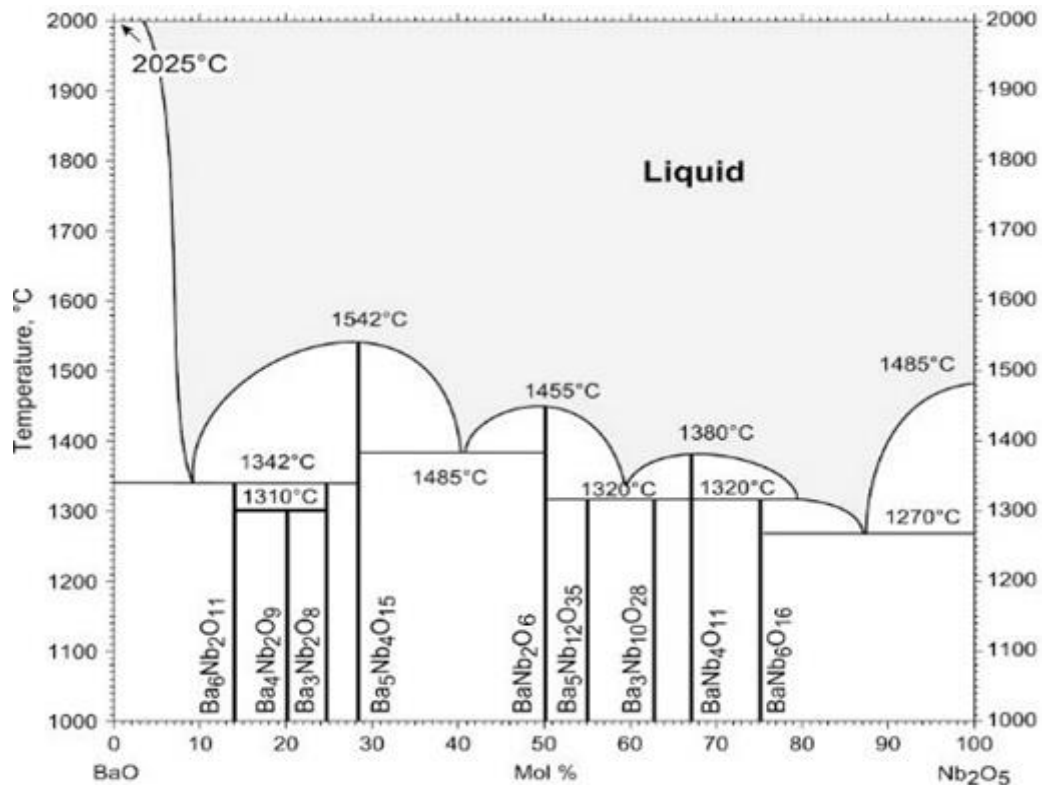
FONTE: adaptado de (23).

4.2. O SISTEMA $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$

Devido a sua complexa natureza estrutural, este sistema binário, apresentado na Figura 11, já é estudado desde a década de 60(24), e compreende um total de até 16 compostos conhecidos até então(25). Um estudo aponta (26), entretanto, que uma outra fase pode existir, próximo ao centro do diagrama (50% mol BaO), na estequiometria $\text{Ba}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_{5,9}$. Este sistema

apresenta uma grande semelhança ao formado pelos óxidos $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5$, sendo que muitas estruturas são isomórficas (25). Apesar de sua complexidade, a estrutura cristalina do sistema pode ser descrita como sendo majoritariamente como diferentes combinações de unidades octaédricas NbO_6 ; a única exceção é o composto $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, que adota uma estrutura semelhante a palmierita, e que apresenta tetraedros NbO_4 isolados formando o cristal (27).

Figura 11 - Diagrama binário do sistema $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$



FONTE: adaptado de (25).

4.2.1. O composto $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$

Em um dos primeiros estudos no material $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}(\text{BNO})$ (28), as características de perovisquita em camadas deste composto chamou a atenção para uma possível aplicação em supercondutores. Os resultados desta pesquisa incluíram a descoberta de que o material não possui transição de fases na faixa entre 80 e 300K; além disto, com a variação da quantidade de íons oxigênio do material, foram introduzidas vacâncias de ânions pela estrutura. Estes defeitos possuem energias de ativação (E_A) na ordem de 10^{-2}eV , que diminuem conforme a quantidade de defeitos aumenta. Esta pequena E_A corresponde a ativação de um nível doador introduzido pela deficiência em oxigênio na estrutura. Apesar da melhora na condução, devido a estes defeitos, o composto não atinge o estado supercondutor na faixa desejada. Outra abordagem realizada (29) indica a existência de propriedades luminescentes nesse tipo

de perovisquita, embora neste estudo os átomos que ocupam a posição B variam entre nióbio e tântalo.

O aumento na condutividade de um material iônico muitas vezes ocorre pelo acréscimo no número de portadores, o que pode ocorrer através da dopagem, e consequentemente, geração de vacâncias de íons. Estas vacâncias facilitam o movimento dos portadores de carga pela rede, e o aumento da mobilidade acarreta na melhora de propriedades condutoras (3). Isto pode ser mensurado pelo impacto que a introdução de defeitos na rede gera na energia de ativação; caso implique em redução na E_A , menor será a energia necessária para a movimentação dos portadores, e consequentemente, maior será a condutividade. Para o composto BNO puro, há dados na literatura que indicam que a faixa de valores de E_A para este material varia de 0,25 até 0,62 eV, mudando de acordo com o processo de obtenção deste óxido (30; 31).

Sendo a estrutura de cada material responsável por suas propriedades, é de fundamental importância a compreensão do arranjo atômico que ocorre neste material. Há evidências na literatura de que a fase $Ba_5Nb_4O_{15}$ é isoestrutural ao composto $Ba_5Ta_4O_{15}$ (32); ou seja, ela cristaliza respeitando as condições do grupo espacial $P\bar{3}m1$, e apresenta um empacotamento semelhante à perovisquita cúbica, com vacâncias dos íons Nb ordenadas em planos perpendiculares à $\langle 111 \rangle_{\text{perovisquita}}$ (26). Foi primeiramente observado em 1961(24), e desde então, diversos estudos foram realizados procurando explicar diferentes características deste composto. Sua estrutura trigonal o encaixa na família cristalográfica hexagonal, e embora seja complexa, foi confirmada em alguns estudos estruturais já realizados. A Tabela 1 apresenta dados da literatura obtidos no refinamento de Rietveld para o composto BNO, usando o grupo espacial $P\bar{3}m1$.

O íon bivalente bário possui considerável influência no tamanho da célula unitária, devido ao seu grande raio iônico. Esta conclusão foi obtida através da dopagem deste material com lantânio (33). O cátion dopante possuía menor raio iônico, porém, com uma carga maior que o bário. Com o aumento do teor de La^{+3} , as estruturas em camadas se tornavam mais ordenadas. A dopagem também era feita simultaneamente com titânio (+3). Isto pôde ser comprovado através da análise das propriedades magnéticas destas cerâmicas (34). O titânio, ocupando parcialmente a posição do nióbio na estrutura, permitiu a formação de novas bandas condutoras, que atuaram como um estado doador, reduzindo assim a resistividade do material.

Tabela 1–Dados da literatura obtidos no refinamento de Rietveld para o composto BNO, usando o grupo espacial $P\bar{3}m1$.

Parâmetros de rede		Volume da célula	χ^2	R_{wp}	R_{bragg}
a (Å)	c (Å)	unitária (Å)			
5,79264	11,7877	342,53	-	16,8	5,71
5,79240	11,7859	342,45	-	15,8	5,59
5,79078	11,7818	342,14	-	13,6	5,49
5,798	11,771	-	-	-	-
5,7948	11,7887	342,821	1,8210	11,99	-
5,79	11,77	-	8,583	-	7,718

FONTE: adaptado de (30), (31), (35) e (36).

Fatores que afetam a permissividade elétrica do BNO e suas perdas dielétricas são bem conhecidos, e podem ser alterados a fim de otimizar estas propriedades para aplicações em fins específicos, como ressoadores dielétricos. Contudo, pouco se sabia até o começo do século o que afetava o coeficiente dielétrico de temperatura nesta estrutura. Propostas foram feitas, como a relação entre este coeficiente e o fator de tolerância (37), embora pouco tempo depois tenha sido provado que não havia uma linearidade entre ambos (38). Estudos realizados na área (39; 40), focados numa melhor compreensão desta relação, apontam que o coeficiente está diretamente relacionado com os poliedros de oxigênio que coordenam o cátion menor. A distorção dos poliedros de oxigênio é relacionada com a razão de tetragonalidade da estrutura (c/a); uma redução na distorção dos octaedros (diminuição do eixo c) aumenta o valor do coeficiente térmico. Isso foi corroborado em outro estudo (41), que apontou que um aumento na deficiência de íons bário contribuía para a redução no valor do coeficiente. Isso explica-se devido ao fato de que menos íons Ba^{+2} presentes na estrutura implicam numa maior liberdade dos octaedros NbO_6 , que podem aumentar sua distorção mais facilmente.

Apesar do método mais utilizado para síntese destes materiais seja a reação no estado sólido pela mistura de óxidos, métodos alternativos a este já foram estudados com sucesso na obtenção do material: sínteses pelo processo hidrotermal(30), cristalização de etóxidos (42) e método Pechini (43) apresentaram características semelhantes ao processo usual. Aditivos para sinterização, como vidros (44), também apresentaram bons resultados em relação às propriedades, gerando ainda um aumento na densificação e diminuição na temperatura de

queima do material, o que torna este um processamento alternativo interessante para aplicações em eletrônica.

Contudo, além das propriedades dielétricas interessantes demonstradas pelo composto BNO, e até mesmo pela perovisquitas hexagonais como um todo, aplicações diferentes das comuns podem ser alvo de estudos futuros. Um estudo recente (45) mostra, ainda que moderadamente, níveis de condução protônica em uma perovisquita hexagonal do tipo $A_4B_3O_{12}$, dopada com titânio. Combinando isto com resultados já obtidos para a própria fase BNO (embora sintetizada pela rota hidrotermal)(30), isto sugere que há a existência de defeitos protônicos e que estes estão relacionados com as perovisquitas hexagonais. A condutividade protônica neste tipo de estrutura, aliada à iônica já presente, abre novas portas para possíveis aplicações, como a utilização deste material na fabricação de células a combustível.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. SÍNTESE E PROCESSAMENTO DOS PÓS

Neste trabalho, duas rotas de processamento foram utilizadas para se obter as fases desejadas: na primeira, usando como precursores $BaNO_3$ (Aldrich, pureza > 99%), Nb_2O_5 (Aldrich, pureza > 99,99%), TiO_2 (Aldrich, pureza > 99,5%) e ZrO_2 (Aldrich, pureza > 99%), seguiu-se a rota da reação no estado sólido através da mistura de óxidos. Para comparação, um segundo processamento foi empregado na produção da fase pura (BNO), onde além dos precursores, também foram utilizados etilenoglicol e ácido cítrico, caracterizando esta reação como sol-gel, baseada no método Pechini (46).

Na Tabela 2 encontram-se as diferentes nomenclaturas utilizadas ao longo do trabalho que identificam os diferentes métodos, dopantes presentes e temperaturas de sinterização. Para a dopagem das amostras BT e BZ foi utilizado uma quantidade dos respectivos óxidos de 1% em mol; os demais componentes foram misturados seguindo a estequiometria do respectivo composto.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras sintetizadas.

Óxido desejado	$T_{\text{sint}} = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{sint}} = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	Mist. de Óxidos	Pechini	Mist. de Óxidos	Pechini
$Ba_5Nb_4O_{15}$	BN-M-140	BN-P-140	BN-M-145	BN-P-145
$Ba_5Nb_{4-x}Ti_xO_{(15-\delta)}$	BT-M-140	-	BT-M-145	-
$Ba_5Nb_{4-x}Zr_xO_{(15-\delta)}$	BZ-M-140	-	BZ-M-145	-

FONTE: o Autor.

Para a mistura de óxidos, os precursores da amostra pura e dopantes foram misturados em um almofariz, com auxílio do pistilo, adicionando álcool isopropílico para otimizar a homogeneização. A mistura se deu até a evaporação completa do solvente, e este processo foi repetido mais uma vez. O pó foi então alocado em um cadinho de alumina, e seguindo o encontrado na literatura (47; 48), o pó foi calcinado em mufla, em um patamar de temperatura igual à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas.

No método Pechini modificado, devido ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) ser insolúvel em água, e em etilenoglicol, optou-se pelo seguinte procedimento: o ácido cítrico foi adicionado a uma pequena quantidade de água destilada em um béquer, e com auxílio de uma placa de aquecimento, teve sua temperatura elevada até $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual a solução foi mantida (em agitação) até o final do processo. O pentóxido de nióbio foi então vertido na solução

ácida, e após sua aparente solubilização na solução, foi adicionado o nitrato de bário. Por último, juntou-se à mistura o etilenoglicol. Foi respeitada a proporção de 5:1, combinando respectivamente mols de etilenoglicol e ácido cítrico. Após a evaporação da água presente, indicado pelo aumento na viscosidade da solução, o béquer foi levado à estufa na temperatura de 105 °C, por 48 horas, para o término da reação e secagem do gel. A resina obtida foi macerada com auxílio de almofariz e pistilo, e o pó desta maceração foi vertido novamente no béquer e conduzido a uma mufla; este processo teve duração de 4 horas, em uma temperatura de 350 °C, para eliminação de fases orgânicas residuais e água estrutural. O resultado desta primeira queima foi então macerado manualmente, e alocado em um cadinho de alumina, sendo calcinado uma segunda vez, da mesma maneira que na mistura de óxidos, ou seja, a 1000°C por 4 horas. Os pós sintetizados apresentaram uma coloração branca nas diferentes composições.

Inicialmente, os pós sintetizados, obtidos diretamente da calcinação, foram prensados na forma de discos de 6,4 mm de diâmetro, utilizando uma máquina universal de ensaios *Shimadzu AG-I 300KN*, aplicando uma tensão nominal de 300 MPa. Contudo, após sinterização a 1400°C, a densificação destas amostras não se mostrou suficientemente alta para serem submetidas à medida elétrica ($PA < 5\%$).

Dessa forma, para quebrar os aglomerados dos pós sintetizados e melhorar a sua compactação, os pós sintetizados foram submetidos a um processo de moagem, utilizando um moinho periquito. A moagem foi feita com esferas de zircônia durante seis horas, em um meio de álcool isopropílico. Uma quantia de 2% em peso de polivinil butiral (PVB) foi adicionada à mistura para atuar como ligante e auxiliar no processo de conformação. Após a moagem, a secagem foi feita com fluxo de ar quente e em seguida, os pós foram macerados e passados em malha de nylon 80 mesh.

5.2. CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após o término da moagem e secagem dos pós, várias amostras em formato de disco foram conformadas por prensagem uniaxial (3 para cada composição) em um molde de aço inoxidável, usando aproximadamente 0,3g de pó. As amostras a verde obtidas possuíam 6,4 mm de diâmetro e espessura próxima a 2 mm. Para a prensagem, foi utilizado uma prensa universal *Shimadzu AG-I 300KN*, aplicando uma tensão nominal de 300 MPa.

5.3. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a prensagem, as amostras foram posicionadas em uma placa de alumina, e levadas a um forno elétrico, *Lindenberg Blue M*, para sinterização. Para a sinterização foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e a curva de queima consistiu no aquecimento até a temperatura de 350 °C, com patamar de 30 minutos, para eliminação total do PVB utilizado como aditivo, seguido do aquecimento até a temperatura de sinterização, com patamar de 4 horas. As temperaturas de sinterização foram de 1400 °C e 1450 °C. Ao fim do tempo programado, a temperatura foi reduzida à 20 °C/min até temperatura ambiente, e então iniciada as caracterizações das amostras.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pós obtidos das calcinações foram caracterizados por difrações de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). As amostras sinterizadas foram caracterizadas também por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, e por medidas de densidade aparente, porosidade aparente e espectroscopia de impedância.

5.4.1. Difração de Raios X

A realização da coleta de dados para análise estrutural foi feita nos pós após calcinação e nas amostras sinterizadas. As amostras sinterizadas foram maceradas finamente com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, para acompanhar possíveis mudanças estruturais devido aos tratamentos térmicos. Os dados foram coletados em um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD-6000, utilizando a radiação com o comprimento de onda do cobre ($K\alpha(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$) e variando o ângulo 2θ de 5 a 90°. A velocidade utilizada nas medidas foi de 2°/min, e o software padrão do difratômetro XRD-6000 V4.1 foi utilizado na interpretação dos difratogramas.

Porém, para realizar o refinamento de Rietveld, foram necessárias novas aquisições de dados em velocidade menor de leitura, utilizando para isto um *step scan* de 0,02°, com parada de 4s, usando o mesmo equipamento. Para interpretação dos dados e realização do refinamento foi utilizado o software *FullProf Suite*.

5.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise da morfologia e tamanho e distribuição de tamanho de partículas dos pós sintetizados e submetidos ao processo de moagem, os pós das diferentes composições foram vertidos separadamente em diferentes béqueres com álcool isopropílico, o quais foram

submetidos a ultrassom, num ultrassom de ponteira modelo VC 505 – *Sonics & Materials*. Após o término da agitação, as suspensões foram gotejadas nos suportes e mantidas até evaporação total do solvente.

Para a análise das amostras sinterizadas, estas foram embutidas em resina, lixadas, polidas com pasta de diamante de 3 μ m e 1 μ m e, após desembutimento, foram atacadas termicamente, em temperatura 50 °C abaixo da que foram sinterizadas, durante 15 min. Todas as amostras foram recobertas com uma fina película de ouro utilizando um equipamento *Shimadzu* IC-50 com a finalidade de evitar efeitos de carregamento nas amostras.

Para a análise do pó, foi utilizado um microscópio *Tescan MIRA*, com potencial de 15,0 KV, onde foi captado, além das imagens, o espectro em EDS. Para as amostras sinterizadas, as imagens foram obtidas em um microscópio *Shimadzu*, modelo SSX-500.

5.4.3. Densidade Aparente e Porosidade Aparente

A análise de densidade dos corpos de prova foi realizada antes e após sinterização. Nas amostras não sinterizadas, ou seja, amostras a verde, foi medida a densidade geométrica. Para isso, foram anotadas as dimensões das amostras, assim como seu peso seco; a partir da razão entre massa e volume da amostra, foi obtida a densidade à verde das amostras.

Para as amostras sinterizadas, a densidade aparente e porosidade aparente foram medida utilizando o princípio de Arquimedes. Para isto, foi medido o peso seco (P_s) das amostras, e então, estas foram submersas em água destilada durante 24 horas. Utilizando um aparato específico para esta pesagem, foram anotados o peso imerso (P_i) e o peso úmido (P_u) das amostras, assim como a temperatura em que a água se encontrava no momento das medições. O cálculo da porosidade aparente (P_A) e densidade aparente (DA) foram feitos de acordo com as equações 6 e 7; são descritos a seguir.

$$P_A = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} * 100(\%) \quad (6)$$

$$DA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \times \rho_{H_2O} \quad (7)$$

Os valores de densidade aparente foram apresentados como percentual da densidade teórica, isto é, densidade relativa.

5.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a obtenção dos dados das propriedades elétricas foram utilizadas as amostras mais densas, as quais foram preparadas previamente para a análise. Para isso, as amostras foram lixadas até as suas faces se tornarem paralelas. Foram então pintadas com tinta condutora de prata, e então aquecidas com taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 750°C em um forno *EDG F1800* para a fixação do eletrodo.

Os dados de impedância foram coletados a cada 50°C, numa faixa de temperaturas variando de 200 até 800°C. Para cada ponto coletado, foi variada a frequência de 0,1Hz – 1MHz. Os dados foram obtidos em uma atmosfera de ar úmido (H₂O) e água pesada (D₂O). O equipamento utilizado para aquisição desses dados foi o potenciostato marca *Autolab PGSTAT30*.

Os dados foram analisados com auxílio do software *ZVIEW 3.0*, e utilizando o modelo de circuito elétrico equivalente citado na seção 3.3, foram obtidos os valores de resistência (R) e dos componentes capacitivos CPE-T (Q) e CPE-P (n). Utilizando um paquímetro, foram anotadas as dimensões da amostra: a espessura (L) e o diâmetro (Ø) (utilizado para cálculo da área A). Estes dados foram necessários para o cálculo da capacitância (Equação 8), da condutividade (Equação 9) e impedância (Equação 10) real e imaginária de cada amostra. A região que apresentou uma maior linearidade foi compreendida entre 300 e 550 °C, e a partir da linearização destes pontos, através do software *Origin 8.6*, obteve-se a energia de ativação a partir da inclinação da reta fornecida pelo programa, a qual seguiu a equação de Arrhenius (Equação 11), sendo *k* a constante de Boltzmann (8,617 e⁻V.K⁻¹).

$$C = R^{\frac{(1-n)}{n}} * Q^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{A} \quad (9)$$

$$Z(\Omega.cm) = Z(\Omega) * \frac{A}{L} \quad (10)$$

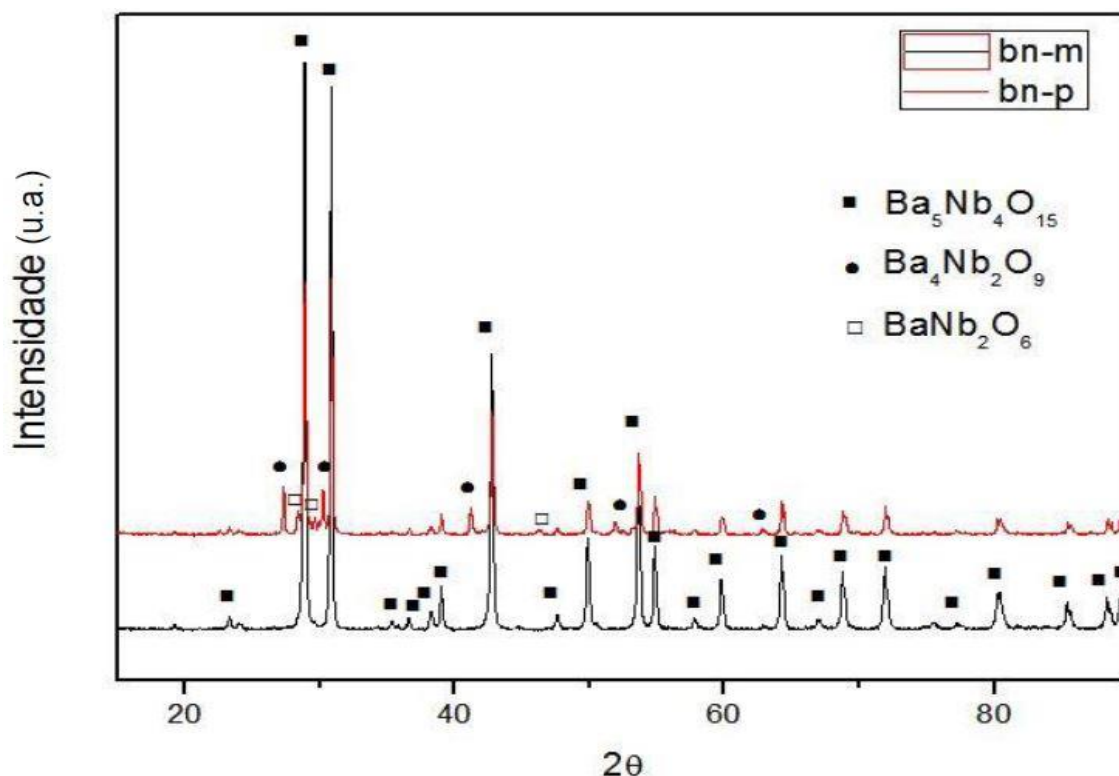
$$\sigma = \sigma_0 * e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (11)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS SINTETIZADOS

Após a primeira calcinação, os pós sintetizados apresentaram coloração semelhante, atingindo diferentes tons de branco, e granulometria um tanto quanto grosseira. Para confirmação da obtenção da fase desejada em cada composição, foram analisados os difratogramas característicos de cada amostra. Na fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, os três picos mais intensos se encontram próximos a 28° , 30° e 43° , e são oriundos das reflexões dos planos (103), (110) e (203), respectivamente. Duas situações diferentes são aqui analisadas: a eficiência do processamento alternativo em se obter a fase pura, e a influência da adição de dopantes na formação da fase (obtidas por reação no estado sólido). Ao se comparar as amostras sintetizadas pelos diferentes métodos, BN-M e BN-P, cujos difratogramas são apresentados na Figura 12, percebe-se grande semelhança nos padrões de difração de raios X.

Figura 12 - Difratogramas das amostras puras calcinadas em 1000°C



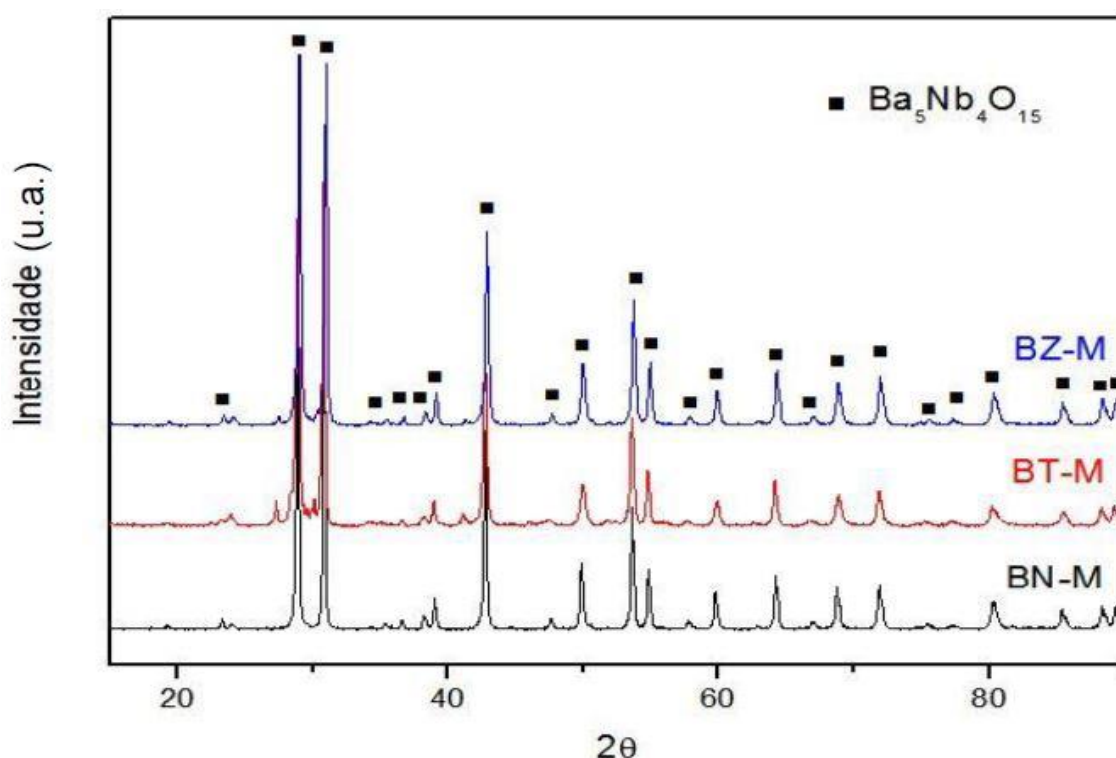
FONTE: o autor.

A formação da fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ foi atingida em ambas as amostras. Contudo, enquanto na amostra obtida pela mistura de óxidos, BN-M, estão presentes praticamente somente os picos referentes à fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, no pó sintetizado pelo método Pechini estão presentes também pequenos picos que indicam a presença de estruturas diferentes da desejada. Pela

análise, observa-se que podem ter sido formadas mais duas fases, além do $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, sendo elas a BaNb_2O_6 e $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Essas fases podem ter sido formadas devido a uma dispersão ineficiente do óxido de nióbio (que é insolúvel em água e etilenoglicol) na solução precursora. Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura (41) para amostras deficientes em bário, calcinadas em situações próximas as reproduzidas neste trabalho, sendo tais picos característicos da fase BaNb_2O_6 (49).

As amostras dopadas com zircônio e com titânio, obtidas pelo método da mistura de óxidos, também apresentaram a formação da fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, como mostrado na Figura 13. Os pós dopados com zircônio não apresentaram a formação de outras fases; o padrão obtido foi semelhante ao encontrado na amostra sem dopagem. Nos pós dopados com titânio, pode-se observar os picos de difração referentes ao $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ e pequenos picos referentes à fase BaNb_2O_6 .

Figura 13 - Difratomogramas das amostras dopadas em 1000°C

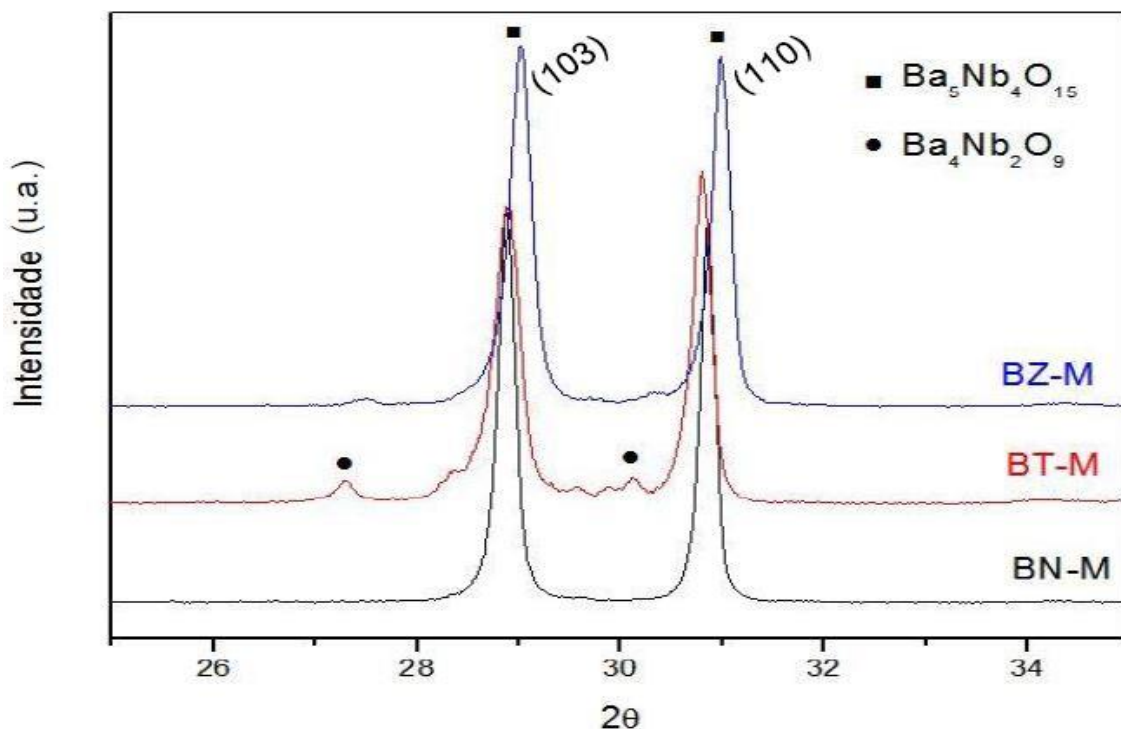


FONTE: o autor.

A Figura 14 apresenta uma região dos difratogramas da Figura 13, com 2θ variando de 25 a 35°, na qual se apresentam os picos de difração mais intensos da fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Pela figura, pode-se observar que a dopagem com zircônio não apresentou a formação de uma segunda fase, porém, houve um deslocamento dos picos de difração. Como o raio iônico dos dopantes é diferente do nióbio, isto pode indicar que o zircônio entrou em solução sólida na

fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Para a amostra dopada com titânio, aparecem os picos de difração em condições semelhantes à de BN-P, porém com menor intensidade, além disso, estão presentes também pequenos picos de difração referentes a uma segunda fase, a $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Figura 14 - Comparativo entre os principais picos das amostras dopadas, calcinadas em 1000°C.



FONTE: o autor.

Vale notar que apenas a amostra dopada com titânio apresenta o pico referente ao plano (110) com maior intensidade que a do plano (103); nas demais há uma pequena diferença, embora o pico localizado próximo a 28° prevaleça em intensidade. A divergência entre a relação ideal Ba/Nb em mols, que é de 5/4, pode ser comprovada pela análise de EDS dos pós. A Tabela 3 apresenta a relação entre Ba/Nb/(Ti,Zr) obtida por EDS em %atômica nos pós BN-M, BN-P, BT-M e BZ-M, e a Figura 15 apresenta as imagens com os respectivos pontos nos quais foram feitas as análises de EDS.

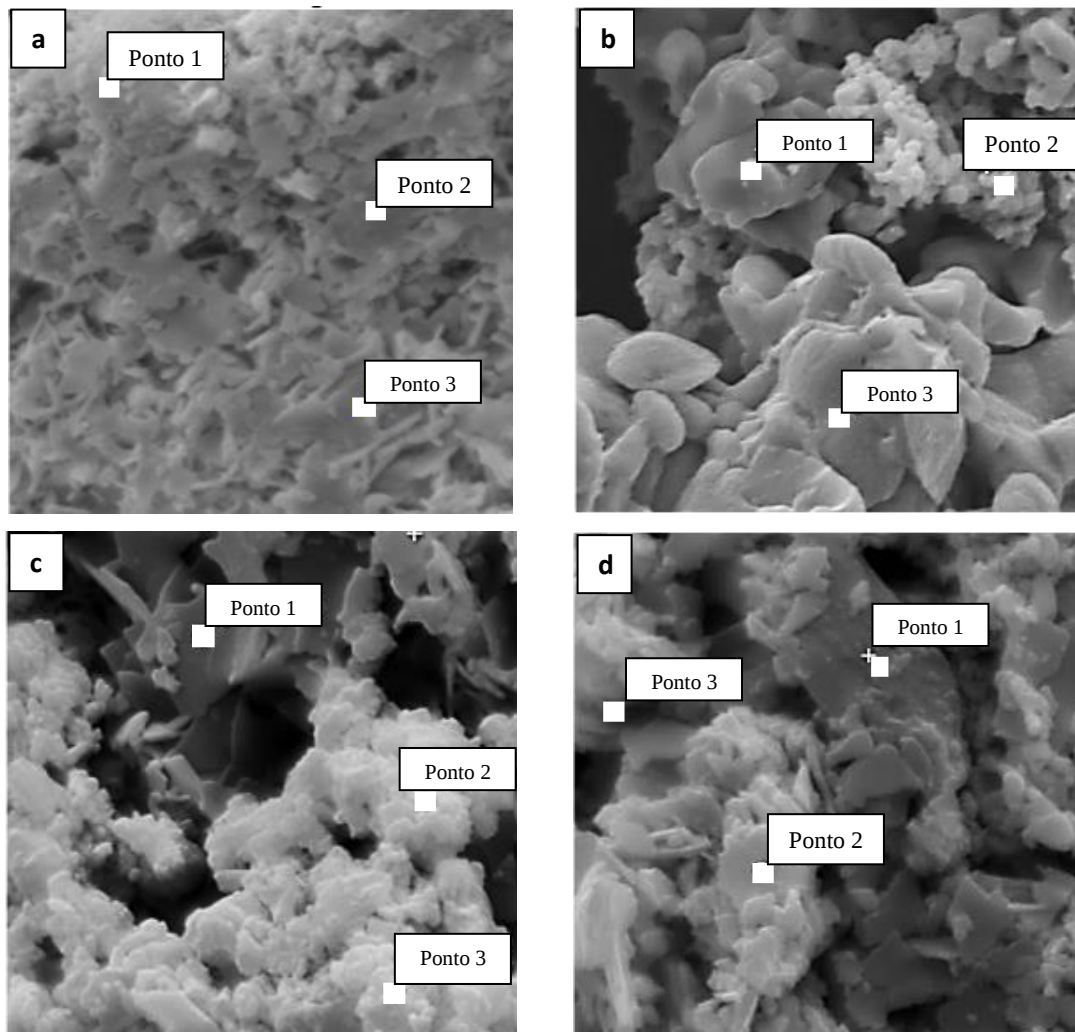
Tabela 3 - Relação Ba/Nb/(Ti,Zr) obtida por EDS em % atômica.

Amostra	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média
BN-M	5,03/3,97/0	5,03/3,97/0	5,00/4,00/0	5,02/3,98/0
BN-P	3,43/5,57/0	5,14/3,86/0	6,45/2,55/0	5,00/4,00/0
BT-M	5,15/3,85/0	5,55/3,45/0	5,67/3,33/0	5,46/3,64/0
BZ-M	5,37/3,63/0	5,18/3,80/0,02	5,03/3,97/0	5,19/3,80/0,01

FONTE: o autor.

Na comparação entre os processamentos, pelos dados da relação Ba/Nb apresentados na tabela 3, observa-se que a composição química é bastante homogênea na amostra obtida por misturas de óxidos, BN-M, pois nos três pontos analisados, a relação entre o bário e o nióbio se mantém numa relação atômica de 5:4 como o esperado. Contudo, ao analisar a amostra obtida pelo método Pechini, BN-P, percebe-se que há uma variação da composição ao longo da amostra. Isso é corroborado ao comparar as imagens da região em que foram extraídos os dados de EDS (Figura 15(b)). Pela imagem pode-se observar que os pós apresentam três morfologias distintas, sendo: uma estrutura levemente facetada no ponto 1 (deficiente em bário), grãos pequenos e distribuídos no ponto 2 (próximos a estequiometria 5/4) e uma superfície rugosa em toda a extensão próximo ao ponto 4 (rica em bário). Esses resultados estão de acordo também com os resultados de difração de raios X apresentados na Figura 12, na qual há formação de duas outras fases.

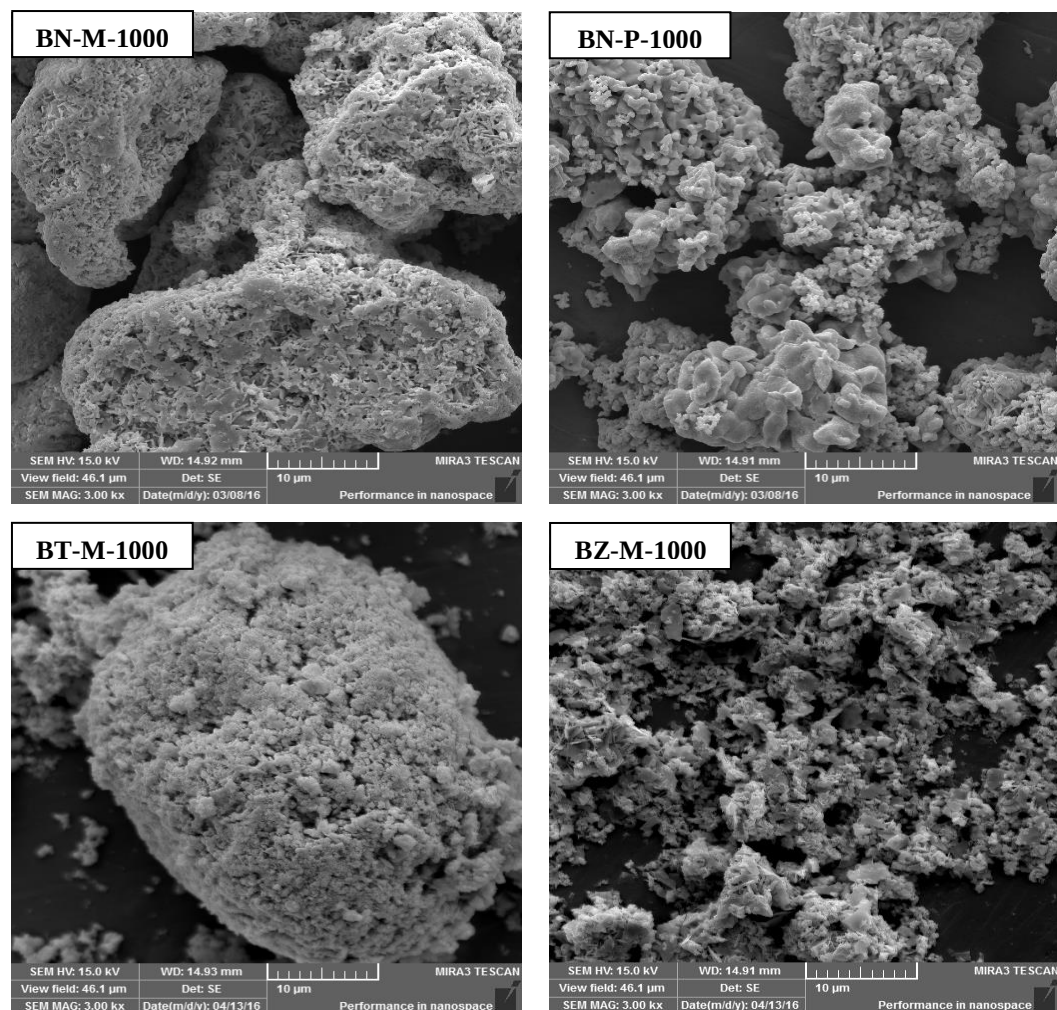
Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV indicando os pontos de coleta de informações no EDS, sendo a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.



FONTE: o autor.

Quando se compara a morfologia das partículas obtidas pela reação de estado sólido (Figura 15a) e pelo método Pechini modificado (Figura 15b), observa-se que os pós obtidos pela mistura de óxidos apresentam morfologia mais uniforme. Ao analisar os pós dopados, destaca-se a maior diferença entre duas regiões da amostra dopada com titânio (Figura 15c), onde os pontos 2 e 3 apontam uma região com maior teor de bário. Essa diferença é menos acentuada na dopagem com zircônio (Figura 15d), onde a variação na estequiometria se apresentou de maneira mais branda. Contudo, no ponto 1, há maior diferença, e, portanto, sugere a combinação em uma estequiometria levemente fora do equilíbrio desejado. O pó dopado com zircônio apresenta uma morfologia mais homogênea e refinada do que o pó dopado com titânio. Para efeitos de comparação, as primeiras amostras obtidas (por ambas as rotas) foram conformadas por prensagem e sinterizadas sem nenhum beneficiamento do pó calcinado, como mostram as imagens na Figura 16.

Figura 16 - Partículas aglomeradas dos pós calcinados antes da moagem.



FONTE: o autor.

Pela micrografia pode-se observar que as partículas se encontravam aglomeradas e com granulometria grosseira, e por este motivo, atrapalham a compactação durante a conformação. Após a sinterização dessas amostras na temperatura de 1400°C, durante 4 horas, todas apresentavam uma porosidade aparente maior que 5%. Como a porosidade é semelhante a uma segunda fase, mas de propriedades nulas, tal densificação atingida não era interessante para mensuração das características elétricas das amostras; valores altos de porosidade afetam o espectro de impedância, modificando o formato dos arcos (11).

Desta maneira, duas ações foram tomadas para melhorar a densificação: submeter os pós calcinados à moagem, em uma solução de álcool e adição de PVB (que atua como auxiliar na conformação), para melhorar o empacotamento durante a prensagem, e; aumentar a temperatura de sinterização em 50°C, devido à falta de informações assertivas para as condições de queima das fases pura e dopadas.

A Figura 17 (a), (b), (c) e (d) apresenta as micrografias dos pós BN-M, BN-P, BN-M e BN-P, não moídos e moídos, respectivamente. Pelas imagens observa-se que a moagem realizada foi eficiente na redução do tamanho das partículas, ao compararem-se imagens de antes e depois deste processo.

Figura 17 – Micrografias das amostras mostrando o tamanho das partículas antes e depois da moagem a) BN-M, b) BN-P, c) BN-M e d) BN-P. (continua)

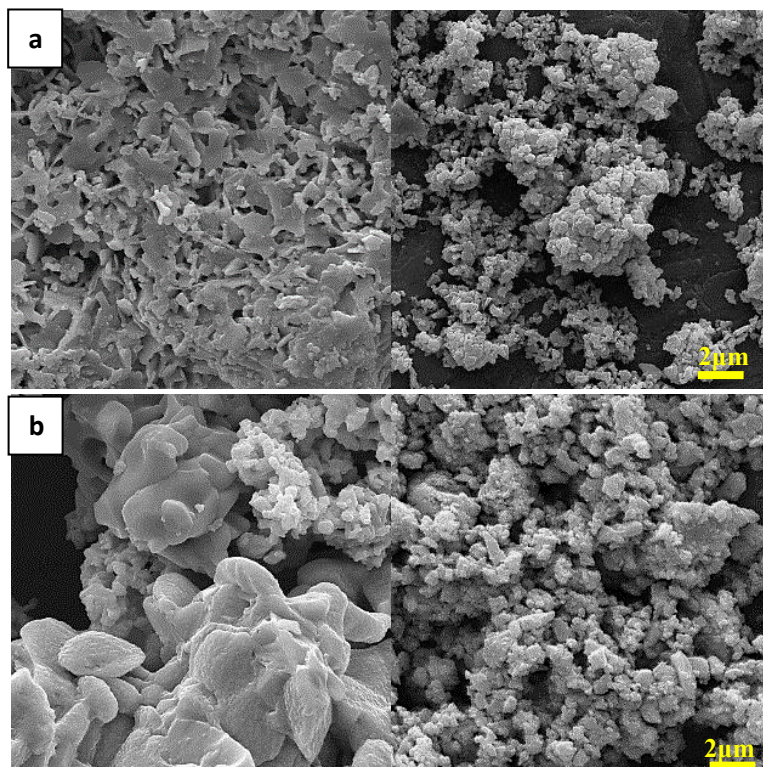
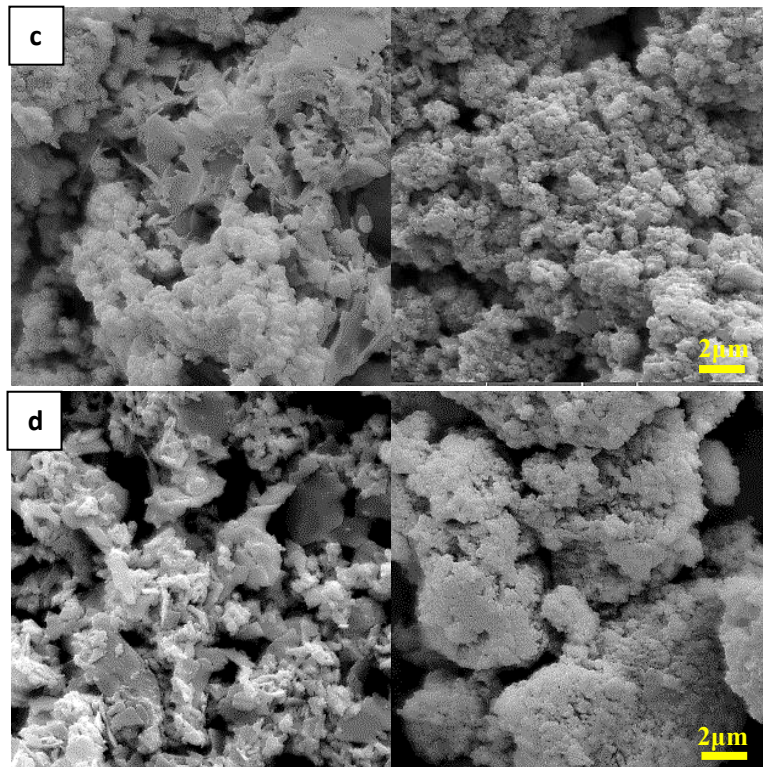


Figura 18 – Micrografias das amostras mostrando o tamanho das partículas antes e depois da moagem a) BN-M, b) BN-P, c) BN-M e d) BN-P. (conclusão)



FONTE: o autor.

A maioria das partículas dos pós sintetizados após moagem apresentaram tamanho inferior a $1\mu\text{m}$. Nota-se também a homogeneização ocorrida na amostra BN-P (figura 17(b)), na qual a moagem possibilitou uma melhor mistura entre as diferentes morfologias. A amostra dopada com zircônio, BZ-M, apresentou o menor tamanho de partícula após a moagem, e o pó apresentou alguma aglomeração, devido à alta energia superficial das partículas.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A Tabela 4 apresenta os resultados da percentagem da densidade teórica e da porosidade aparente das amostras sinterizadas a 1400°C e 1450°C , não moídas e moídas. A valor de densidade teórica, utilizada para o cálculo da percentagem da densidade teórica, foi de $6,285\text{ g/cm}^3$ para as fases puras (BN-M e BN-P), $6,278\text{ g/cm}^3$ para a fase dopada com titânio (BT-M) e de $6,350\text{ g/cm}^3$ para a fase dopada com zircônio (BZ-M).

Pelos resultados da percentagem da densidade teórica ($\% D_T$) e da porosidade aparente verifica-se que a moagem foi bastante eficiente para aumentar a densificação das amostras, pois as amostras não moídas e sinterizadas a 1400°C apresentaram porosidades aparentes em torno de 10%, enquanto que nas amostras moídas e sinterizadas a 1400°C , a porosidade aparente ficou em torno de 0,6%.

Tabela 4 - Valores de percentagem da densidade a verde (D_v), da densidade teórica ($\%D_T$) e porosidade aparente (P_A) para as amostras sinterizadas.

AMOSTRA	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)	CONDIÇÃO	D_v (%)	D_T (%)	P_A (%)
BN-M-140	1400	Sem moagem	-	83,95	10,69
BN-P-140	1400		-	84,03	8,02
BN-M-145	1450	Moídas e homogeneizadas com PVB	3,67	91,86	0,75
BN-P-145	1450		3,65	95,27	1,33
BT-M-145	1450		3,75	95,07	0,55
BZ-M-145	1450		3,71	80,60	1,32
BN-M-140	1400		3,50	91,87	0,69
BN-P-140	1400		3,35	97,78	0,56
BT-M-140	1400		3,36	95,73	1,51
BZ-M-140	1400		3,37	86,17	1,03

FONTE: o autor.

A Figura 19 apresenta as micrografias de todas as amostras sinterizadas em 1400 e 1450°C, com pequeno aumento. Observa-se que as amostras apresentaram pequenas mudanças em sua morfologia, sendo em sua maioria no formato e distribuição dos poros.

Figura 19 - Comparação das micrografias obtidas por MEV nas amostras sinterizadas em 1400 e 1450°C, evidenciando a modificação na microestrutura e na distribuição dos poros devido ao aumento de temperatura de sinterização. (continua)

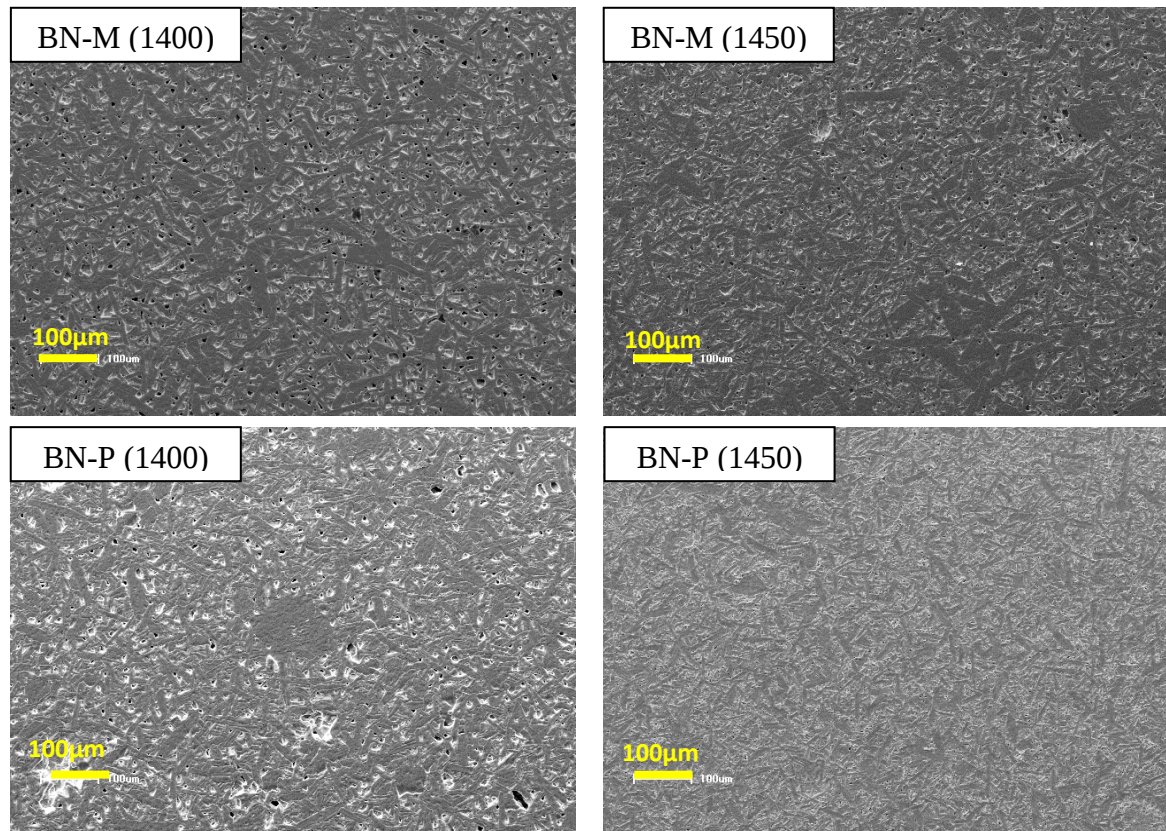
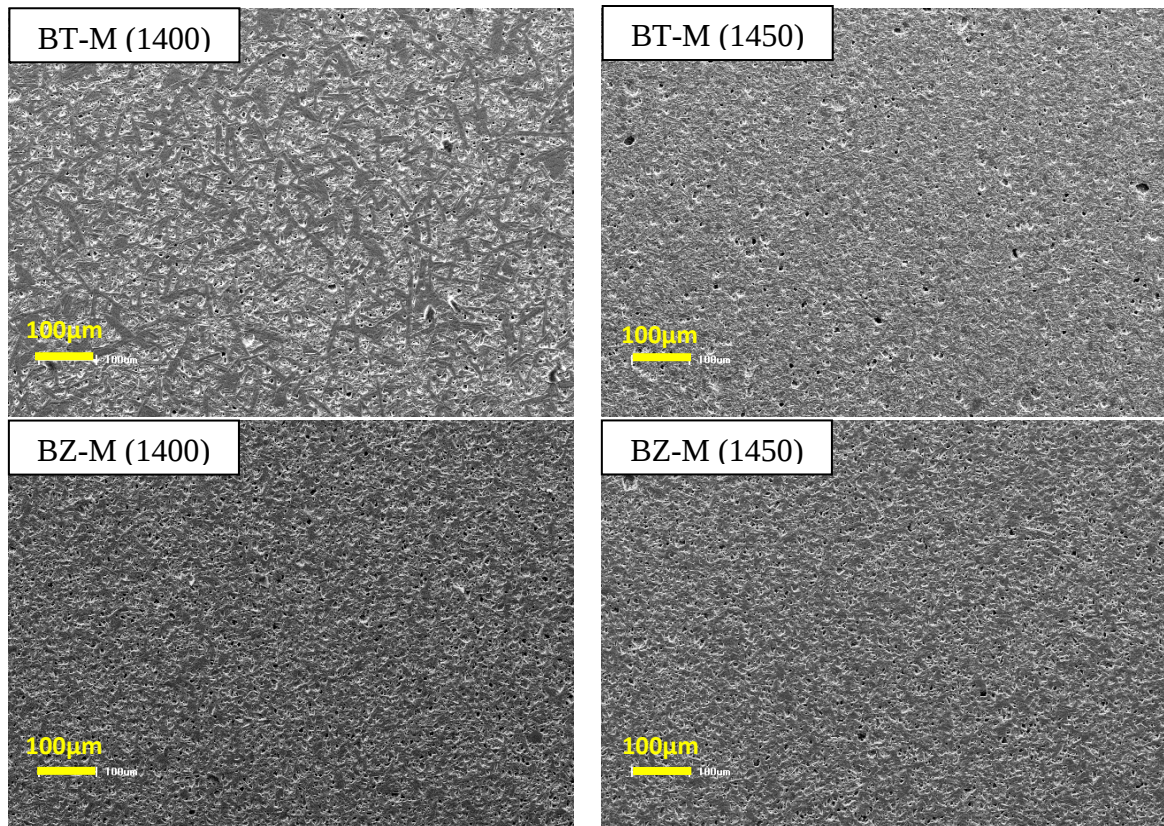


Figura 20 - Comparação das micrografias obtidas por MEV nas amostras sinterizadas em 1400 e 1450°C, evidenciando a modificação na microestrutura e na distribuição dos poros devido ao aumento de temperatura de sinterização. (conclusão)



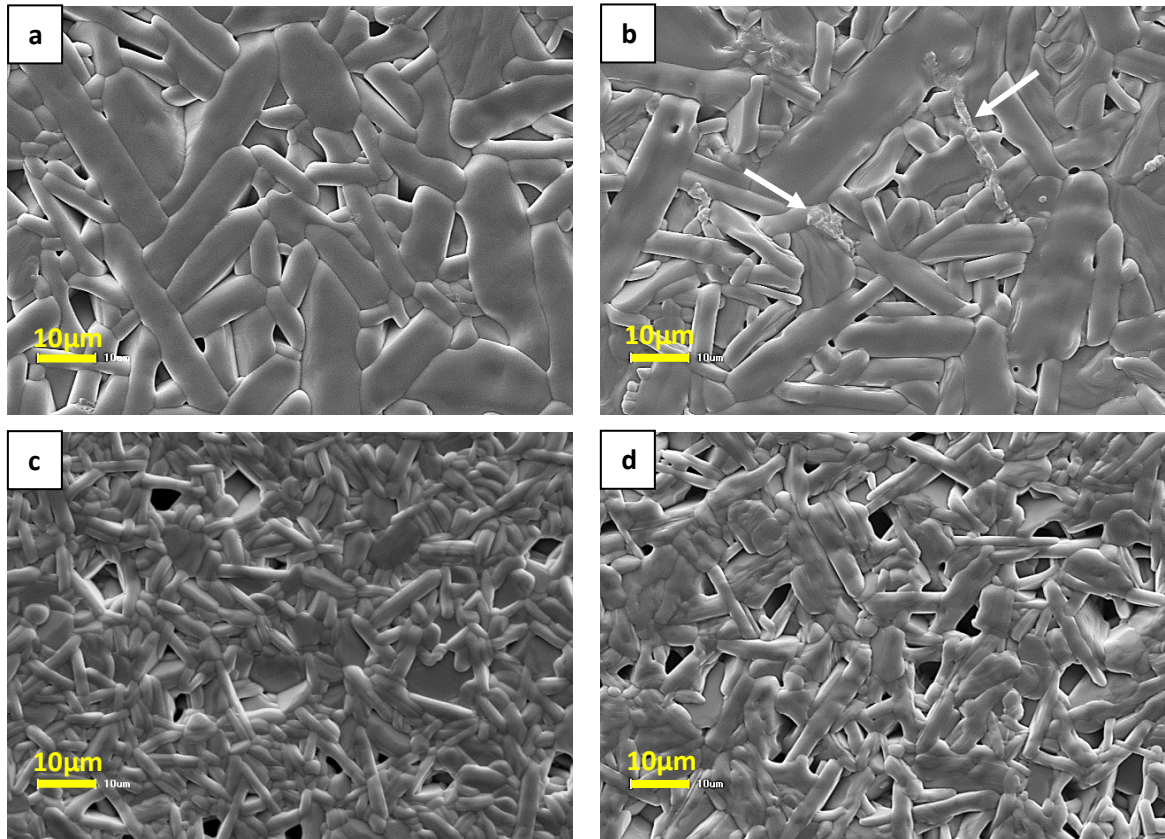
FONTE: o autor.

6.2.1. Amostras sinterizadas à 1450°C

As porosidades aparentes obtidas pelo princípio de Arquimedes apresentada na Tabela 4 indicam que as ações tomadas (moagem e adição de PVB) foram bastante eficientes para aumentar a densificação de todas as amostras. A Figura 21 (a), (b), (c) e (d) apresenta as micrografias das superfícies polidas das amostras de BN-M, BN-P, BT-M e BZ-M sinterizadas a 1450°C, respectivamente.

Pelas micrografias das amostras BN-M (Figura 21(a)) e BN-P (Figura 21(b)) observa-se que a morfologia dos grãos da fase pura, obtida tanto pela reação no estado sólido quanto pelo método Pechini, é semelhante, com grãos alongados e intrincados por toda a extensão. Isto converge com as demais morfologias descritas na literatura (36;50; 51). Este formato inclusive é o responsável pela impossibilidade de se atingir baixíssimas porosidades neste material(41). Contudo, a amostra BN-P (Figura 21(b)) apresenta também algumas rugosidades na superfície de alguns grãos, indicadas pelas setas na imagem 19 (b). Tais regiões podem ser oriundas das fases fora da estequiometria desejada, presentes no pó calcinado.

Figura 21–Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas em 1450°C, a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M. As setas em b indicam rugosidades na superfície dos grãos.



FONTE: o autor.

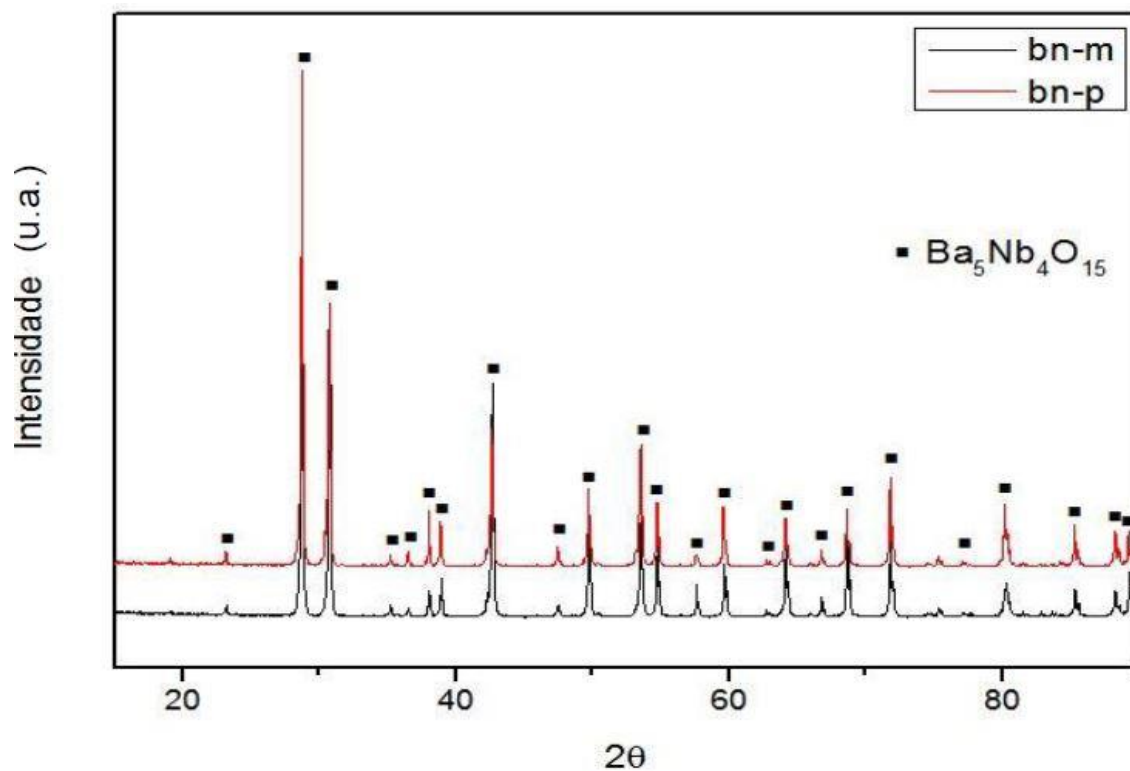
As amostras dopadas (Figura 21(c) e (d)) também apresentaram grãos como morfologias semelhantes e promoveram um refino de grão quando comparado à amostra pura, sendo que o titânio foi mais eficiente na redução do tamanho de grão nesta temperatura.

Apesar das microestruturas serem ligeiramente diferentes entre as amostras BN-M e BN-P, os dados obtidos pela difração de raios X, apresentados na

Figura 22, indicam que não houve a formação de fases residuais após o tratamento térmico em 1450°C, somente a formação da fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

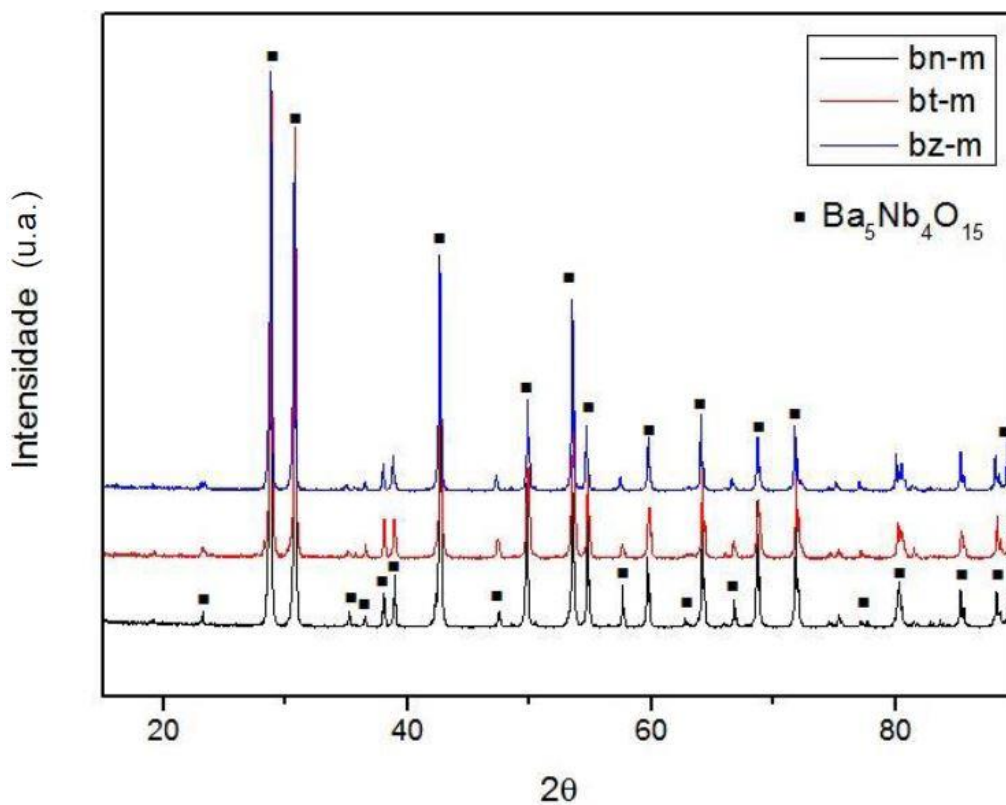
A ausência de outras fases também é característica dos difratogramas das amostras dopadas, mostrados na Figura 23. Ao considerar o diagrama de fases binário $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 11), é perceptível que a única fase estável acima de 1350°C, no estado sólido, é $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, sendo essa a fase identificada pela DRX. A elevação de temperatura fornece aos átomos maior energia para se difundirem pela estrutura, e apesar de em um primeiro momento os compostos divergirem da estequiometria desejada, a sinterização foi suficiente para promover a difusão atômica e atingir a composição inicialmente pretendida.

Figura 22 - Difrátogramas das amostras puras de BNO sinterizadas em 1450°C.



FONTE: o autor.

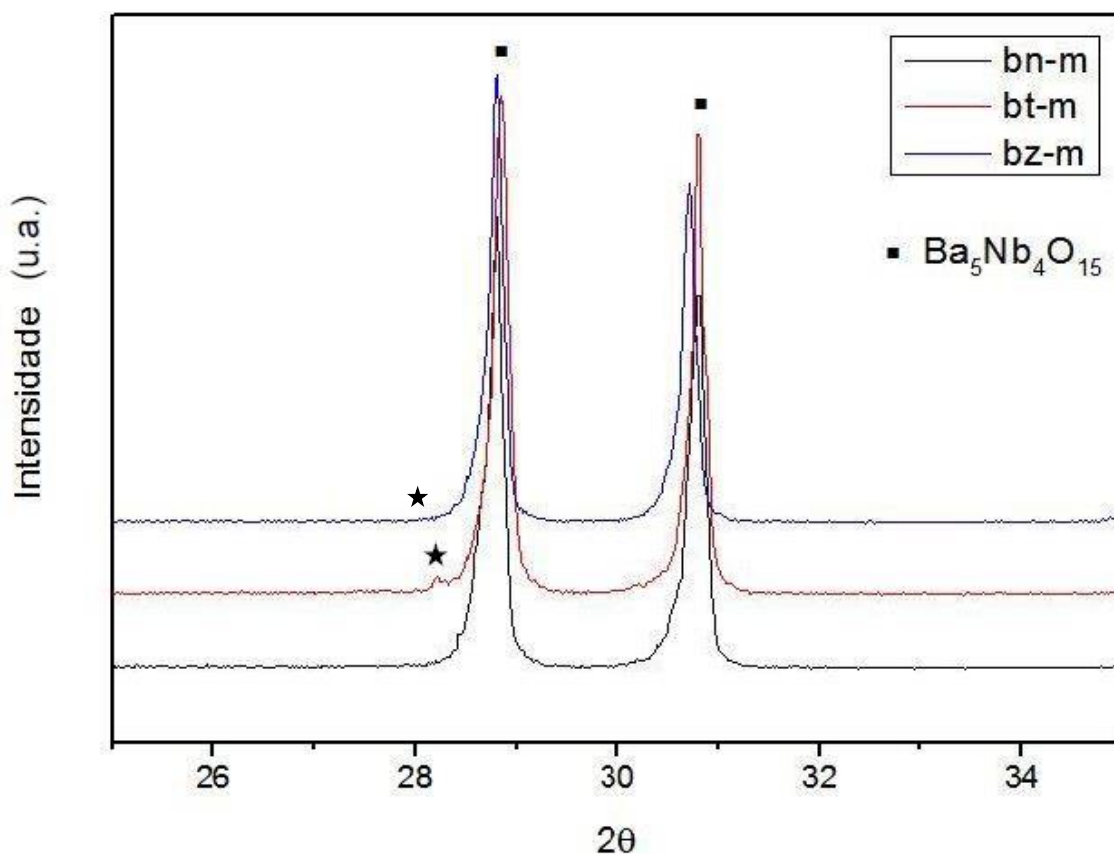
Figura 23 - Difrátogramas das amostras dopadas sinterizadas em 1450°C.



FONTE: o autor.

Ao se comparar na Figura 24a mesma região dos principais picos, com 2θ variando de 25 e 35°, nota-se a ausência de picos referentes à fase $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ nas amostras dopadas, como visto nos pós calcinados em 1000°C (Figura 14). Porém, há dois pontos que se destacam, cada um referente a um dopante. Na amostra dopada com titânio, BT-M, há a presença de um pequeno pico que não foi identificado, presente desde a primeira calcinação, próximo a 2θ igual a 28°. Isto pode sugerir a presença de uma fase em estequiometria diferente da esperada, ou ser característica da estrutura dopada com titânio. Já a dopagem com zircônio, BZ-M, produziu novamente um leve deslocamento nos picos principais, embora em direção oposta à que foi anteriormente relatada, na figura 14. Como este comportamento é recorrente desde a calcinação, pode ser um indicativo do sucesso na inserção do átomo dopante em solução sólida na estrutura.

Figura 24 – Difrátograma de raios X comparando os principais picos das amostras dopadas, sinterizadas em 1450°C; o pico não identificado na amostra dopada com titânio é indicado pelo marcador.



FONTE: o autor.

A confirmação da formação única da fase pode ser obtida pelos dados extraídos do refinamento de Rietveld (Tabela 5). O comparativo entre os dados experimentais obtidos e a curva calculada para cada amostra sinterizada pode ser visto na Figura 25. A fase foi indexada a partir do grupo espacial $P\bar{3}m1$, e os valores obtidos para os parâmetros de rede estão em

concordância com a faixa de valores encontrados na literatura (Tabela 1). A síntese pelo método Pechini permitiu uma estrutura um pouco mais aberta do que a obtida pela reação no estado sólido; ambos os valores de parâmetros de rede a e c são maiores na primeira, assim como o volume da célula unitária.

A dopagem com titânio, em contrapartida, promoveu uma redução considerável no tamanho da célula unitária, quando comparada com a amostra pura obtida pelo mesmo meio de processamento. A variação no parâmetro a , contudo, foi ínfima, já que se refere ao plano basal da célula romboédrica. Este plano é composto por uma camada combinada de cátions bário, envoltos por ânions oxigênio, como pode ser visto na Figura 10. O empilhamento destes planos compactos dá origem à estrutura, e o posicionamento do cátion B (Nb, Ti, Zr) se dá no interstício octaédrico formado apenas por ânions oxigênio situados em dois planos consecutivos.

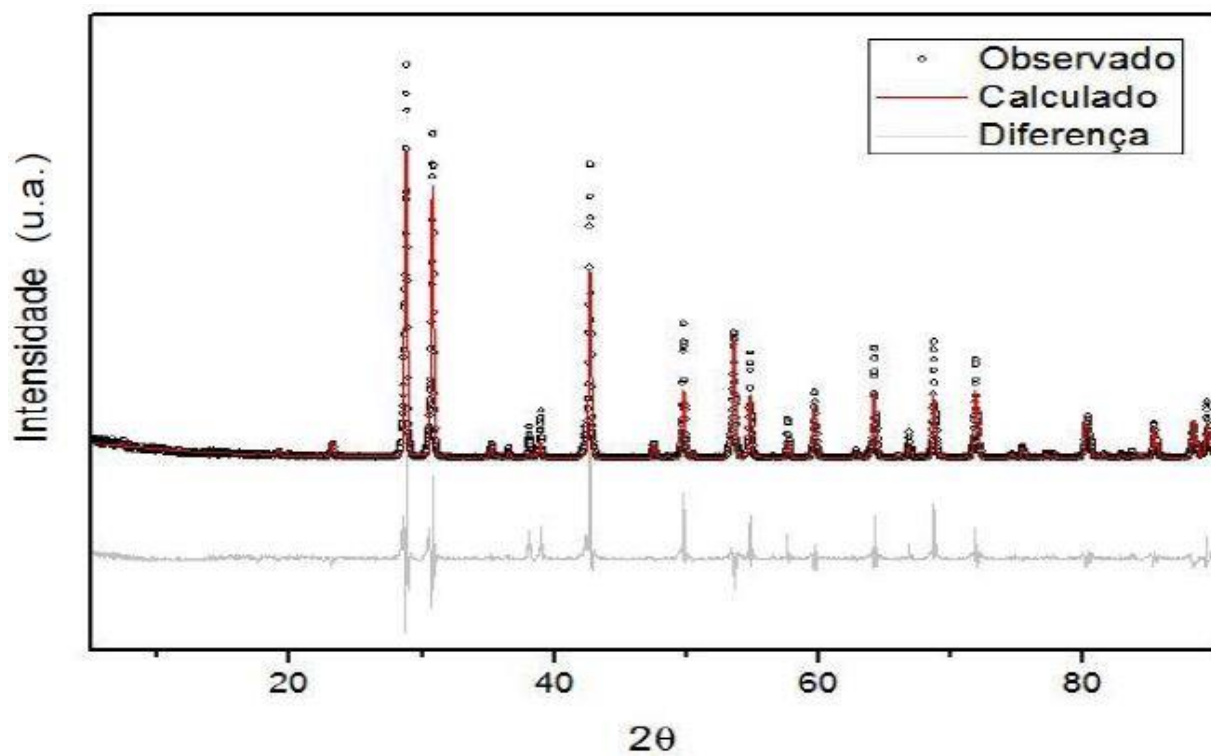
Tabela 5 - Parâmetros obtidos no refinamento para as amostras sinterizadas em 1450 °C.

Átomos / Posições	Parâmetros	BN-M	BN-P	BT-M	BZ-M
Ba2 2d (1/3,2/3,z) ^a	Z	0,7966	0,7908	0,7924	0,7910
Ba3 2d (1/3,2/3,z)	Z	0,4288	0,4271	0,4305	0,4433
(Nb/Ti/Zr)1 2c (0,0,z)	Z	0,1139	0,1118	0,0981	0,1208
(Nb/Ti/Zr)2 2d (1/3,2/3,z)	Z	0,6851	0,6810	0,6743	0,6495
O2 6i (x,y,z)	X y z	0,5163 -0,5163 0,3106	0,1770 -0,1770 0,1867	0,8215 -0,8215 0,8086	0,3639 -0,3639 0,1148
O3 6i (x,y,z)	X y z	0,1559 -0,1559 0,5942	0,5309 -0,5309 0,1904	0,0540 -0,0540 0,3559	0,5020 -0,5020 0,6248
Parâmetros de rede	a (Å) c (Å)	5,7962 11,7921	5,7990 11,8008	5,7956 11,7646	5,8050 11,7609
Volume da célula	V (Å ³)	343,06	343,68	342,22	343,22
Fatores de confiabilidade	R _{bragg} χ^2	17,53 7,03	15,36 7,26	16,95 7,38	24,27 8,10

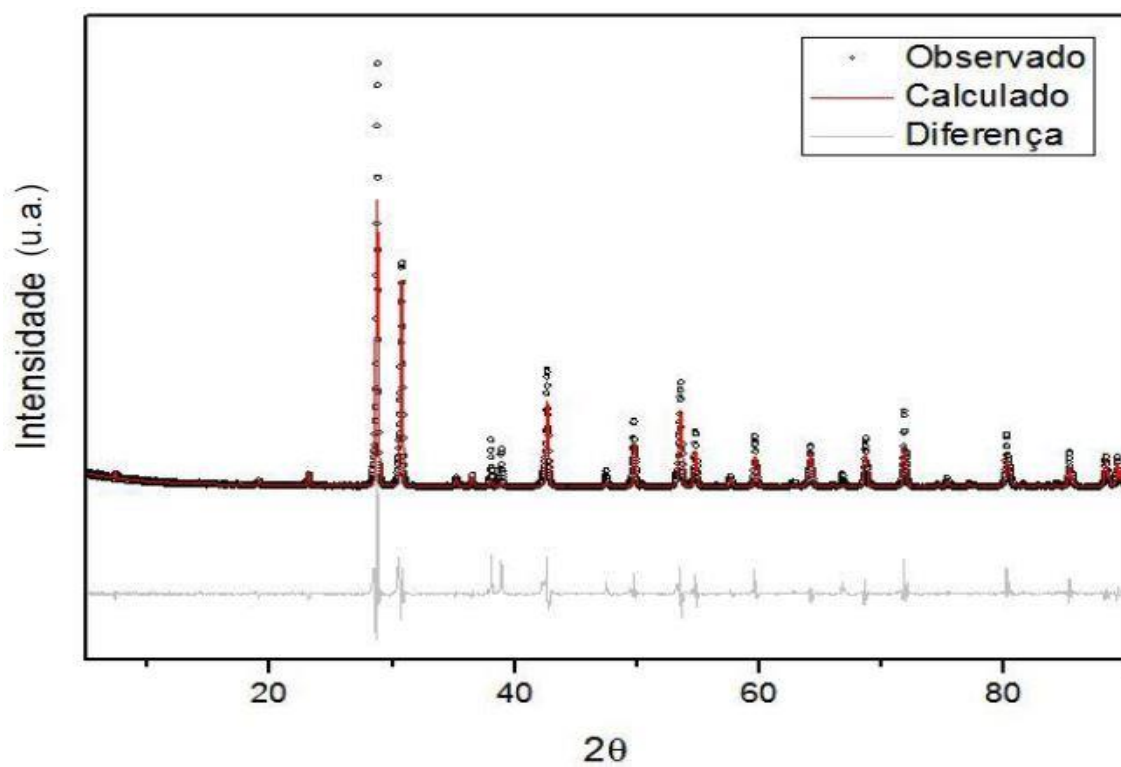
a – nomenclatura de Wyckoff.

FONTE: o autor.

Figura 25 - Refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas em 1450°C: a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.
(continua)

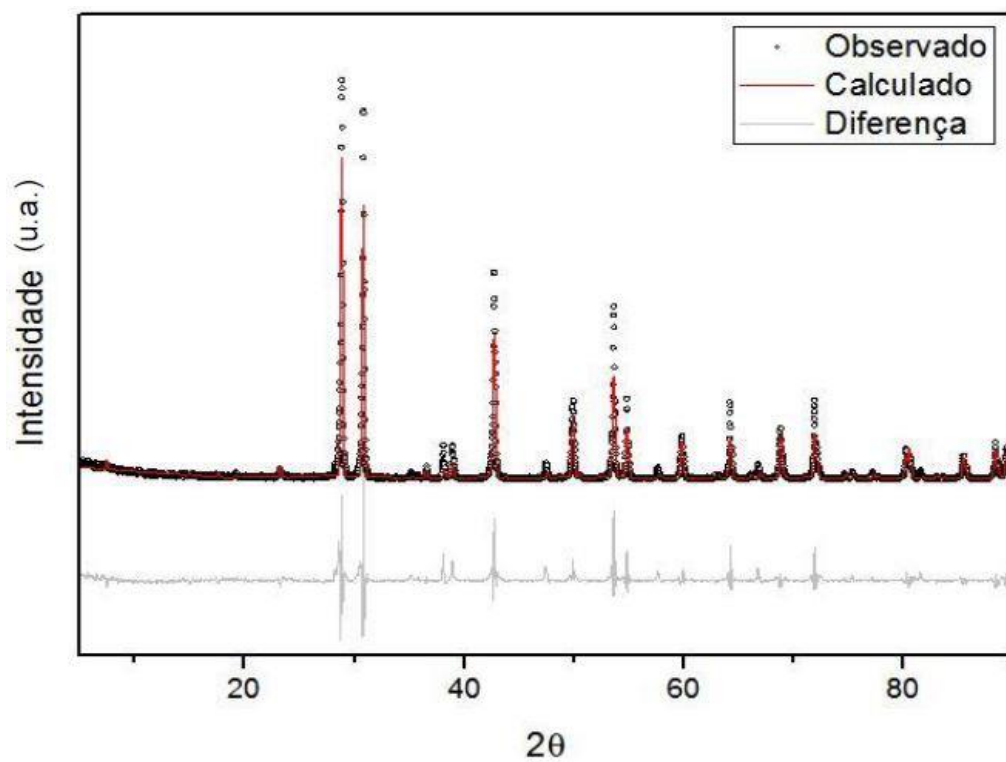


a)

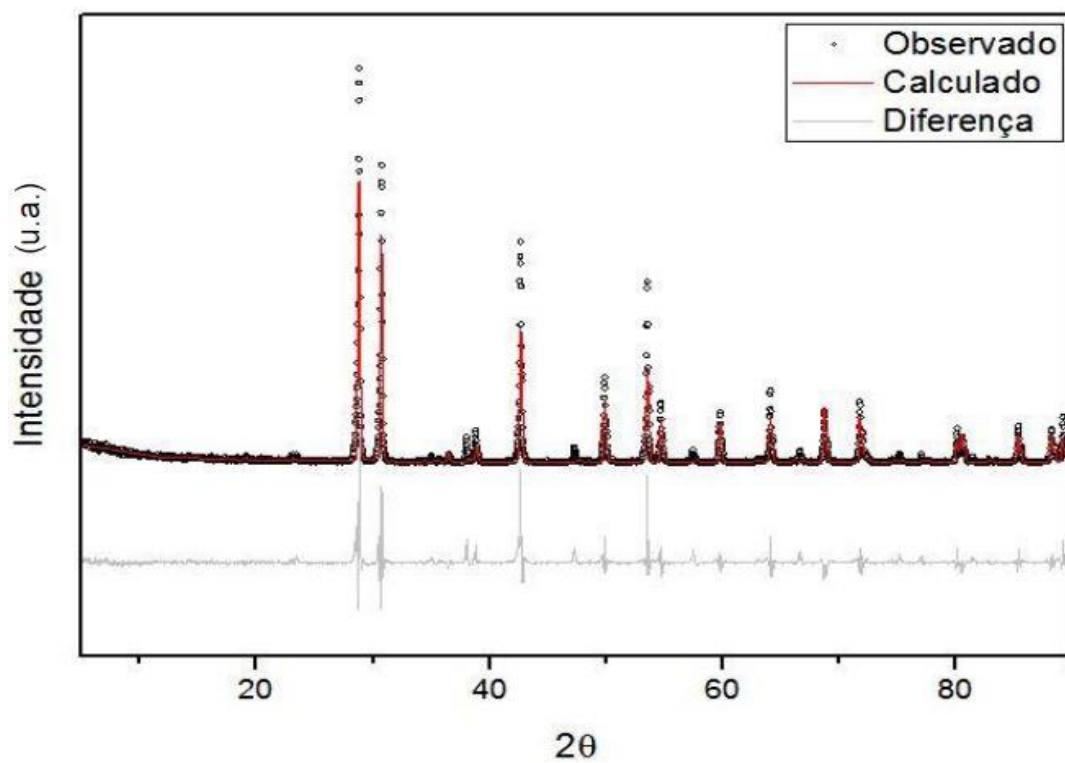


b)

Figura 26 - Refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas em 1450°C: a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M. (conclusão)



c)



d)

FONTE: o autor.

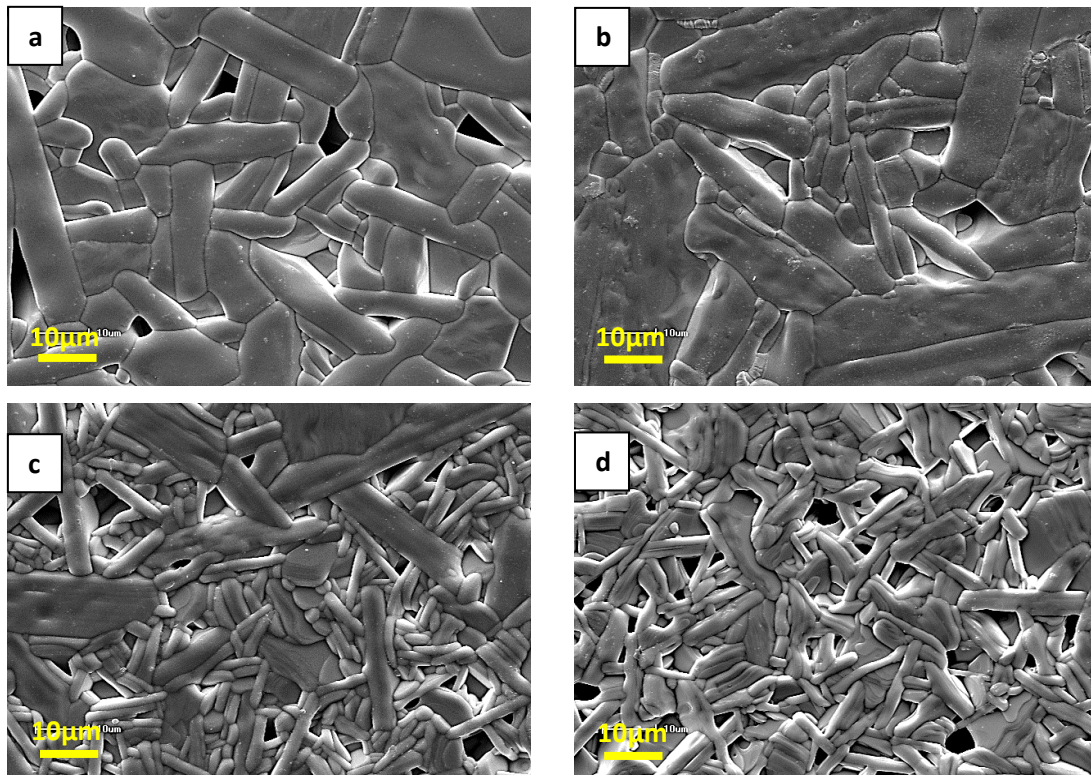
Contudo, o íon titânio não só é menor como também aliovalente, possuindo valência menor que o íon hospedeiro (neste caso, o nióbio). A elevada valência do cátion nióbio (+5) gera repulsão eletrostática entre as camadas. Com a redução da valência (+4), a repulsão diminui, e combinado com o tamanho reduzido do íon dopante, ajuda a reduzir o tamanho do espaçamento interplanar. Isto é representado como a redução no tamanho do eixo c.

Efeito semelhante é causado na amostra dopada com zircônio. Como os tamanhos dos íons hospedeiro e dopante são próximos, a redução no eixo c é novamente explicado pela diminuição na valência e, conseqüentemente, na repulsão entre os planos. Porém, como o átomo em solução sólida é maior, este acaba afetando também o plano basal, com maior espaçamento no eixo a.

6.2.2. Amostras sinterizadas à 1400°C

A fim de traçar um paralelo entre as diferentes sinterizações, foi optado pela redução de temperatura de sinterização das amostras, utilizando novamente o pó moído e disperso com PVB. Após o tratamento térmico, a análise por MEV das amostras polidas e atacadas, apresentadas na Figura 27, revela uma condição microestrutural bastante semelhante às amostras sinterizadas em temperatura maior.

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas em 1400°C, a) BN-M, b) BN-P, c) BT-M e d) BZ-M.

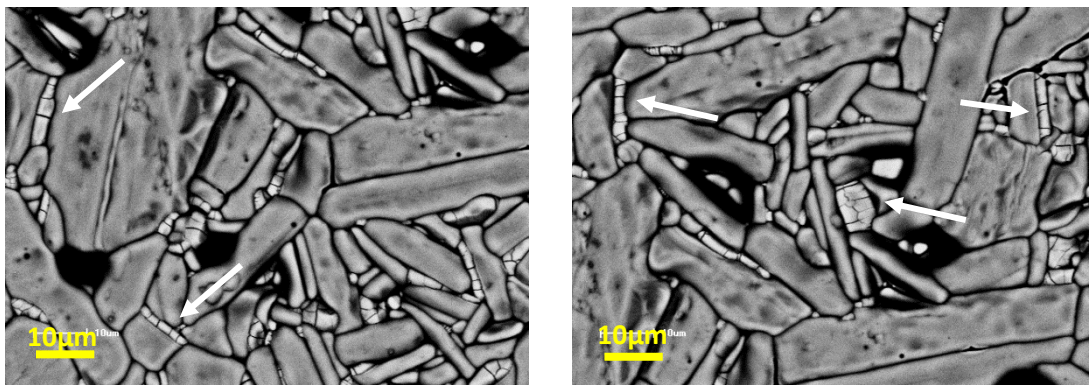


FONTE: o autor.

As imagens de MEV mostram uma menor incidência de porosidades abertas nestas amostras. A pequena diferença de porosidade, caracterizada por uma redução incomum com o abaixamento da temperatura de queima, pode ser resultado de um melhor empacotamento durante a prensagem, ou erro experimental advindo durante a pesagem.

Nesta condição de queima, a amostra dopada com titânio apresenta alguns grãos grandes, semelhantes a fase pura, enquanto a dopagem com zircônio promoveu um refino mais eficiente. Contudo, a amostra produzida pelo método Pechini apresentou uma redução significativa na densidade aparente. Isto pode ser evidenciado e explicado pela presença de pequenos grãos ao longo da estrutura que apresentaram fraturas (Figura 28), indicado pelas setas nas micrografias.

Figura 28 – Micrografias em BSE da amostra BN-P sinterizada a 1400°C, evidenciando a presença de grãos fraturados ao longo da estrutura.

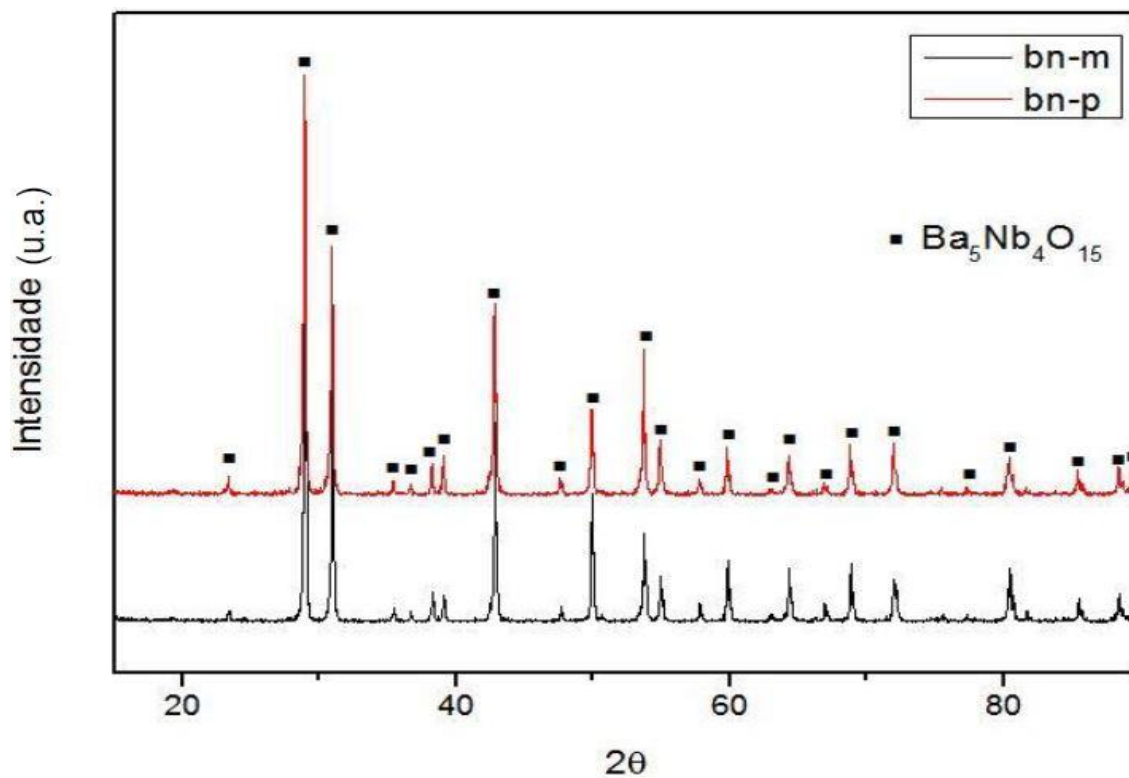


FONTE: o autor.

A análise do DRX das amostras não dopadas, mostrada na Figura 29, também apresenta resultados parecidos aos da condição de sinterização anterior, ou seja, a 1450°C. Observa-se nos difratogramas que os picos referentes a fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ estão presentes. Isto confirma que a energia térmica cedida ao sistema durante a sinterização permite uma melhor difusão dos átomos para obtenção da fase final desejada, apesar do aparecimento de outras fases no pó calcinado obtido pelo método Pechini modificado.

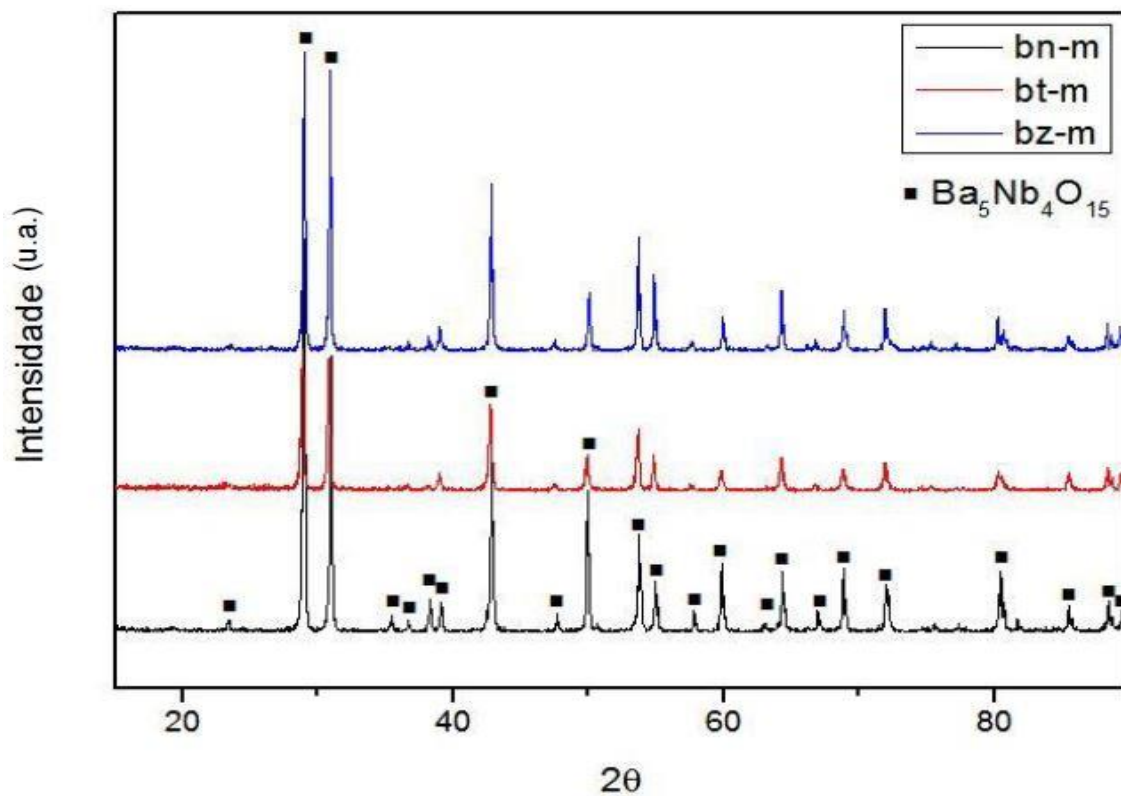
A redução em 50°C na temperatura de sinterização também não produziu grandes diferenças nos difratogramas das amostras dopadas, BT-M e BZ-M, como pode ser visto na Figura 30. Os picos presentes são referentes apenas a fase $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Contudo, ao comparar os principais picos, expostos na Figura 31, apontam um comportamento semelhante das duas amostras dopadas: ambos os picos principais estão deslocados a esquerda, sendo mais notável na amostra dopada com titânio, BT-M. Além disto, não há a presença de um pico menor na amostra BT-M, como relatado anteriormente, na figura 22.

Figura 29 - Difrátogramas das amostras puras sinterizadas em 1400°C.



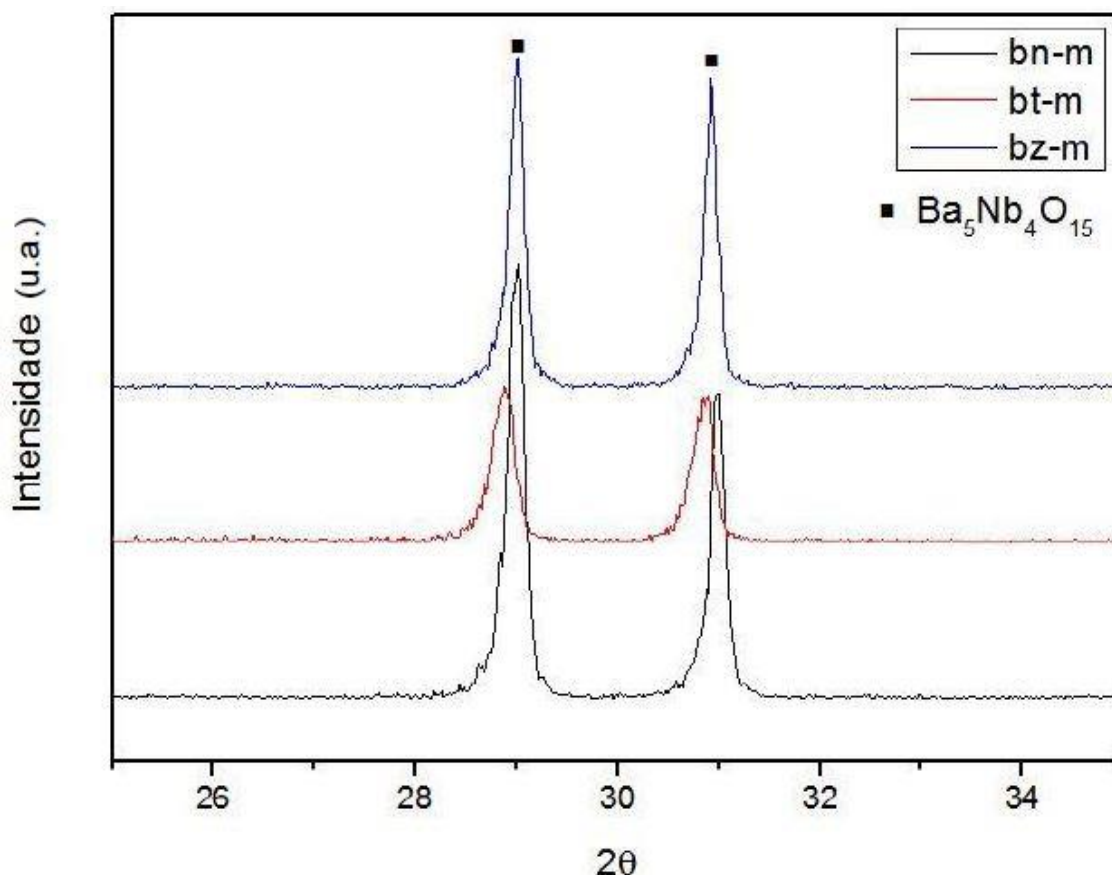
FONTE: o autor.

Figura 30 - Difrátogramas das amostras dopadas sinterizadas em 1400°C.



FONTE: o autor.

Figura 31 - Difratoograma de raios X comparando os principais picos das amostras dopadas, sinterizadas em 1400°C.



FONTE: o autor.

6.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Por fim, se procedeu a realização da espectroscopia por impedância eletroquímica. Novamente, houve a comparação entre os métodos de processamento da fase pura, e a influência dos dopantes nas propriedades. Além disso, como as amostras em ambas as temperaturas apresentaram baixa porosidade, também houve uma correlação entre os tratamentos térmicos as quais foram submetidas às amostras.

6.3.1. Amostras sinterizadas a 1450°C

Os valores de condutividade elétrica das amostras sinterizadas a 1450°C podem ser encontrados na Tabela 6, sendo estes valores extraídos dos diagramas de Nyquist, pela comparação de cada contribuição (grão e contorno de grão) à um circuito equivalente. A faixa na qual os valores permaneceram lineares e foi possível determinar os parâmetros variou de 300 até 550°C. A amostra pura processada pelo método Pechini, BN-P, apresentou a maior condutividade elétrica entre todas as composições. Isto se nota claramente ao observar as curvas de impedância na Figura 32, para as amostras puras. Ambas as curvas apresentaram

dois arcos bem definidos (embora achatados), representando a impedância do grão e do contorno de grão, respectivamente.

Nota-se também que há um pequeno aumento na condutividade da amostra sintetizada pela mistura de óxidos, BN-M, quando há a troca de atmosferas de água pesada (D_2O) para ar úmido normal (H_2O). Esta pequena variação pode ser um indicativo da presença de defeitos protônicos inerentes a estrutura, como sugerido por estudos anteriores em perovisquitais hexagonais(45; 52), auxiliando na condutividade da amostra. Condições semelhantes, na qual a condutividade foi avaliada em uma atmosfera úmida de N_2 , apontam que a condutividade mensurada em $600^\circ C$ foi de $5,89 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (31); embora os valores sejam próximos, as condições de síntese neste estudo diferem das utilizadas no presente trabalho.

Tabela 6 - Condutividade elétrica e energia de ativação para amostras sinterizadas em $1450^\circ C$.

AMOSTRA	Condutividade ($S.cm^{-1}$) ($550^\circ C$)		Energia de Ativação (E_A) (eV) ($300 - 550^\circ C$)	
	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O
BN-M-145	$6,4 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-6}$	0,75	0,77
BN-P-145	$8,3 \times 10^{-6}$	$8,4 \times 10^{-6}$	0,75	0,80
BT-M-145	$3,0 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	0,75	0,83
BZ-M-145	$2,0 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	0,77	0,81

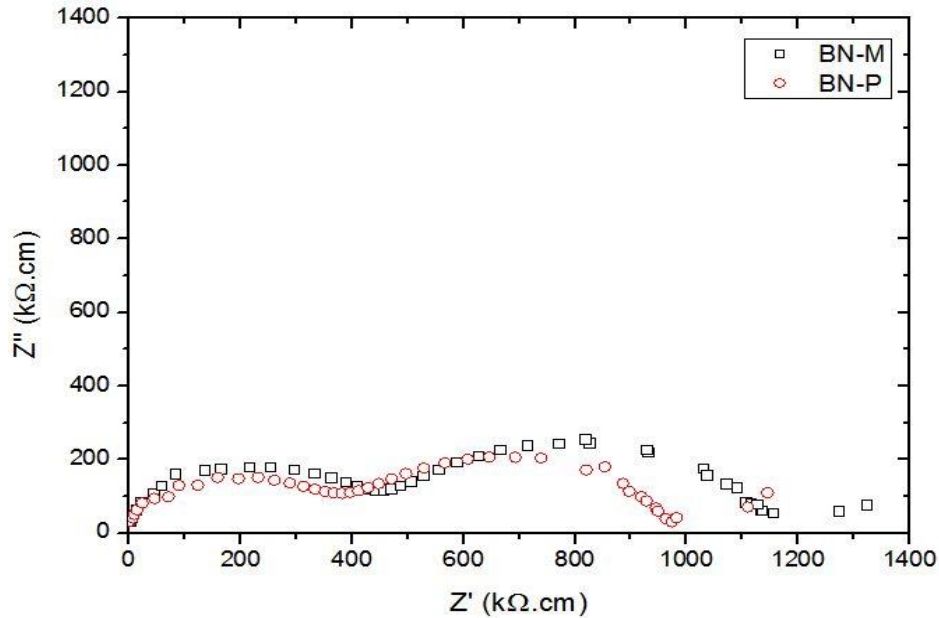
FONTE: o autor.

Ao comparar os resultados obtidos por cada método de síntese para a amostra pura, nota-se que a amostra que apresenta maior condutividade elétrica também apresentou maior densidade relativa. Além disso, pelos dados obtidos do refinamento estrutural (Tabela 5), percebe-se que há um maior volume da célula unitária desta amostra (BN-P). Como um empacotamento atômico mais compacto afeta negativamente a mobilidade, dificultando a movimentação dos portadores de carga, mais espaço livre na célula unitária implica em menos impedimentos à condutividade (3).

Já as amostras dopadas, apresentadas na Figura 33, apresentaram menor condutividade quando comparada ao composto puro; a amostra dopada com zircônio apresentou o arco referente ao contorno de grão maior que as demais amostras. Este comportamento pode ter surgido devido ao refino de grão produzido pela dopagem. Nota-se também uma maior impedância na amostra dopada com titânio, embora o efeito na condutividade tenha sido menor que na amostra BZ-M. Isto se torna factível uma vez que a porosidade desta é aproximadamente 2,5 vezes menor que a presente na amostra dopada com zircônio. Além disto, o zircônio possui maior raio iônico que o titânio, o que pode ter influenciado na mobilidade dos portadores de carga. Para ambas as amostras, a dopagem produziu um efeito

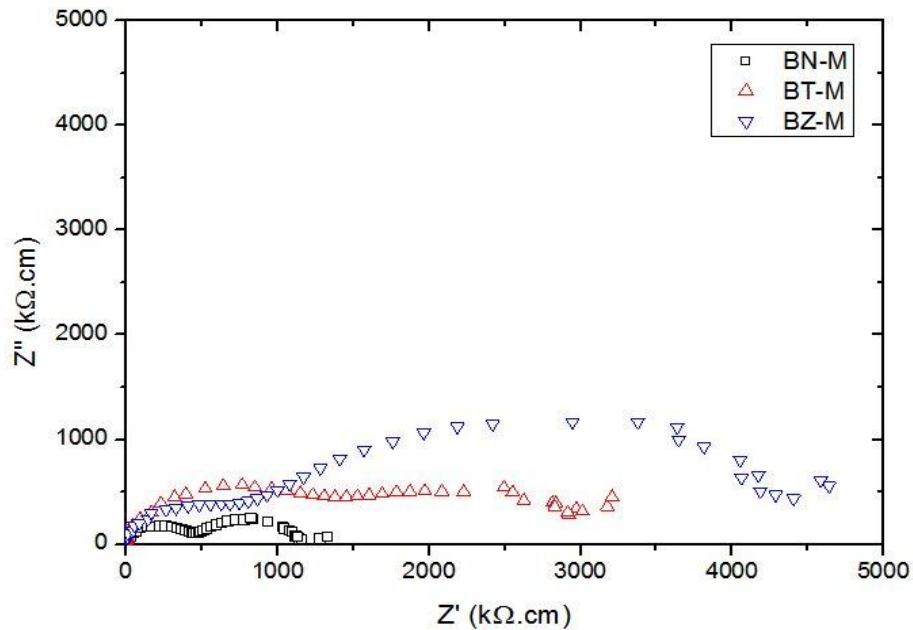
diferente do esperado na condução, que foi o aumento da impedância; contudo, nota-se também a maior condutividade das amostras quando em atmosfera úmida de H_2O .

Figura 32 - Diagrama de Nyquist comparando as impedâncias das amostras puras sinterizadas a 1450 °C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H_2O).



FONTE: o autor.

Figura 33 - Diagrama de Nyquist das impedâncias das amostras dopadas sinterizadas a 1450 °C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H_2O).



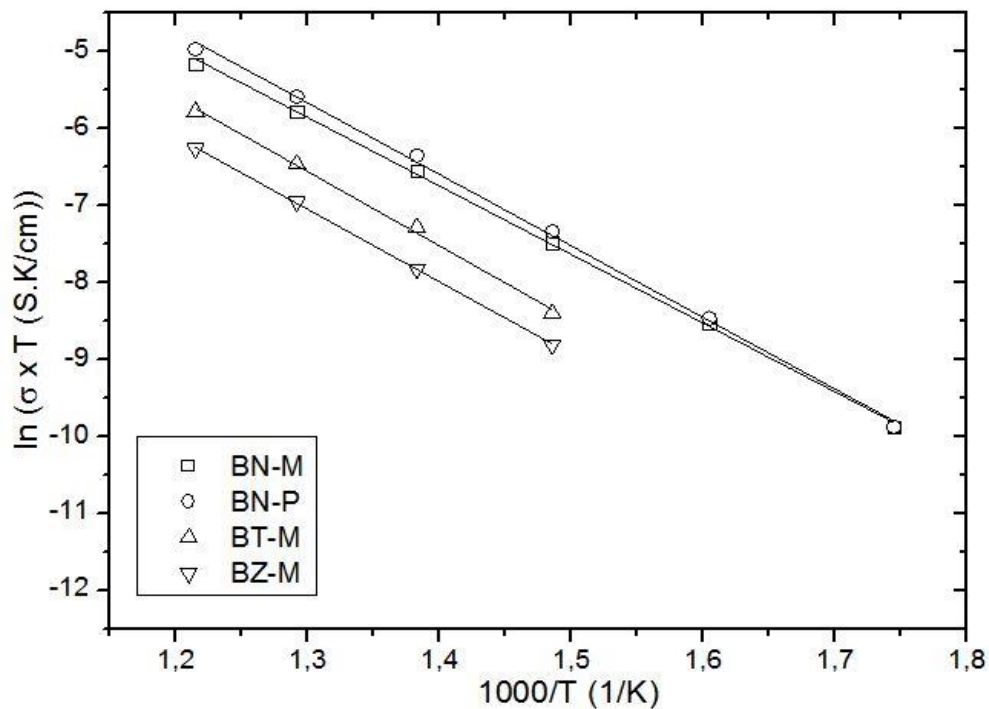
FONTE: o autor.

A influência da variação da temperatura na condutividade elétrica das amostras está apresentada na Figura 34, e as energias de ativação, calculadas a partir da equação de

Arrhenius, são apresentadas na Tabela 6. A E_A da amostra pura e processada pelo método convencional, BN-M, foi a menor dentre todas as avaliadas ($0,77\text{e}^- \text{V}$). Os valores encontrados são um pouco maiores do que o fornecido até então na literatura, que é de $0,64\text{ e}^- \text{V}$ (31); entretanto, o método de síntese utilizado neste estudo foi o hidrotermal, que pode ter influenciado nesta diferença encontrada.

As contribuições do grão e o contorno de grão na energia de ativação de cada amostra se encontram na Tabela 7. Quando separadas as contribuições de grão ($0,55\text{e}^- \text{V}$) e contorno de grão ($0,94\text{e}^- \text{V}$), percebe-se que a amostra BN-P teve uma maior E_A ($0,80\text{e}^- \text{V}$) devido ao maior valor obtido no contorno de grão. Esta característica pode ter origem tanto no maior refino de grão, produzido pelo método Pechini, como pode ser visto na Figura 19, como nas rugosidades encontradas durante a investigação das imagens de microscopia, visto na Figura 21 (b). Nota-se também que a maior energia de ativação dos portadores no interior grão é da amostra dopada com titânio ($0,63\text{ e}^- \text{V}$), a qual apresentou redução considerável no volume da célula unitária (Tabela 5). Como ambas as amostras dopadas promoveram um refino na estrutura, este fator implicou num aumento deste tipo de superfície e, conseqüentemente, num maior valor de E_A para o contorno de grão para ambas BT-M e BZ-M.

Figura 34 – Condutividade elétrica vs. temperatura para as amostras sinterizadas em 1450°C , numa atmosfera úmida (H_2O).



FONTE: o autor.

Tabela 7 - Contribuições do grão e contorno de grão para a energia de ativação nas amostras sinterizadas em 1450°C, em atmosfera úmida (H₂O).

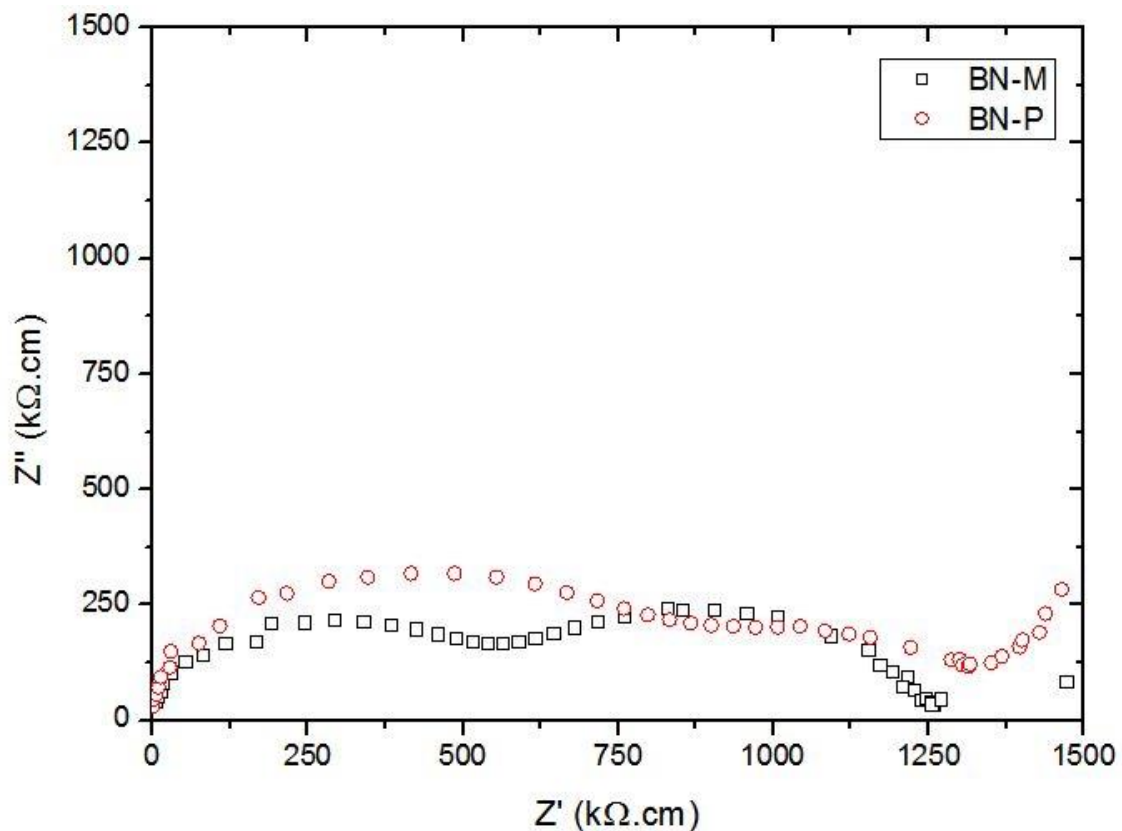
AMOSTRA	CONDIÇÃO	Energia de Ativação (E _a)		
		Grão	CG	Total
BN-M-145	Ar úmido H ₂ O	0,54	0,90	0,77
BN-P-145		0,55	0,94	0,80
BT-M-145		0,63	0,98	0,83
BZ-M-145		0,54	0,93	0,81

FONTE: o autor.

6.3.2. Amostras sinterizadas a 1400°C

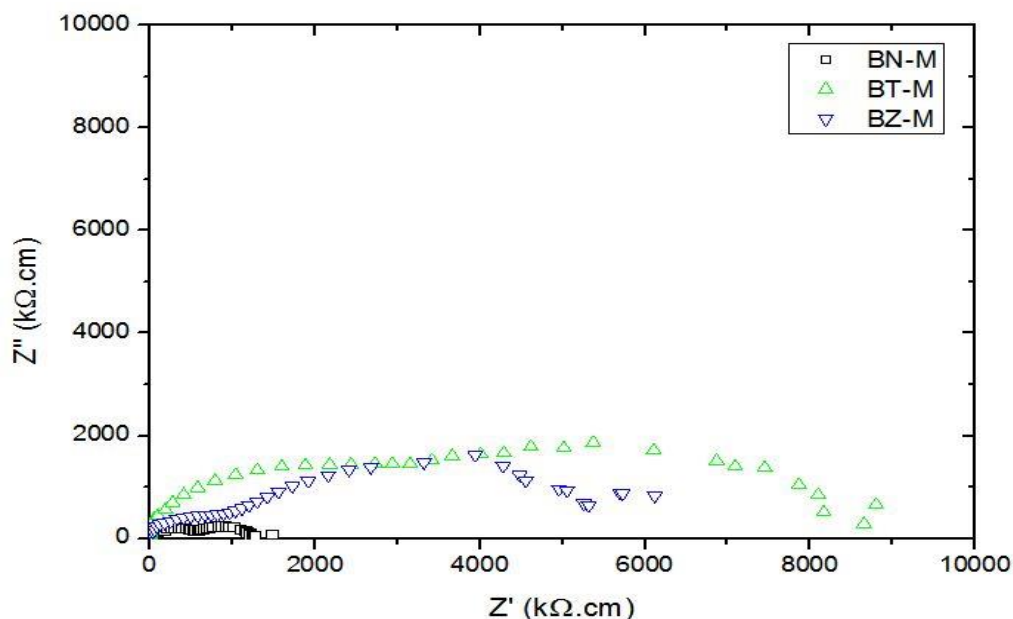
A redução na temperatura de sinterização não afetou o comportamento geral da impedância das amostras (Figura 35 e 33), as quais apresentaram arcos de características semelhantes às anteriores para as duas atmosferas avaliadas. Entretanto, a redução na condutividade de todas as amostras é claramente perceptível, como mostrado nos dados da Tabela 8. A maior temperatura de sinterização nas primeiras amostras pode ter gerado uma estrutura mais estável, contribuindo para esta diferença nas condutividades.

Figura 35 -Diagrama de Nyquist comparando as impedâncias das amostras puras sinterizadas a 1400°C, numa temperatura de 400°C e uma atmosfera úmida (H₂O).



FONTE: o autor.

Figura 36 - Diagrama de Nyquist das impedâncias das amostras dopadas sinterizadas a 1400 °C, numa temperatura de 400°C e atmosfera úmida (H₂O).



FONTE: o autor.

Tabela 8 – Condutividade elétrica e energia de ativação para amostras sinterizadas em 1400°C.

AMOSTRA	Condutividade (S.cm ⁻¹) (550 °C)		Energia de Ativação (E _A) (300 – 550 °C)	
	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O
BN-M-140	3,8 × 10 ⁻⁶	5,0 × 10 ⁻⁶	0,68	0,70
BN-P-140	4,9 × 10 ⁻⁶	4,9 × 10 ⁻⁶	0,65	0,68
BT-M-140	1,9 × 10 ⁻⁶	1,6 × 10 ⁻⁶	0,81	0,80
BZ-M-140	1,3 × 10 ⁻⁶	1,9 × 10 ⁻⁶	0,73	0,82

FONTE: o autor.

Porém, nota-se pela Figura 35 que a impedância da amostra sintetizada pelo método Pechini, na contribuição do interior do grão, foi quase 2 vezes maior que a produzida pela rota convencional, BN-M. Esta diferença foi atenuada quando comparados os arcos referentes aos contornos de grão, que apresentou um comportamento inverso ao descrito anteriormente. Este balanceamento pode ter resultado nas condutividades parecidas apresentadas por ambas as amostras puras. Além disso, o comportamento da amostra BN-P, que divergiu do constatado anteriormente, pode ter sido influenciado pela presença dos pequenos grãos fraturados, encontrados na micrografia, vista na Figura 28. Repete-se nesta condição o comportamento obtido com a variação das atmosferas: enquanto a amostra sintetizada pela mistura de óxidos, BN-M, apresentou menor condutividade em água pesada, esta troca não afetou a amostra BN-P.

A dopagem com zircônio, assim como a amostra pura BN-M, apresentou praticamente o mesmo comportamento das amostras sinterizadas em 1450°C, como pode ser visto na Figura 36. Contudo, a redução na temperatura de sinterização acabou afetando a magnitude dos arcos de impedância da amostra dopada com titânio e, conseqüentemente, reduziu sua condutividade significativamente.

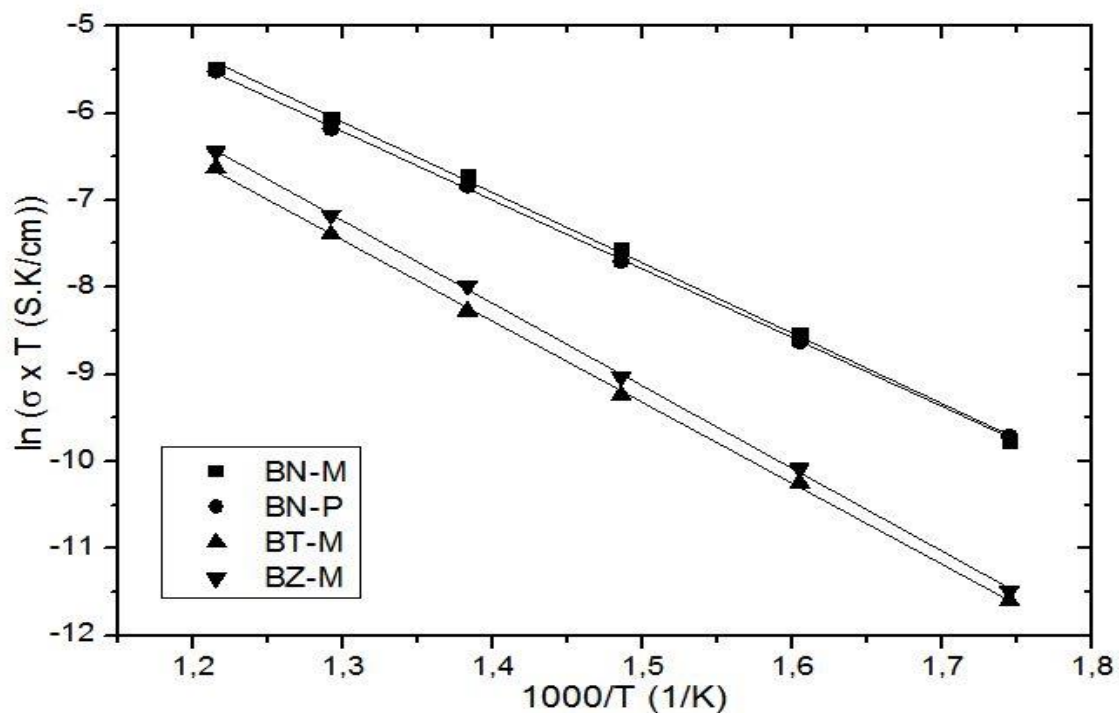
Novamente, os dados de energia de ativação foram retirados através da relação de Arrhenius, aplicada ao gráfico da variação de condutividade de acordo com a temperatura, exposto na Figura 37. A pequena diferença entre a condutividade das amostras puras, BN-M e BN-P, nota-se pela quase sobreposição das curvas. As contribuições do grão e o contorno de grão na energia de ativação de cada amostra se encontra na Tabela 9.

Tabela 9 - Contribuições do grão e contorno de grão para a energia de ativação nas amostras sinterizadas em 1400°C, em atmosfera úmida (H₂O).

AMOSTRA	CONDIÇÃO	Energia de Ativação (E _A)		
		Grão	CG	Total
BN-M-140	Ar úmido H ₂ O	0,54	0,79	0,70
BN-P-140		0,58	0,78	0,68
BT-M-140		0,76	0,83	0,80
BZ-M-140		0,59	0,91	0,82

FONTE: o autor.

Figura 37 – Condutividade elétrica vs. temperatura para as amostras sinterizadas em 1400°C, numa atmosfera úmida (H₂O).



FONTE: o autor.

As amostras dopadas possuíram também pequena variação na energia de ativação total, e a dopada com zircônio apresentou melhor condução. Uma vez que a E_A do grão desta (0,59 eV) foi menor que a apresentada pela dopada com titânio (0,76 eV), o efeito da redução no tamanho da célula unitária pode ter se repetido. Porém, como o refino de grão ocorreu em maior intensidade para a dopagem com zircônio (nesta temperatura de sinterização), houve um aumento da energia necessária para condução nesta região.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho levaram as seguintes conclusões:

- A moagem com adição de PVB foi uma etapa necessária durante o processamento das amostras. A redução no tamanho da partícula, junto ao auxílio na conformação provido pelo PVB foram fundamentais no aumento da densificação das amostras. Foi possível se obter baixas porosidades aparentes, até quando comparado aos valores disponíveis pela literatura.
- A variação na temperatura de sinterização não promoveu mudanças significativas na estrutura; porém, acabou influenciando nas propriedades elétricas de cada composição.
- A utilização de um método alternativo ao convencional foi eficiente na obtenção da fase BNO; entretanto, o óxido de nióbio utilizado, por ser insolúvel em água e etilenoglicol, promoveu a formação de duas outras fases fora da estequiometria. Contudo, a elevação de temperatura promovida durante a sinterização foi suficiente para permitir a difusão atômica e o desaparecimento das demais fases. Nota-se que, nas amostras sinterizadas em 1450°C, obteve-se uma célula unitária maior para a amostra obtida pelo método Pechini, que acabou resultando em uma maior condutividade desta amostra.
- A dopagem com titânio ou zircônio promoveu um refino de grão considerável em todas as amostras. Além disso, obteve-se sucesso na inserção dos dopantes como solução sólida na estrutura; isto pode ser presenciado pela alteração nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária. O efeito esperado de aumento na condutividade não foi atingido.
- Para as amostras sinterizadas em 1450°C foi possível notar uma pequena diferença na condutividade quando as amostras eram submetidas a atmosferas diferentes; este valor foi maior em atmosfera úmida (H₂O) que em água pesada (D₂O). Este é um dos indícios que pode sugerir a presença de defeitos protônicos na estrutura.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através dos resultados e conclusões obtidos neste trabalho, a fim de esclarecer alguns pontos e complementar este estudo, sugere-se como próximos trabalhos:

- Promover a dopagem com maiores teores de titânio e/ou zircônio, até atingir a máxima solubilidade destes átomos nesta estrutura, e avaliar a influência destes na estrutura e propriedades elétricas.
- Utilizar cloreto de nióbio como precursor, ou aplicar outro método ao óxido de nióbio, a fim de obter a fase BNO pelo método Pechini, e avaliar suas características.
- Avaliar o comportamento elétrico das fases pura e dopadas em atmosfera seca, para condições semelhantes de processamento, a fim de obter uma confirmação da presença de defeitos protônicos.
- Como este composto apresenta uma alta constante dielétrica, submeter as amostras à sinterização por micro-ondas, e comparar as características estruturais e propriedades elétricas obtidas na sinterização convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R.** *Introduction to Ceramics*. Massachusetts, USA : A Wiley-Interscience Publication, 1960. pp. 847-964. Vol. 2.
2. **RICHERSON, D.W.** STRUCTURES AND PROPERTIES. *Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design*. Boca Raton, FL, USA : CRC Press, 2005.
3. **CHIANG, Y. M., BIRNIE, D. and KINGERY, W. D.** *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*. Massachusetts - USA : John Wiley & Sons, 1997. pp. 38-42. Vol. 1.
4. **IWAHARA, H., et al.** Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics*. 1981, Vols. 3-4, pp. 359-363.
5. **KREUER, K.D.** Proton-Conducting Oxides. *Annual Review of Materials Research*. 2003, Vol. 33, pp. 333-359.
6. **MEDVEDEV, D., et al.** BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*. 2014, Vol. 60, pp. 72-129.
7. **IWAHARA, H.** Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics*. 1996, Vols. 86-88, pp. 9-15.
8. **O'HAYRE, R., et al.** *Fuel Cell Fundamentals*. s.l. : JOHN WILEY & SONS INC, 2009. pp. 3-23, 287-331. Vol. 2^a Ed.
9. **NORBY, T.** Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*. 1999, Vol. 125, pp. 1-11.
10. **DE SOUZA, E.C.C. and MUCCILLO, R.** Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. *Materials Research*. 2010, Vol. 3, 13, pp. 385-394.
11. **MACDONALD, J.R.** Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*. 20, 1992, pp. 289-305.
12. **BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J.R.** *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2^a. Hoboken, NJ, USA : A John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN: 978-0-471-71622-8.
13. **HUANG, Q.A., et al.** A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta*. 52, 2007, pp. 8144-8164.
14. **GENTIL, V.** Velocidade de Corrosão, Polarização e Passivação. *Corrosão*. 6^a edição. Rio de Janeiro : LTC, 2011, pp. 112-124.
15. **YIN, Q., ZHU, B. and ZENG, H.** Fabrication Processes for Functional Ceramics. *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. Pequim : Metallurgical Industry Press, 2009, 5, pp. 314-321.
16. **MITCHELL, B.S.** Processing of Ceramics and Glasses. *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. New Jersey : JOHN WILEY & SONS, 7, pp. 725-731.
17. **BARSOUM, M.W.** Sintering and Grain Growth. *Fundamentals of Ceramics*. Bristol : Institute of Physics Publishing, 2003, 10, pp. 304-325.

18. **MAHATO, N., et al.** Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*. 72, 2015, pp. 141-337.
19. **AMADO, R.S., et al.** PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO: MATERIAIS, COMPONENTES E CONFIGURAÇÕES. *Química Nova*. 30, 2007, Vol. 1, pp. 189-197.
20. **VAN TENDELOO, G., et al.** Structural Considerations and High Resolution Electron Microscopy Observations on $\text{LaTi}_{1-n}\text{Sr}_n\text{O}_{3-n}$ ($n \geq 4\delta$). *Journal of Solid State Chemistry*. 1994, Vol. 108, 2, pp. 314-335.
21. **BONTCHEV, R., WEILL, F. and DARRIET, J.** New 5H hexagonal perovskite-like oxides (the series $\text{ALa}_4\text{Ti}_3\text{RuO}_{15}$, where A = Ca, Sr, Ba). *Materials Research Bulletin*. 1992, Vol. 27, 8, pp. 931-938.
22. **DAVIES, P.K., et al.** Crystal chemistry of complex perovskites - New cation-ordered dielectric oxides. *Annual Review of Materials Research*. 2008, Vol. 38, pp. 369-401.
23. **HOJAMBERDIEV, M., et al.** The contrasting effect of the Ta/Nb ratio in (111)-layered B-site deficient hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ crystals on visible-light-induced photocatalytic water oxidation activity of their oxynitride derivatives. *Dalton Transactions*. 2016, Vol. 45, pp. 12559–12568.
24. **ROTH, R.S. and WARING, J.L.** Phase Equilibrium Relations in the Binary System Barium Oxide Niobium Pentoxide. 1961, Vol. 65, 4, pp. 337-344.
25. **ROPP, R.C.** Group 5 (V, Nb and Ta) Alkaline Earth Compounds. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. 1^a Ed. s.l. : Oxford: Elsevier, 2013, Chapter 9, pp. 752-760.
26. **VANDERAH, T.A., et al.** Phase equilibria and crystal chemistry in the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, Vol. 346, pp. 116–128.
27. **WONG-NG, W., et al.** Phase Equilibria and Crystallography of Ceramic Oxides. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2001, Vol. 106, 6, pp. 1097-1134.
28. **PAGOLA, S., et al.** Infrared and Transport Properties of the Layered Perovskite Related Oxide $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ and its Oxygen Deficient Phases. *Physica C: Superconductivity*. 1994, Vol. 235, pp. 755-756.
29. **SRIVASTAVA, A. M., ACKERMAN, J. F. and BEERS, W. W.** On the Luminescence of $\text{Ba}_5\text{M}_4\text{O}_{15}$ (M = Ta^{5+} , Nb^{5+}). *Journal of State Solid Chemistry*. 1997, Vol. 134, pp. 187-191.
30. **ZHAO, H., et al.** A rapid chemical route to niobates: hydrothermal synthesis and transport properties of ultrafine $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. *Journal of Materials Chemistry*. 2000, Vol. 10, pp. 965-968.
31. **KUMAR, C.A. and PAMU, D.** Dielectric, optical and electric studies on nanocrystalline $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2015, Vol. 340, pp. 56-63.
32. **GALASSO, F. and KATZ, L.** Preparation and Structure of $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ and Related Compounds. *Acta Crystallographica*. 1961, Vol. 14, pp. 647-650.

33. **DE PAOLI, J. M., ALONSO, J. A. and CARBONIO, R. E.** Synthesis and structure refinement of layered perovskites $\text{Ba}_{5-x}\text{La}_x\text{Nb}_4\text{-xTi}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0, 1, 2, 3$ and 4) solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006, Vol. 67, pp. 1558–1566.
34. **DE PAOLI, J. M., CARBONIO, R. E. and SANCHEZ, R. D.** Oxygen vacancy doping effect on the electrical and magnetic behavior of $\text{Ba}_{5-x}\text{La}_x\text{Nb}_4\text{-xTi}_x\text{O}_{15}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, Vol. 68, 2, pp. 124-130.
35. **PAGOLA, S., et al.** Crystal structure refinement of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15-x}$ by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. *Materials Science Forum*. 228-231, 1996, pp. 819-824.
36. **LEE, C.T., et al.** Structure and microwave dielectric property relations in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ system. *Journal of the European Ceramic Society*. 27, 2007, pp. 2273–2280.
37. **COLLA, E., REANEY, I. and SETTER, N.** Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity. *Journal of Applied Physics*. 1993, Vol. 74, 5, pp. 3414-3425.
38. **KUANG, X.J., et al.** Crystal structure, microwave dielectric properties and AC conductivity of B-cation deficient hexagonal perovskites $\text{La}_5\text{M}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{15}$ ($x=0.5, 1$; $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ga}, \text{Al}$). *Journal of Materials Chemistry*. 2006, Vol. 16, 11, pp. 1038-1045.
39. **CHOI, J. W., YOON, K. H. and VAN DOVER, R. B.** Effect of the Octahedral Bond Valence on Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2 - x\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_2$ Ceramics. *Communications of the American Ceramic Society*. 2006, Vol. 89, 3, pp. 1083-1086.
40. **ZHAO, F., et al.** Effects of octahedral thickness variance on the temperature coefficient of resonant frequency of the B-site deficient hexagonal perovskites. *Applied Physics Letters*. 2007, Vol. 90, p. 142908.
41. **JO, Y.H., et al.** Improvement of temperature coefficient of frequency in Ba-deficient $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ microwave dielectrics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2007, Vol. 115, 1348, pp. 978-981.
42. **NAKANO, H., YANO, T. and SUYAMA, Y.** Microstructural Evolution During Crystallization of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ from Ba-Nb Ethoxide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2005, Vol. 113, 1313, pp. 59-63.
43. **HSIAO, Y., et al.** Low-temperature preparation of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ceramics through a sol-gel process. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, Vol. 90, 7, pp. 2287-2290.
44. **ZHUANG, H., et al.** Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ – BaWO_4 composite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, Vol. 472, pp. 411-415.
45. **CHINELATTO, A.L., et al.** Synthesis of a 12R-type hexagonal perovskite solid solution $\text{Sr}_3\text{NdNb}_3\text{-xTi}_x\text{O}_{12-\delta}$ and the influence of acceptor doping on electrical properties. *Dalton Transactions*. 2015, Vol. 44, pp. 7643-7653.
46. **PECHINI, M.P.** Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US3330697 A Estados Unidos da América, Agosto 26, 1967. Concessão.

47. **ZHENG, H. et al.** Structure and microwave dielectric properties of BaLa₄Ti₄O₁₅. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006, Vol. 18, 06, pp. 7051-7062.
48. **LIU, Y. C., LIU, C. Y. and FUNG, K. Z.** Synthesis and properties of Ba₂La₃Ti₃NbO₁₅ ceramics by a reaction-sintering process. *Ceramics International*. 2008, Vol. 34, pp. 2079-2083.
49. **GAO, P., et al.** Effects of BaNb₂O₆ addition on microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 24, 2013, pp. 3958–3962.
50. **KIM, D.W. and HONG, K.S.** Materials Design with Enhanced Temperature Stability of Resonant Frequency for High Frequency Application. *Solid State Phenomena*. 124-126, 2007, pp. 173-176.
51. **KIM, D.W., et al.** Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of Ba₅Nb₄O₁₅–BaNb₂O₆ mixtures for LTCC applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 23, 2003, pp. 2597-2601.
52. **TABACARU, C., et al.** Protonic and electronic defects in the 12R-type hexagonal perovskite Sr₃LaNb₃O₁₂. *Solid State Ionics*. 253, 2013, pp. 239-246.
53. **KUMAR, C.A. and PAMU, D.** Dielectric, optical and electric studies on nanocrystalline Ba₅Nb₄O₁₅ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 340, 2015, pp. 56-63.

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

LUIZ FERNANDO KULTZ UNTI

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PEROVISQUITAS
HEXAGONAIS DE $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ DOPADAS COM TITÂNIO E ZIRCÔNIO

PONTA GROSSA

2017