

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA
NANO E MICROCRISTALINOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL**

Camila Maria Lapa

São Carlos

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA
NANO E MICROCRISTALINOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL**

Camila Maria Lapa

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de DOUTORA
EM CIÊNCIA ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr^a Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza.

Agência Financiadora: CAPES/ CNPq

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L299ce	<p>Lapa, Camila Maria. Caracterização elétrica de eletrólitos baseados em céria nano e microcristalinos para pilhas a combustível / Camila Maria Lapa. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 232 f.</p> <p>Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.</p> <p>1. Cerâmica eletrônica. 2. Célula a combustível (CAC). 3. Nanotecnologia. 4. Pó de cerâmica - síntese. 5. Sinterização I. Título.</p> <p>CDD: 666 (20^a)</p>
--------	--

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Dorotéia, força e doçura. Ela merece.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Mecânica pela UFPE (2004)

Engenheira Química pela UFPE (2002)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CAMILA MARIA LAPA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS EM 16 DE SETEMBRO DE 2008

BANCA EXAMINADORA:

PROF^a DR^a DULCINA M. PINATTI FERREIRA DE SOUZA
PPG-CEM/ UFSCAR

PROF. DR. FERNANDO MANUEL BICO MARQUES
DeCV/ UNIVERSIDADE DE AVEIRO

PROF. DR. JEAN CLAUDE M'PEKO
IFSC/ USP

PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM/ UFSCAR

PROF^a DR^a ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES
PPG-CEM/ UFSCAR

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu Grande Orientador, que me deu as habilidades para desenvolver este trabalho e me permitiu alcançar esta vitória.

À minha querida mãe, Maria Dorotéia. A sua sabedoria da Simplicidade é minha inspiração para a vida. Sempre será meu colo, meu porto seguro.

À minha família: minhas irmãs Raissa e Priscila, minha avó Maria José (*in memorian*), minha sobrinha Gabriela, que é minha mais fiel torcida. É difícil estar fisicamente longe de vocês, mas o amor que nos une é a minha maior força.

A André Tachard, meu amor, não só por me ajudar e participar na realização de sonhos, mas por me inspirar e compartilhar muitos outros.

À minha querida orientadora Dulcina, pelos incentivos, pela dedicação, por toda a gentileza, por compartilhar seu conhecimento.

Ao prof. Fernando Marques, pela gentil atenção, pela disponibilidade e simpatia com que me recebeu na UA, pelas preciosas sugestões e discussões, por toda a sua colaboração neste trabalho.

Ao PPG-CEM.

À CAPES e ao CNPq, pela bolsa de doutorado e pela bolsa de estágio no exterior.

Ao Dr. Filipe Figueiredo, da UA, pela ativa colaboração em minha estadia em Aveiro e sugestões e discussões.

Ao Dr. Bin Zhu (KTH, Suécia) e ao Dr. Li Song (Dalian Maritime University, China) por autorizarem a publicação dos resultados de caracterização dos nanocompósitos.

À turma do LAPCEC: Thiago, Guilherme, Glauber, Camila, Lúcia, Ariane, Raphael, Fábio, Wilben, Charles, Bruna, pelo apoio, pelo excelente convívio, pela amizade... Foi muito bom trabalhar com vocês. Lembrarei com carinho deste "Turbo Group".

Aos colegas do DEMA e de São Carlos, Pollyane, Branca, Careca, Vivi, Thiana, Daniel, Mateus, Cláudia, Cleide, Luíza, Marina, Mily (que já virou irmã). Com vocês ficou menos dura a distância de casa.

Aos colegas de laboratório em Aveiro (Eddy, Priscila, Vlad, Daria, Sasha, Aleksey, Andrei, Dimitri, José Manuel, Eugeniy, Dr. Kharton) pela ajuda e pelo respeito. Aprendi muito com as diferenças de cultura.

Aos técnicos e funcionários do DEMA (em especial Walter, Binotto, Helena, Jônatas, Diego) e do DeCV, na UA (em especial Marta, prof. Augusto Lopes, D. Maria, Sofia, D. Luisa, Otávio, Jacinto, Dr^a Conceição) pela importante colaboração.

Ao prof. Dr. Edson Leite e ao Bruno, do LIEC, pela preciosa ajuda na preparação das amostras de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao amigo Emmanuel Lima, pelo apoio inestimável. Serei eternamente grata.

Aos meus tios Fred e Graça e toda sua turma pelo carinho com que me receberam em São Paulo e pelo apoio ao longo desses anos.

A tia Teresa, que sempre se faz presente, pela torcida.

A meus irmãos Bruno e Henrique: apesar da pouca convivência, somos uma “equipe”, onde prevalecem admiração, respeito e carinho.

A meus amigos e pessoas especiais (Ivan e Angélica Tachard & família, prof. Dr. Yogendra Yadava, prof^a Dr^a. Yêda Medeiros, prof. Dr. Mahmut Mat, Andrezza, Patrícia, Cíntia, Kelly, Clarisse, Karina, Jacira, Fábio, Marcos Couto & família, Sandra, Luciano, Ayane & Mateus). Cada um de vocês tem um lugar especial no meu coração. Obrigada por tudo!

Um sincero agradecimento a todos aqueles que, embora não aqui nomeados, colaboraram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho, nesta etapa da minha vida.

RESUMO

As pilhas a combustível são apontadas como uma das mais promissoras formas de geração de energia elétrica para um futuro próximo. A viabilidade econômica das pilhas está diretamente condicionada à redução da sua temperatura de operação e esta está relacionada às propriedades do eletrólito. Com o objetivo de melhorar a condutividade elétrica do contorno de grão de eletrólitos cerâmicos baseados em céria, no presente trabalho pós cerâmicos nanométricos das composições $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, obtidos por síntese química, foram sinterizados pelo processo em duas etapas para obtenção de corpos densos com tamanho de grão na faixa submicrométrica. A condutividade do grão e do contorno de grão mostraram não só dependência do tamanho de grão, mas também relação com o caminho de sinterização. A formação de fases secundárias indica que a melhoria na condutividade do contorno de grão observada está relacionada com a formação de microdomínios na estrutura. O uso de Ga_2O_3 como aditivo de sinterização não se mostrou efetivo na densificação de $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e se mostrou prejudicial à condutividade do contorno de grão, embora tenha melhorado a condutividade do grão em relação às amostras não aditivadas. Uma forma alternativa de melhorar a condutividade de eletrólitos baseados em céria é a formação de compósito céria dopada nanométrica – carbonato amorfo. Os compósitos foram caracterizados micro e estruturalmente e foram montados conjuntos com os componentes em diferentes configurações para avaliação do efeito de interface entre as fases. A caracterização elétrica dos componentes em separado e dos conjuntos montados não indica existência de efeito interfacial.

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF NANO AND MICROCRYSTALLINE CERIA BASED ELECTROLYTE FOR FUEL CELLS

ABSTRACT

Fuel cells are considered the most promising way for generating electrical energy in a near future. The economic fuel cells viability is directly related to the reduction of its operating temperature which is related to the properties of the electrolyte. In this work ceramic nanopowders of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ e $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ obtained by chemical synthesis were sintered through two-step sintering to obtain dense bodies with submicrometric grain size, in order to improve the grain boundary electrical conductivity of ceria-based electrolytes. Grain and grain boundary conductivities are dependent on grain size besides sintering schedule. The formation of secondary phases indicates that the improvement in grain boundary conductivity is related to the microdomains dynamics in microstructure. Ga_2O_3 addition was not effective in the densification of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ e $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics and it was deleterious to grain boundary conductivity, although it improved grain conductivity comparing to Ga_2O_3 – free samples. An alternative to improve the electrical conductivity of ceria-based electrolytes is the formation of nanometric doped ceria – amorphous carbonate composites. The composites were characterized and the components were set in different arrangements to evaluate the existence of interfacial effect between the phases. The electrical characterization of these sets does not indicate the existence of this interfacial effect.

PUBLICAÇÕES

- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F. Synthesis and Sintering of CeO₂ – 10% mol Y₂O₃ Nanopowders. In: IV Encontro da SPBMat – Brazilian MRS Meeting 2005. Trabalho completo. **Anais (Mídia Eletrônica)**. Recife – PE. Outubro, 2005
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F. Yttria and gadolinia doped ceria nanopowders for fuel cell electrolytes. In: MICROMAT 2006 – X Congresso Brasileiro de Microscopia dos Materiais. Resumo Extendido. **Anais (Mídia Eletrônica)**, Florianópolis – SC. Outubro, 2006.
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F. Nanostructured CeO₂ solid solutions for SOFC electrolytes. In: V Encontro da SPBMat – Brazilian MRS Meeting 2006. Resumo Extendido. **Anais (Mídia Eletrônica)**, Florianópolis – SC. Outubro, 2006.
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F. Síntese de nanopós de CeO₂ – 10%mol Y₂O₃ para eletrólito de células a combustível de óxido sólido. In: 4º Seminário da Rede Pacos. Resumo. **Livro de Resumos**. Piracicaba – SP, 2007.
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F. Synthesis of Gd/Y doped ceria nanopowder and ceramic processing and characterization for electrolytes. In: Electroceramica - VIII National Meeting. Resumo. **Proceedings**. Aveiro, Portugal, 2007.
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F., MARQUES, F. M. B. Microstructural and electrical characteristics of Gd / Y Doped ceria prepared from nanopowder. In: XI Euro Conference on Science and Technology of Ionics. Resumo. **Proceedings**. Batz – sur – Mer, França, 2007.
- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B. Electrical and microstructural characterization of two-step sintered ceria-

based electrolytes. In: I Simposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas. Trabalho Completo. **Actas (Mídia Eletrônica)** Bilbao, Espanha. Julho, 2008.

- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B. Electrical and microstructural characterization of two-step sintered ceria-based electrolytes. Journal of Power Sources. **Aceito para publicação.**

- LAPA. C. M., FIGUEIREDO, F. M. L., DE SOUZA, D. P. F., SONG, L., ZHU, B., MARQUES, F. M. B. Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria. Apresentado em: HyForum 2008 – International Hydrogen Forum. Changsha, China. Agosto, 2008.

- LAPA. C. M., DE SOUZA, D. P. F., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B. Two-step sintering of ceria-based electrolytes. Apresentado em: HyForum 2008 – International Hydrogen Forum. Changsha, China. Agosto, 2008.

- LAPA. C. M., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B., DE SOUZA, D. P. F., Two-step sintering and electrical characterization of Y- and Gd-doped ceria. Apresentado em: Electroceramics XI. Manchester, Reino Unido. Setembro, 2008.

- LAPA. C. M., FIGUEIREDO, F. M. L., DE SOUZA, D. P. F. MARQUES, F. M. B. Effects of Ga₂O₃-additions on the sintering behavior and electrical properties of Y/Gd-doped ceria. Apresentado em: Electroceramics XI. Manchester, Reino Unido. Setembro, 2008.

- LAPA. C. M., FIGUEIREDO, F. M. L., MARQUES, F. M. B., DE SOUZA, D. P. F. Sintering and electrical characterization of ceria-based electrolytes. In: VII Encontro da SBPMAT – 7th Brazilian MRS Meeting. Resumo. **Anais (Mídia Eletrônica)** Guarujá – SP, 2008.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1	Pilhas a Combustível.....	5
2.2	Componentes de Pilhas a combustível de Óxido Sólido	7
2.3	Eletrólitos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	9
2.4	Materiais para Eletrólitos de PACOS para Operação em Baixas Temperaturas	11
2.5	Fatores Microestruturais que Influenciam as Propriedades Elétricas de Óxidos Condutores Iônicos.....	16
2.6	Melhoria das Propriedades dos Eletrólitos Baseados em CeO ₂ .	23
2.7	Eletrólitos baseados em CeO ₂ preparados a Partir de Pós Nanométricos	24
2.8	Obtenção de Pós Nanométricos de Soluções Sólidas de CeO ₂	29
2.9	Aspectos Relevantes para Solução dos Principais Problemas de Síntese e Sinterização.....	32
2.10	Uso de aditivo de sinterização: co - dopagem	35
2.11	Novos materiais para PACOS para operação em baixas temperaturas: compósitos céria dopada – carbonato.....	40
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1	Síntese dos pós cerâmicos.....	49
3.2	Caracterização do precursor e dos pós calcinados	53
3.3	Conformação dos corpos de prova.....	54
3.4	Sinterização dos corpos de prova.....	54
3.5	Caracterização dos corpos de prova sinterizados	55
3.5.1.	Medida de densidade	56
3.5.2.	Difratometria de Raios X	56
3.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
3.5.4.	Medida de Tamanho de Grão	56
3.5.5	Espectroscopia de Impedância.....	58
3.6	Estudo do comportamento do sistema com aditivo de sinterização	59

3.7	Nanocompósitos	60
3.7.1.	Preparação dos compósitos.....	60
3.7.2	Caracterização dos nanocompósitos	61
3.7.3	Estudo do efeito de interface	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	Síntese dos pós cerâmicos	65
4.2	Corpos sinterizados	71
4.3	Caracterização Estrutural.....	77
4.4	Caracterização Microestrutural	85
4.5	Caracterização Elétrica	107
4.5.1.	Apresentação dos espectros obtidos neste trabalho	108
4.5.2	Análise dos Espectros.....	114
4.5.3	Cálculo da condutividade Elétrica	118
4.6	Caracterização das amostras aditivadas com Ga ₂ O ₃	153
4.7	Nanocompósitos	172
4.7.1	Caracterização Estrutural.....	172
4.7.2	Caracterização Microestrutural	174
4.7.3	Caracterização Elétrica	181
4.7.4	Estudo do efeito de interface	186
5	CONCLUSÕES	195
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	199
7	REFERÊNCIAS.....	201
	APÊNDICE A.....	212
	APÊNDICE B.....	226

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Denominação das composições estudadas de céria dopada .	49
Tabela 3.2 Pesos moleculares dos compostos usados na síntese dos sistemas cerâmicos estudados	51
Tabela 3.3 Denominação das composições estudadas de céria dopada com adição de Ga_2O_3	59
Tabela 3.4 Denominação das composições estudadas dos compósitos céria dopada - carbonato	61
Tabela 4.1 Parâmetros determinados a partir dos DRX dos precursores calcinados dos sistemas estudados.....	69
Tabela 4.2 Área superficial do gel seco e do precursor calcinado	69
Tabela 4.3 Denominação das amostras sinterizadas	72
Tabela 4.4 Densidade a verde das pastilhas conformadas.....	72
Tabela 4.5 Densidade geométrica e densificação dos corpos sinterizados (CY)	72
Tabela 4.6 Densidade geométrica e densificação dos corpos sinterizados (CGd)	73
Tabela 4.7 Parâmetros obtidos dos espectros de DRX de CY (posição, 2θ , e largura a meia altura, LMA, dos picos).....	83
Tabela 4.8 Parâmetros obtidos dos espectros de DRX de CGd (posição, 2θ , e largura a meia altura, LMA, dos picos).....	84
Tabela 4.9 Tamanho de grão de CY em função do programa de sinterização.....	101
Tabela 4.10 Tamanho de grão de CGd em função do programa de sinterização.....	102
Tabela 4.11 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para CY para baixas temperaturas de medida, em função do perfil de sinterização	115
Tabela 4.12 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para CGd para baixas temperaturas de medida, em função do perfil de sinterização	115
Tabela 4.13 Resumo das condutividades de grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) 300 °C da composição CY	119

Tabela 4.14 Condutividades elétricas do grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) a 300 °C da composição CGd	124
Tabela 4.15. Energia de ativação para a condutividade do grão e contorno de grão da composição CY	128
Tabela 4.16. Energia de ativação para a condutividade do grão e contorno de grão da composição CGd	128
Tabela 4.17 Comparação entre a literatura e este trabalho para a composição CY (quando não indicado o contrário, σ e E_a referem –se à condutividade e enrgia de ativação total	134
Tabela 4.18 Comparação entre a literatura e este trabalho para a composição CGd (quando não indicado o contrário, σ e E_a referem –se a valores totais)	135
Tabela 4.19 Resumo geral da caracterização das amostras sinterizadas de CY (temperatura de medida, quando pertinente: 300 °C) (S = sim, N = não)	139
Tabela 4.20 Resumo geral da caracterização das amostras sinterizadas de CGd (temperatura de medida, quando pertinente: 300 °C)	140
Tabela 4.21 Espessura do contorno de grão (δ_{CG}) dos sistemas CY e CGd em função do tamanho de grão (d_G , diâmetro médio).....	149
Tabela 4.22 Denominação das amostras aditivadas com Ga_2O_3	153
Tabela 4.23 Densidade geométrica a verde e após sinterização e percentual de densificação das amostras aditivadas com Ga_2O_3	154
Tabela 4.24 Descrição dos picos de DRX de CY + Ga, comparadas a amostras de CY	156
Tabela 4.25 Descrição dos picos de DRX de CGd + Ga, comparadas a amostras de CGd	157
Tabela 4.26 Parâmetros de rede (a) das composições CY e CGd com adigção de Ga_2O_3	157
Tabela 4.27 Tamanho de grão de CY + Ga e CGd + Ga em função do perfil de sinterização	162
Tabela 4.28 Energia de ativação de condutividade de CY + Ga e CGd + Ga	171
Tabela 4.29 Energia de ativação de condutividade dos compósitos	185

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema geral de uma pilha a combustível	5
Figura 2.2 Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos [18].....	16
Figura 2.3 Mecanismo especulado para a formação de microdomínios na céria dopada. Características microestruturais da amostra sinterizada a (a) 1000 °C (ou menos), (b) de 1000 a 1400 °C, (c) 1450 °C ou mais. (As micrografias apresentadas são exemplos das obtidas no trabalho do qual a figura foi extraída) [30].....	21
Figura 2.4 Diagrama esquemático da microestrutura em escala atômica e sua dependência com a temperatura de sinterização para a céria dopada [30]	21
Figura 2.5 Condutividade elétrica de diversos compósitos baseados em ceria (SCC), comparada às da céria dopada com gadolínio (GDC) e zircônia estabilizada com ítria (YSZ). [80, 81]	42
Figura 2.6 Dependência da condutividade (medida ao ar) com a temperatura de ceria dopada com samário (SDC), compósitos samária – carbonato (Sm_2O_3 – carbonate) e céria dopada com samário–carbonato (SDC–carbonate) [84].....	43
Figura 2.7 Condutividade do compósito SDC–carbonato em função da fração volumétrica de carbonato. [84].....	44
Figura 2.8 Gráficos de Arrhenius do compósito SDC – carbonato (62 % mol Li_2CO_3 – 38% mol K_2CO_3) [94].....	44
Figura 2.9 Dependência da condutividade com a temperatura do compósito SDC – carbonato contendo de 30 a 60% de carbonato. [84].....	45
Figura 2.10 Curva de Arrhenius da composição $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCY20) + 20 % massa Li_2CO_3 – Na_2CO_3 (2:1), mostrando a descontinuidade na energia de ativação (valores apresentados) [87]	46
Figura 2.11 Duas fases percolativas interpenetradas entre a céria, condutora de íons oxigênio, e o sal, condutor protônico [80].....	47
Figura 3.1 Perfil de sinterização das amostras CY e CGd	55
Figura 3.2 Exemplo de emprego da técnica de medida de tamanho de grão..	57

Figura 3.3 Exemplo de leitura da imagem feita pelo programa de medida de tamanho de grão	58
Figura 3.4 Montagem do “sanduíche” 10CGd – carbonato misto para medida de espectroscopia de impedância (a) no sentido axial do cilindro (arranjo em série); (b) no sentido longitudinal (arranjo em paralelo), com arestas retificadas	63
Figura 4.1 Micrografias da espuma formada durante secagem do gel (a), (b): espuma de fácil desaglomeração; (c), (d): espuma ressecada, inadequada à desaglomeração.....	65
Figura 4.2 Difrátogramas de raios X dos géis secos (precursores).....	66
Figura 4.3 Análise termo – gravimétrica (ATG) dos precursores.....	67
Figura 4.4 Difrátogramas de raios X dos precursores calcinados	68
Figura 4.5 Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (a) CY, campo claro; (b) CY, campo escuro; (c) CGd, campo claro; (d) CGd, campo escuro.....	71
Figura 4.6 Densificação (%) dos corpos sinterizados de CY e CGd em função do programa de sinterização. As linhas pontilhadas mostram a tendência das respectivas curvas	75
Figura 4.7 Densidade (g/cm^3) dos corpos sinterizados de CY e CGd em função do tempo de patamar para diferentes temperaturas de pico usadas	76
Figura 4.8 DRX de CY com pico de sinterização a 1250 °C.....	78
Figura 4.9 DRX de CY com pico de sinterização a 1300 °C.....	78
Figura 4.10 DRX de CY com pico de sinterização a 1400 °C.....	79
Figura 4.11 DRX de CY com pico de sinterização a 1450 °C.....	79
Figura 4.12 DRX de CY sinterizada a 1500 °C por 2 h.....	80
Figura 4.13 DRX de CGd com pico de sinterização a 1250 °C	80
Figura 4.14 DRX de CGd com pico de sinterização a 1300 °C	81
Figura 4.15 DRX de CGd com pico de sinterização a 1400 °C	81
Figura 4.16 DRX de CGd com pico de sinterização a 1450 °C	82
Figura 4.17 DRX de CGd sinterizada a 1500 °C por 2 h	82

Figura 4.18 Micrografia de superfície polida e termicamente atacada da composição CY sinterizada a 1500 °C por 2 h (a) Elétrons secundários (ES); (b) elétrons retroespalhados (ERE)	86
Figura 4.19 Micrografia de superfície polida e termicamente atacada da composição CGd sinterizada a 1500 °C por 2 h (a); (b) ES; (c) ERE	86
Figura 4.20 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1250 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	88
Figura 4.21 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1300 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	89
Figura 4.22 Micrografias de superfície polida de e termicamente atacada CY sinterizada com pico a 1400 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	90
Figura 4.23 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1450 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	91
Figura 4.24 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1250 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	92
Figura 4.25 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1300 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	93
Figura 4.26 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1400 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	94
Figura 4.27 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1450 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses	95
Figura 4.28 Detalhamento de CY 1250/1150 10h (referencia a Figura 4.20) (a) Elétrons secundários (ES); (b) Elétrons retro - espalhados (ERE). O círculo vermelho em (a) mostra um pequeno cristal, forma poligonal.	96

Figura 4.29 Detalhamento de CY 1300/1150 0h (referencia a Figura 4.21) (a) ES; (b) ERE.....	97
Figura 4.30 Detalhamento de CY 1300/1150 5h (referencia a Figura 4.21) (a) ES; (b) ERE.....	97
Figura 4.31 Detalhamento de CY 1400/1150 20 h (referencia a Figura 4.22) (a) ES; (b) ERE.....	97
Figura 4.32 Detalhamento de CGd 1250/1150 10 h (referencia a Figura 4.24) (a) ES; (b) ERE. As setas vermelhas em (a) mostram alguns pequenos cristais	98
Figura 4.33 Detalhamento de CGd 1450/1150 20 h (referencia a Figura 4.27) (a) ES; (b) ERE	98
Figura 4.34 Exemplos de espectros de EDX de amostras de CY e CGd	99
Figura 4.35 Tamanho de grão de CY e CGd em função do programa de sinterização	103
Figura 4.36 Comparação de tamanho de grão de CY e CGd em função da condição de sinterização	106
Figura 4.37 Esquema de um espectro de impedância idealizado e o circuito equivalente associado (R_G = resistência do interior do grão, R_{CG} = resistência do contorno de grão, R_{EI} = resistência da interface amostra-eletrodo, C_G = capacitância do interior do grão, C_{CG} = capacitância do contorno de grão, C_{EI} = capacitância da dupla camada) [5]	107
Figura 4.38 Circuito equivalente para ajuste dos espectros de impedância (extraído do software ZView ®).....	108
Figura 4.39 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1250 °C	109
Figura 4.40 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1300 °C.....	110
Figura 4.41 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1400 °C.....	111
Figura 4.42 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1450 °C.....	112
Figura 4.43 Espectros de impedância de CY e CGd sinterizadas a 1500 °C por 2 h	113
Figura 4.44 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para (a) CY e (b) CGd em função do tamanho de grão	116

Figura 4.45 Condutividade do grão e do contorno de grão da composição CY a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas pela temperatura de pico)	121
Figura 4.46 Condutividade do grão e do contorno de grão de CY a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas por tempo de patamar a 1150 °C)	123
Figura 4.47 Condutividade do grão e do contorno de grão de CGd a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas pela temperatura de pico)	125
Figura 4.48 Condutividade do grão e do contorno de grão de CGd a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas por tempo de patamar a 1150 °C)	127
Figura 4.49 Energia de ativação de condutividade de grão e contorno de grão da composição CY em função do tempo de patamar a 1150 °C e da temperatura de pico	130
Figura 4.50 Energia de ativação de condutividade de grão e contorno de grão da composição CGd em função do tempo de patamar a 1150 °C e da temperatura de pico	131
Figura 4.51 Condutividade de grão e contorno de grão medida a 300 °C para as composições CY e CGd em função do tamanho de grão	132
Figura 4.52 Energia de ativação da condutividade de grão e contorno de grão das composições CY e CGd em função do tamanho de grão	133
Figura 4.53 Energia de ativação da condutividade total em função da densificação para as composições CY e CGd	143
Figura 4.54 Modelo de condução dos íons oxigênio em CGd [100].....	147
Figura 4.55 Circuito equivalente para determinação precisa de C_G e C_{CG} (extraído do software ZView ®).....	149
Figura 4.56 Espessura do contorno de grão e condutividade do contorno de grão medida a 300 °C em função do tamanho de grão para as composições CY e CGd.....	151
Figura 4.57 Comparação da densificação das amostras com e sem adição de Ga_2O_3 em função do perfil de sinterização	154
Figura 4.58 Difratoograma de raios X de CY+Ga	155

Figura 4.59 Difratoograma de raios X de CGd+Ga	156
Figura 4.60 Micrografias de superfície polida e termicamente atacadas de CY+Ga	158
Figura 4.61 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd+Ga	159
Figura 4.62 Detalhamento de CY+Ga 1300/1150 0h (a) Elétrons secundários (ES), (b) elétrons retroespalhados (ERE).....	160
Figura 4.63 Detalhamento de CY+Ga 1300/1150 10h.....	160
Figura 4.64 Detalhamento de CGd+Ga (a) 1250/1150 10h, (b) 1300/1150 0h	161
Figura 4.65 Detalhamento de CGd+Ga 1300/1150 10h	161
Figura 4.66 Comparação de tamanho de grão de amostras com e sem Ga ₂ O ₃ com pico de sinterização a 1250 °C	162
Figura 4.67 Comparação de tamanho de grão de amostras com e sem Ga ₂ O ₃ com pico de sinterização a 1300 °C	163
Figura 4.68 Espectros de impedância de CY+Ga obtidos a 300, 350 e 400 °C	165
Figura 4.69 Espectros de impedância de CGd+Ga obtidos a 300, 350 e 400 °C	166
Figura 4.70 Comparação entre os espectros de impedância de CY e CY + Ga obtidos a 300 °C.....	167
Figura 4.71 Comparação entre os espectros de impedância de CGd e CGd + Ga obtidos a 300 °C.....	169
Figura 4.72 Gráficos de Arrhenius da condutividade das composições CY+Ga e CGd+Ga	170
Figura 4.73 Difratoogramas de raios X dos nanocompósitos	173
Figura 4.74 Difratoograma de raios X da mistura de carbonatos	173
Figura 4.75 Microestrutura de CSm – 30LiNa (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada	176
Figura 4.76 Microestrutura de CSm – 40LiNa (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada	177

Figura 4.77 Microestrutura de CSm – 30Na (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada.....	178
Figura 4.78 Microestrutura de CSm – 40Na (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada.....	179
Figura 4.79 Mapeamento por EDX de CSm – 30LiNa	180
Figura 4.80 Espectros de Impedância dos compósitos em diferentes temperaturas de medida	182
Figura 4.81 Gráfico de Arrhenius da condutividade total dos compósitos comparado com a amstra CGd 1400/1150 0h	184
Figura 4.82 Espectros de impedância das pastilhas de carbonato resfriado lentamente (não “quenched”, nq) e resfriado rapidamente (“quenched”, q)	187
Figura 4.83 Espectros de impedância dos conjuntos (“sanduíches”) medidos axialmente (sand ax nq: conjunto montado com carbonato resfriado lentamente (“não quenched”); sand ax q: conjunto montado com carbonato resfriado rapidamente (“quenched”))	188
Figura 4.84. Espectros de impedância dos conjuntos (“sanduíches”) medidos longitudinalmente (sand lat nq: conjunto montado com carbonato resfriado lentamente (“não quenched”); sand lat q: conjunto montado com carbonato resfriado rapidamente (“quenched”))	189
Figura 4.85 Condutividade elétrica do sanduíche medido axialmente comparado à 10CGd, ao carbonato puro e ao compósito CSm-40LiNa .	190
Figura 4.86 Condutividade elétrica do sanduíche medido lateralmente comparado à 10CGd, ao carbonato puro e ao compósito CSm-40LiNa .	191

1 INTRODUÇÃO

Mediante os problemas de ordem ambiental e de recursos naturais que o mundo está enfrentando é iminente a necessidade de formas alternativas de geração de energia elétrica.

É indiscutível a potencial importância das pilhas a combustível, particularmente as de óxido sólido, como opção tecnológica: geração de energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes (gases e ruído, por exemplo), possibilidade de operação com diversos tipos de combustível, desde hidrogênio até hidrocarbonetos, dispensando os de origem fóssil, adequação para aplicações estacionárias ou móveis, confiabilidade e baixa probabilidade de falha, requisitos fundamentais, por exemplo, em hospitais e serviços essenciais.

A viabilidade de uso em larga escala, porém, ainda encontra dificuldades técnicas, cada uma das quais constitui um campo de pesquisa relativamente amplo e tem um caráter essencialmente interdisciplinar. A ciência e engenharia de materiais têm grande contribuição a oferecer, uma vez que o uso de novos e mais eficientes materiais é a peça-chave para se chegar a um dispositivo realmente eficaz e com custo acessível. Por novos materiais entendam-se, ainda, aqueles com propriedades melhoradas pelo processamento.

Uma das questões essenciais para o emprego das pilhas de eletrólito cerâmico é a redução da temperatura de operação que está diretamente vinculada ao eletrólito, seja por meio da redução de sua espessura, seja por meio do uso de um material com maior condutividade elétrica, sem deixar de obedecer a outros requisitos, como resistência mecânica. Dentre as possibilidades, os eletrólitos à base de CeO_2 têm sido extensamente apontados na literatura como a melhor alternativa.

Muitos estudos têm sido feitos com esse intuito. Entretanto, algumas dificuldades permanecem não solucionadas, sequer totalmente compreendidas. As principais são a dificuldade de sinterização e a baixa condutividade dos contornos de grão. O uso de pós nanométricos mostrou grandes melhorias em relação aos pós tradicionais no quesito sinterabilidade e, mesmo sob controvérsias, nas propriedades elétricas.

A discussão sobre como a estrutura diferenciada destes materiais afeta as propriedades elétricas dos mesmos mostra resultados díspares e permanece não só aberta como vigorosa.

Com o intuito de buscar melhoria na sinterização e na condutividade elétrica de eletrólitos baseados em céria, com foco nos contornos de grão, bem como contribuir na compreensão da correlação processamento – estrutura – propriedade, neste trabalho foram feitas três abordagens:

- A primeira constitui a síntese e estudo de sinterização de pós de dimensões nanométricas de soluções sólidas de $Y_2O_3 / Gd_2O_3 - CeO_2$. Para isto, usou-se um procedimento até então inédito para estes materiais: a sinterização em dois estágios. Assim, buscou-se a compreensão dos efeitos de todas as etapas de processamento nas propriedades finais do material, bem como a correlação entre as propriedades.
- A segunda abordagem considera o uso de um aditivo de sinterização e seu efeito nas propriedades elétricas dos eletrólitos anteriormente estudados. Foi avaliado um aditivo pouco mencionado para as composições estudadas neste trabalho e, cuja influência nas propriedades elétricas não foi ainda estudada (Ga_2O_3).
- A terceira abordagem é motivada pela novidade e pela incipiente compreensão dos mecanismos de condutividade de compósitos baseados em céria com um sal, particularmente carbonatos alcalinos. Esta etapa foi realizada em regime de cooperação internacional. Foi feita uma detalhada caracterização de compósitos preparados pelo grupo iniciador da idéia.

Este trabalho foi realizado dentro do Programa Nacional de Células a Combustível – PROCAC, do Ministério da Ciência e Tecnologia - criado pelo Governo Federal em 2004 – através da REDE PaCOS, que funciona em regime cooperativo e integrado, envolvendo diversos grupos de pesquisa em Universidades Federais e Estaduais e outras instituições de pesquisa de todo o país.

Uma parte deste trabalho foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, sob coordenação do professor Dr. Fernando M. B. Marques, como atividade do Programa de Estágio de Doutorado no Exterior (PDEE) da CAPES. Esta interação foi estendida ainda ao NANOCOFC, um projeto de colaboração entre a União Européia, China e Turquia do qual participam 13 instituições entre universidades, centros de pesquisa e empresas, com o objetivo de cooperação em rede, desenvolvimento de infra-estrutura e pesquisa ou estratégias de inovação, bem como troca de experiências, metodologias e fontes de pesquisa, focado no desenvolvimento e avanço de pesquisas em compósitos multifuncionais para pilhas a combustível avançadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Pilhas a Combustível

Pilhas a combustível têm atraído grande interesse em pesquisa devido ao grande potencial para geração de energia em aplicações estacionárias, portáteis e de transporte e à crescente necessidade de fontes de energia sustentáveis. A combinação de alta eficiência na conversão de energia química diretamente em energia elétrica com baixíssima emissão de poluentes (NO_x , SO_x , hidrocarbonetos, CO_2) são as principais vantagens do uso de pilhas a combustível [1 - 3].

Apesar de descoberta há 160 anos e das vantagens apresentadas, o alto custo da tecnologia da pilha a combustível é um entrave à sua viabilidade econômica. Somente nos últimos 20 anos foram feitos avanços nesse sentido graças ao desenvolvimento de materiais com características melhoradas e das técnicas de fabricação.

Em função do eletrólito, são vários os tipos de pilhas a combustível existentes, mas o princípio geral de funcionamento é semelhante, como mostra a Figura 2.1:

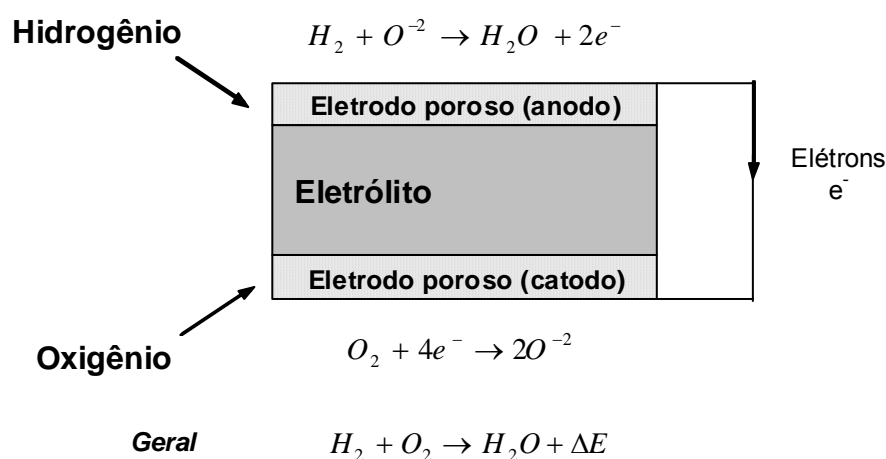


Figura 2.1 Esquema geral de uma pilha a combustível

Existem cinco tipos principais de pilhas a combustível: pilhas a combustível alcalinas (PACA), pilhas a combustível de ácido fosfórico

(PACAF), pilhas a combustível de membrana polimérica (PACMP), pilhas a combustível de carbonato fundido (PACCF) e as pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS). A principal diferença entre estes tipos é a temperatura de operação, que é um critério importante na definição do tipo mais adequado para uma dada aplicação. Destas, as mais promissoras em termos de aplicação em larga escala são a de membrana polimérica e a de óxido sólido [1].

É crescente o número de aplicações das pilhas a combustível. Além da baixa emissão gasosa, oferecem o benefício de baixo nível de ruído, alta eficiência, natureza modular que as tornam adequadas para geração localizada de energia sem necessidade de redes de distribuição, para uma geração de “alta qualidade”, ininterrupta, também em pequena escala e em condições remotas. Os avanços nas pesquisas ainda apontam para baixo custo de manutenção e alta confiabilidade. Em comparação a outras formas de geração de energia elétrica, as pilhas a combustível são menores, mais leves, têm maior densidade de potência e maior vida útil [1, 3].

As pilhas a combustível de óxido sólido (PACOS) usam como eletrólito um óxido cerâmico inorgânico e operam em elevadas temperaturas, tipicamente entre 750 e 1000 °C. Como combustível, usam uma mistura de hidrogênio e CO, formada por reforma interna de um hidrocarboneto combustível dentro da própria pilha e como oxidante, usam ar, com a produção de água e CO₂. A alta temperatura de operação das PACOS tem muitas implicações. Uma delas é a possibilidade de operação diretamente a partir de um combustível hidrocarboneto, dispensando o uso de um reformador de combustível externo, um dispositivo muito caro e complexo, como se faz necessário, por exemplo, à operação das pilhas a combustível de membrana polimérica. Também leva à produção de calor de “alta qualidade” como um subproduto da geração de energia elétrica, tornando possível seu aproveitamento para movimentação de turbinas, a chamada geração combinada de potência e calor (CHP, em inglês: combined power and heat), podendo gerar de 1 kW a vários MW.

Comparadas aos demais tipos de pilha a combustível, as de óxido sólido apresentam como vantagens: maior eficiência global, flexibilidade de escolha

de combustível, habilidade para trabalhar diretamente com hidrocarbonetos, maior tolerância ao CO_2 sem sofrer envenenamento por CO, maior tolerância a impurezas do combustível, o fato de não conter metais preciosos, ausência de líquidos, que evita problemas de corrosão na pilha, e facilidade de empilhamento e acoplamento - diversas células podem ser conectadas eletricamente por meio de um interconector, geralmente um material cerâmico condutor eletrônico - para produção de maiores quantidades de potência. Portanto, a PACOS é a mais simples, mais eficiente e versátil tecnologia de pilhas a combustível. A sua maior desvantagem é o longo tempo para aquecimento e resfriamento, dada sua operação em altas temperaturas. Isso se torna particularmente restritivo em operações móveis. O uso de materiais “frágeis” e sujeitos a fratura frágil e as diferenças nos coeficientes de expansão entre os materiais empregados requer uma lenta variação entre a temperatura ambiente e a de operação. Deste modo, a viabilidade econômica e prática das PACOS está diretamente vinculada à redução da temperatura de operação [1, 3 –15].

Cada um dos componentes da pilha - anodo, catodo, eletrólito e interconectores - tem requisitos em termos de propriedades e tem mais de uma função. São requisitos comuns a todos eles: estabilidade química e física na atmosfera de operação (oxidante ou redutora), compatibilidade química e coeficiente de expansão semelhante ao dos demais componentes, condutividade elétrica apropriada, além de resistência mecânica, baixo custo e facilidade de fabricação.

2.2 Componentes de Pilhas a combustível de Óxido Sólido

O anodo é a região da pilha onde ocorre a oxidação do combustível. Assim, é desejável de um material para anodo que o mesmo possua atividade catalítica e que seja um bom condutor elétrico para conduzir os elétrons para o circuito externo. Esse papel é bem desempenhado por metais, desde que os mesmos não sejam oxidados na temperatura de operação da pilha. Isto

restringe as opções a níquel, cobalto ou metais nobres. Devido ao menor custo, níquel é escolha geral.

O anodo deve apresentar uma estrutura porosa que assim se mantenha mesmo a altas temperaturas, por isso é necessário impedir a sinterização do níquel, o que é feito pela formação de um compósito cermeto entre o metal e uma cerâmica, que será a fornecedora de O^{2-} para a reação anódica. A estrutura obtida com a formação do cermeto deve ser controlada de modo a maximizar os pontos de contato metal – cerâmica, o que significa aumentar a área de reação. Ainda, a escolha da cerâmica deve levar em conta a diferença de sinterabilidade, que causa grande dificuldade de fabricação, e de coeficiente de expansão entre ela e o metal, que causa grandes problemas operacionais devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento da pilha. Este último aspecto também é importante devido a problemas de descolamento entre anodo e eletrólito.

Uma vez que zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material mais comumente usado como eletrólito, é também a principal componente cerâmica do cermeto, pois isso minimiza problemas de compatibilidade entre os diferentes coeficientes de expansão térmica entre o eletrodo e o eletrólito. Além do tradicionalmente empregado cermeto Ni/YSZ, novos materiais têm sido investigados no sentido de minimizar os principais problemas existentes atualmente: cermeto Ni/CeO₂, Ni/YSZ com adição de CeO₂, adição de dopantes como Mo, Au, Ru, Li aos cermetos Ni/YSZ e Ni/CeO₂, LaCrO₃ e SrTiO₃, dopados ou não (por exemplo, La_{0,7}Sr_{0,3}Cr_{0,8}Ti_{0,2}O₃, Sr_{0,6}Ti_{0,2}Nb_{0,8}O₃, La_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃), apenas para citar as possibilidades aparentemente mais viáveis.

Assim como para o anodo, os principais requisitos para o catodo são a estabilidade em ambiente oxidante, elevada condutividade eletrônica e estrutura porosa que deve ser mantida em elevadas temperaturas. Esta combinação restringe as escolhas a metais nobres, descartados por falta de viabilidade econômica, ou óxidos com condutividade eletrônica suficientemente alta.

Ainda exige-se do catodo coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e ausência de reação com o mesmo.

A principal escolha é o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), que é o material mais usado em pilhas com eletrólito à base de zircônia. Existem ainda algumas variações do LaMnO_3 dopado com outros metais alcalinos terrosos (Ca, Ba) e níquel. Outra cerâmica perovskita amplamente usada como catodo é a LaCoO_3 , mais ainda, a versão dopada com estrôncio e ferro ($\text{La}_{1-x}\text{SrCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, LSCF).

Os interconectores têm duas principais funções nas PACOS: prover o contato elétrico entre células adjacentes e distribuir o combustível para os anodos e o ar para os catodos, por isso deve apresentar elevada condutividade eletrônica e mínima condutividade iônica [3] tanto em atmosferas redutoras quanto oxidantes, ser estável nestes ambientes em altas temperaturas, não reagir com nenhum dos demais componentes da pilha em altas temperaturas e deve ser impermeável. Por tantas condições impostas, as opções são bastante restritas e o material mais comumente empregado é o LaCrO_3 .

O interconector deve possuir condutividade elétrica suficiente para não comprometer o desempenho da célula, mesmo em altas temperaturas.

No caso de pilhas a combustível operando em temperaturas intermediárias (500 – 750 °C) torna-se possível o uso de compósitos de ferrita e aço inoxidável, o que traz grandes vantagens econômicas para a pilha.

2.3 Eletrólitos de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

O eletrólito deve ter elevada condutividade iônica, condutividade eletrônica desprezível [3, 16, 17], ter alta estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes, ser não-reativo com os demais componentes da célula [1] e, principalmente, ser completamente impermeável, com densificação superior a 95% da densidade teórica [13] para não permitir a mistura entre o combustível e o gás oxidante. Porém, se a escolha inicial de um material para eletrólito geralmente é feita com base em suas propriedades de transporte iônico nas condições de operação do dispositivo, não se pode desprezar outras

propriedades de interesse, como resistência mecânica, tenacidade e comportamento de fluência [17].

O material até hoje mais usado por ser o que mais se aproxima de cumprir estes requisitos é a zircônia estabilizada com ítria. A zircônia pura é monoclinica em temperatura ambiente e muda à fase tetragonal a 1170°C e à cúbica a 2370°C. Alguns cátions, principalmente Y_2O_3 , por razão de custo e desempenho e maior estabilidade em ambientes oxidantes e redutores, são usados para estabilizar a zircônia na estrutura fluorita, da temperatura ambiente até seu ponto de fusão, a 2680°C. A estabilização ainda proporciona maior condutividade iônica em função da concentração de dopante. No caso da ítria, a máxima condutividade iônica é obtida com uma concentração de cerca de 8% em mol [1].

O maior problema quanto ao uso de eletrólitos baseados em zircônia é a necessidade de operação da pilha em altas temperaturas, tais como 850°C, o que tem diversas implicações no funcionamento da pilha, conforme citado acima. Apesar da possibilidade de utilização do calor para geração de potência, de modo geral as implicações do funcionamento em altas temperaturas são negativas. A primeira delas está relacionada ao custo dos materiais para fabricação da pilha, particularmente interconectores. O tempo necessário para aquecimento e resfriamento é uma séria restrição ao uso das PACOS em aplicações móveis, como transporte, uma vez que a natureza refratária dos materiais usados não tolera bruscas variações de temperatura. A operação em elevadas temperaturas também é deletéria às propriedades e funcionamento de catodo e anodo. Além disso, a redução na temperatura de operação evitaria interações em altas temperaturas e interdifusão entre os componentes da pilha, aumentando a sua vida útil [1, 4, 6, 7, 18].

Por estas razões, é iminente a necessidade de redução da temperatura de operação das PACOS e muitos esforços têm sido feitos nesse sentido. A transposição desta barreira representa um significativo avanço em direção à viabilidade técnica do uso das pilhas a combustível enquanto tecnologia nas mais diversas possibilidades de aplicação.

2.4 Materiais para Eletrólitos de PACOS para Operação em Baixas Temperaturas

É extensamente mencionado na literatura que os dois caminhos possíveis para a redução de temperatura de operação das PACOS são a redução da espessura do eletrólito e o desenvolvimento de materiais de maior condutividade iônica que ainda possam atender aos demais requisitos para um eletrólito [1, 4 - 11, 13, 14, 19].

Muito se tem pesquisado a respeito dos eletrólitos baseados em zircônia e ainda hoje este é o material mais usado em PACOS, mas acredita-se que num futuro breve novos materiais serão, de fato, a via capaz de solucionar o problema de operação em altas temperaturas e ainda otimizar o funcionamento das pilhas, melhorando questões como compatibilidade entre os diversos componentes da pilha.

Além disso, embora o uso de filmes finos como eletrólito possa contribuir para a redução das perdas ôhmicas, resultando numa maior densidade de potência, esta alternativa encontra limitações referentes às propriedades mecânicas, ao fato de as perdas ôhmicas não diminuírem proporcionalmente à redução da espessura do eletrólito [8] e ao fato de existir um limite da espessura abaixo do qual observa-se uma redução do desempenho da célula [19].

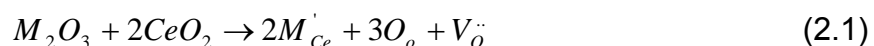
Neste contexto, eletrólitos baseados em céria, que apresenta uma das maiores condutividades elétricas entre óxidos de estrutura fluorita [8], têm sido investigados ao longo dos últimos 20 anos como uma alternativa aos eletrólitos baseados em zircônia para PACOS [4]. A vantagem do uso de eletrólitos baseados em céria é a sua bem conhecida elevada condutividade iônica, significativamente superior, 4 a 5 vezes [20], à das soluções sólidas de zircônia em temperaturas inferiores, o que tornaria possível, em princípio, a redução da temperatura de operação de 800 – 1000 °C para 700 – 800 °C [1, 4, 6 - 11, 13, 14, 18 - 22]. Além disso, efeitos de polarização são menores em eletrodos em contato com eletrólitos baseados em céria [14] e ainda estes têm melhor compatibilidade química com materiais para catodo de alto desempenho, como por exemplo, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ [19].

A principal desvantagem relacionada ao uso da céria é a sua baixa sinterabilidade, dado que mesmo acima de 1500 °C é difícil sua completa densificação [4, 23, 24]. Paralelo a isso está o fato que em altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio, tal como é o ambiente anódico nas condições de operação de pilha, o cério sofre redução $Ce^{+4} - Ce^{+3}$, levando a uma forma deficiente em oxigênio (CeO_{2-x}), resultando na introdução de elétrons quase-livres na rede fluorita da céria, dando origem à condutividade eletrônica, reduzindo o número de transferência iônico [8, 4, 5, 16, 21, 25]. A condutividade eletrônica ocorre explicada pelo “hopping” de pequenos polarons entre os estados de valência +3 e +4 do cério, enquanto a condutividade iônica é atribuída a vacâncias de oxigênio resultante de dopagem controlada e da presença de impurezas aceptoras [26].

Mogensen et al [11] listaram as principais condições favoráveis à condutividade iônica:

- i) Elevada concentração de portadores de cargas, como por exemplo, vacâncias de oxigênio ionizadas;
- ii) pequena distância entre os sítios das vacâncias de oxigênio ionizadas;
- iii) baixa energia de ligação, resultando em baixo ponto de fusão;
- iv) caminhos abertos entre os sítios das vacâncias de oxigênio ionizadas .

A introdução de vacâncias de oxigênio ionizadas em óxidos de estrutura fluorita pode ser feita pela dopagem (ou substituição parcial do Ce^{+4} na rede) com óxidos de metais de menor valência [11, 18] graças à grande tolerância que este tipo de estrutura tem à adição de cátions di ou trivalentes, como por exemplo, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Y^{+3} , Sm^{+3} ou Gd^{+3} , tolerando até 40% [11, 27]. A reação de formação de vacâncias pela introdução de dopantes trivalentes (M), usando a notação de Kröger – Vink, é descrita pela equação (2.1):



CeO_2 dopado com metais di ou trivalentes possui condutividade iônica mais elevada que a zircônia estabilizada com ítria, sendo que sua condutividade a 750 °C é similar à da zircônia estabilizada com ítria a 1000 °C

[28]. Em elevadas pressões parciais de oxigênio as soluções sólidas de céria apresentam condutividade puramente iônica [25].

Alguns autores consideram o grau de distorção da rede como o parâmetro mais importante no controle da condutividade iônica de óxidos e que este, por sua vez, está intimamente relacionado com a diferença entre os raios iônicos do cátion da rede e do dopante [11, e 18, 29, 30]. Assim, os melhores valores de condutividade iônica são obtidos em redes livres de tensão. Isto está de acordo com o conceito de raio iônico crítico para o dopante, que vem a ser o raio iônico do cátion dopante ideal para o qual o parâmetro de rede seria o mesmo do óxido não dopado. No caso de cátions trivalentes em CeO_2 , o raio iônico crítico é 1,038 Å [18]. Dalslet et al [17] e Mori e Drennan [21, 29], entretanto, associam a condutividade elevada à baixa entalpia de associação entre os cátions dopantes e as vacâncias de oxigênio na rede fluorita, não ao grau de deformação da rede, quando os raios iônicos dos cátions da rede e o dopante são semelhantes.

Não há consenso sobre qual dopante dentre os conhecidos mais efetivos (Gd^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} , Ca^{+2}) [18, 31] seria o melhor. Para alguns autores seriam Gd^{+3} e Sm^{+3} [3, 13, 19 – 21, 23, 28, 29, 32 – 35], embora isso não se justifique numa comparação com Y^{+3} , cujo raio iônico é o mais próximo do valor crítico em CeO_2 (raios iônicos dos cátions Gd^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} e Ce^{+4} são, respectivamente, 1,053 Å, 1,079 Å, 1,019 Å e 0,97 Å) [11, 18].

Recentemente mostrou-se que a condutividade iônica e a energia de ativação da condutividade são funções fortes do tipo de dopante e da sua concentração [11, 14, 21, 23, 29, 30, 32], mas ela atinge um valor máximo, dada a associação entre defeitos em concentrações muito altas, que varia da mais simples, como por exemplo, $\{Y_{Ce}V_o\}$ no caso de dopagem com ítrio, até ordenamento em longo alcance resultando na formação de uma segunda fase [11].

Zhang et al [37] mostraram que as condutividades de céria dopada com (CDI) ítrio e céria dopada com gadolínio (CDG) podem estar na condição $\sigma_{\text{CDI}} < \sigma_{\text{CDG}}$ ou $\sigma_{\text{CDI}} > \sigma_{\text{CDG}}$ para dopagens menores ou maiores que 20 – 25% atômico, respectivamente, porque a condutividade iônica de céria fortemente

dopada é dominada pela formação de microdomínios de estrutura, e não a simples e direta associação de dopantes e vacâncias de oxigênio. Quando fortemente dopada, pode ocorrer a formação de microdomínios de estrutura na céria, tendo isto um forte efeito negativo na sua condutividade iônica [21, 29, 30]. Estes domínios contêm maior concentração de dopante que a matriz e podem representar verdadeiras armadilhas para as vacâncias de oxigênio [29].

Segundo o aspecto de ordenamento de vacâncias, isto é, formação de microdomínios, Ou et al [29] apontam 3 critérios para determinação do melhor dopante. O primeiro deles seria a entalpia de associação de defeitos. O segundo seria a diferença entre os parâmetros de rede entre a estrutura fluorita da céria e a estrutura cúbica do óxido dopante (M_2O_3 , $M = Gd, Sm, Y, \text{etc.}$). Esta diferença entre a estrutura fluorita da matriz e a estrutura de ordenamento pode provocar uma resistência à transição dos arranjos de vacâncias de oxigênio de uma distribuição randômica para um estado mais ordenado, como na estrutura cúbica do M_2O_3 . Assim, uma menor diferença nos parâmetros de rede facilita a formação de ordenamento de vacâncias de oxigênio em microdomínios (em ordem crescente de diferença de parâmetros: Gd, Sm, Dy, Y e Yb). O terceiro critério seria a configuração eletrônica do cátion dopante: Y tem uma configuração eletrônica diferente da dos lantanídeos (Y^{+3} : $[Kr]4d^0$, Ln^{+3} : $[Xe]4f^n$, $n = 0 - 14$).

Deste modo, duas formas de controlar o ordenamento de vacâncias de oxigênio na céria dopada e, assim, melhorar a condutividade iônica seriam: 1) a seleção cuidadosa do(s) dopante(s) para uma maior diferença de parâmetros de rede entre a céria e óxido dopante, mantendo uma menor entalpia de associação e 2) o controle da segregação de dopantes por ajustes nos parâmetros de processamento. O segundo modo é o mais eficiente, pois pode limitar tanto o ordenamento de vacâncias de oxigênio quanto a forte interação entre cátions dopantes segregados e as vacâncias. Isto confere a Y^{+3} e Yb^{+3} grandes possibilidades de formação de eletrólitos de céria com condutividade otimizada. Este é um novo paradigma de engenharia de desenvolvimento de eletrólitos à base de ceria dopada com elevada condutividade para pilhas a combustível de óxido sólido para operação em baixas temperaturas [30].

Além da céria dopada com gadolínio ou samário, o sistema CeO_2 dopado com Y_2O_3 tem recebido muita atenção [7, 31, 38 – 41]. Dentre muitos cátions que apresentam extensa solubilidade na estrutura fluorita da céria (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Y^{+3} , La^{+3} , Gd^{+3} e Sm^{+3}), Y^{+3} é o mais solúvel (a 1500 °C, a céria pode acomodar até 20,5% em mol de ítria em sua rede) e além disso o sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ apresenta efeitos de envelhecimento menos severo que o sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ [7].

A adição de terras raras à céria influencia significativamente o tamanho de grão da cerâmica sinterizada, conforme será posteriormente detalhado. Além disso, a concentração de dopante não influencia apenas as propriedades elétricas do material. Sato et al [42] observaram que as propriedades mecânicas têm um valor mínimo na céria dopada com Y, Gd e Sm, na faixa de 10-20% de concentração molar do cátion dopante, possivelmente devido a um aumento na concentração de vacâncias na cerâmica dopada, justamente o mesmo fator que conduz ao aumento da condutividade iônica. A tenacidade à fratura decresce com o aumento do teor do dopante e ainda, a razão de fratura transgranular aumenta, refletindo provavelmente a resistência de grão reduzida devido ao aumento na concentração de vacâncias [42]. Neste mesmo sentido, Iguchi et al [43] sugeriram uma relação entre a estrutura de defeito do sistema CY e as propriedades mecânicas. Eles demonstraram que as mudanças estruturais que ocorrem em atmosferas redutoras (expansão da rede causada pela redução do cério, induzindo tensões internas na pilha) afetam o mecanismo de fluência da cerâmica e, deste modo, não atingem apenas suas propriedades elétricas. A literatura dispõe de poucas informações a respeito de propriedades mecânicas de CGd [13].

Composição, concentração de dopantes e condições de processamento podem mudar as propriedades tanto de grão quanto de contorno de grão de forma interrelecionada e têm, por sua vez, forte influência nas propriedades elétricas do material, como sugere a Figura 2.2:

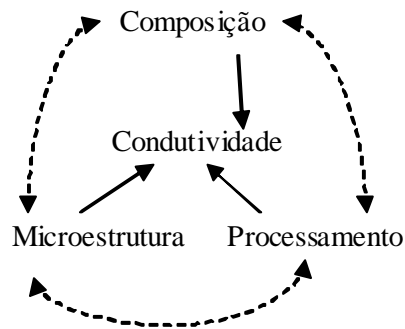


Figura 2.2 Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos [18]

2.5 Fatores Microestruturais que Influenciam as Propriedades Elétricas de Óxidos Condutores Iônicos

A condutividade elétrica (σ) é determinada pelo produto da densidade de portadores de cargas (c), sua carga elétrica (q) e mobilidade (μ):

$$\sigma = cq\mu \quad (2.2)$$

Tanto a densidade de portadores efetivos, que é controlada pela termodinâmica de defeitos, quanto a mobilidade podem ser afetadas pela microestrutura do material [44]. Ou seja, condutividade depende das características físicas e químicas da amostra, como composição, fatores de ordenamento e envelhecimento, tamanho de grão e pureza. Em altas temperaturas a influência dos contornos de grão e impurezas na condutividade é pequena, mas se torna significativa em temperaturas intermediárias e baixas [45].

As características microestruturais, tais como tamanho de grão, porosidade, formato de grão, mistura de fases, crescimento coerente de precipitados, contornos de grão de composição não homogênea, inclusões deliberadas e ordem local (formação de microdomínios ou estruturas moduladas) afetam tanto as propriedades elétricas quanto mecânicas e, portanto, o desempenho da pilha [17].

A condutividade dos contornos de grão é fortemente influenciada pela pureza das amostras. Algumas vezes, as impurezas são adicionadas intencionalmente como auxiliador de sinterização, para melhorar densificação ou a resistência mecânica do corpo sinterizado, por exemplo. A influência das impurezas na condutividade do contorno de grão é atribuída à segregação de impurezas e formação de segunda fase [3, 7, 17, 44 - 47]. A condutividade do grão, bem como a do contorno de grão é fortemente influenciada pela porosidade. Na faixa de 75 a 100% de densificação, a condutividade cresce linearmente com o aumento da densidade [45].

Ainda segundo Verkerk et al [45] no regime microcristalino, a condutividade dos grãos é independente do tamanho de grão e a condutividade dos contornos de grão aumenta com o aumento do tamanho de grão. Para um pequeno tamanho de grão, a condutividade do contorno de grão aumenta linearmente com o tamanho de grão e se torna independente para valores maiores. Isto significa que, nesta faixa de tamanho, a condutividade total é determinada apenas pelo número de contornos.

As impurezas presentes tendem a segregar nos contornos de grão e nas superfícies externas durante a sinterização e tratamentos térmicos subsequentes da cerâmica [17]. Verkerk et al [45] atribuíram esta tendência a diversas forças motrizes (compensação de cargas espaciais por íons aliovalentes, redução da energia de deformação e redução da tensão superficial) que têm em comum a característica de reduzir a energia total do sistema. A depender das propriedades condutivas dessas fases, suas quantidades e localização ao longo dos contornos de grão, o efeito de segregação nos contornos de grão nas propriedades do eletrólito cerâmico e no desempenho eletroquímico do dispositivo pode ser significativo [17].

Gerhardt et al [46] simplificam o conceito de efeito de contorno de grão: a condutividade em corrente contínua torna-se menor que a condutividade dos grãos obtida por espectroscopia de impedância devido ao efeito bloqueante de portadores de carga no contorno de grão. Zhang et al [7] diferencia bloqueantes extrínsecos (fase silicosa intergranular) e intrínsecos (efeito de cargas espaciais). Estes últimos independem da presença de SiO_2 e advêm da

segregação de dopantes trivalentes (como Y^{+3} e Gd^{+3}), próximo aos contornos de grão, que promove um potencial de cargas espaciais que bloqueia o movimento das vacâncias através dos contornos de grão. Este potencial de cargas espaciais é reduzido com o aumento da quantidade de dopante e, assim, a condutividade do contorno de grão aumenta.

A técnica de espectroscopia de impedância permite a avaliação da contribuição do grão, contorno de grão e polarização de eletrodo, desde que o produto da resistência (R) pela capacitância (C) característicos de cada região seja significativamente diferente [44]. O modelo de estrutura de camadas de tijolo ("brick layer") interpreta os corpos cerâmicos como consistindo de grãos com elevada condutividade, separados por contornos finos e relativamente uniformes. O contorno é uma camada homogênea e não há um caminho de condução paralelo ao longo dos contornos de grão. A natureza do contorno de grão pode ser determinada por microtrincas, ângulo de desalinhamento entre cristais, segregação, cargas espaciais ou uma combinação destes efeitos. A sua condutividade é fortemente influenciada pela pureza do material, procedimento de resfriamento e concentração de dopantes. Além do mais, a espessura do contorno de grão é independente do tamanho de grão [45].

Ou et al [38] detectaram, com técnicas de caracterização avançadas, na estrutura de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, a presença de domínios de estrutura. Domínios semelhantes foram identificados em amostras de zircônia estabilizada e foram identificados como fases secundárias (como por exemplo, $Y_4Zr_3O_{12}$ e $Y_2Zr_2O_7$ na zircônia estabilizada com 8 % em mol de ítria), uma vez que existem várias fases de equilíbrio nestes sistemas. No caso da céria dopada com ítria, a única fase secundária possível é a solução sólida de CeO_2 na Y_2O_3 , de acordo com o diagrama de fases de CeO_2 e Y_2O_3 . Entretanto, os domínios não puderam ser identificados como simplesmente esta solução sólida de Y_2O_3 . Assim, os autores suspeitam de fases de transição ou mesmo agregados, resultantes da segregação de cátions de Y, respaldados pelo aumento da densidade e do tamanho dos domínios encontrados na microestrutura com o aumento da concentração de dopante. Além disso, os autores mencionam a amplamente conhecida associação de vacâncias de oxigênio a cátions dopantes podendo,

por sua vez, resultar em ordenamento de curto alcance ou superestruturas em domínios que podem diferir da estrutura cristalina da céria e da ítria. Deste modo, Ou e colaboradores acreditam que o tamanho de grão tem dois impactos nas propriedades elétricas de CY. O primeiro deles é o já conhecido efeito de camada de cargas espaciais, que leva a um decréscimo na condutividade com a redução do tamanho de grão. O segundo tem a ver com a redução da densidade de domínios com a diminuição do tamanho de grão, que ajuda a melhorar as propriedades elétricas. Assim, as propriedades elétricas resultantes afetadas pelo tamanho de grão dependem de um balanço entre estes dois efeitos.

Também Mori e Drennan [21] identificaram reflexões extras (além das esperadas para a estrutura fluorita identificada por DRX) e regiões de espalhamento difuso nos padrões de difração de elétrons de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2$ e $0,25$) e $Ce_{0,8}Dy_{0,2}O_{1,9}$. Estes efeitos indicam a presença de micro - domínios que representam estruturas ordenadas associadas com vacâncias de oxigênio. Nas amostras em que tais domínios são maiores, a condutividade é menor. Abaixo de um certo valor de tamanho de grão (para $Ce_{0,8}Dy_{0,2}O_{1,9}$, 237 nm) não apenas as mudanças na camada de cargas espaciais é o fator responsável pelas mudanças da condutividade, mas outras características nanoestruturais começam a ter efeito.

A formação destes microdomínios tem origem explicada por Mori e Drennan [21]: na céria dopada a substituição do Ce^{+4} por cátions trivalentes gera vacâncias de oxigênio; além disso, ocorre segregação dos cátions dopantes ao longo dos contornos de grão. Esses dois fatos juntos levariam a uma expansão localizada da rede e, para minimizar a distorção na rede de CeO_2 , os microdomínios são formados com estrutura ordenada de vacâncias de oxigênio, mesmo para baixos níveis de dopagem. Domínios maiores contêm, necessariamente, um maior número de vacâncias ordenadas, o que efetivamente as impede de ser potenciais sítios de transporte de oxigênio. Por isso, materiais com maiores microdomínios apresentam menor condutividade. Os autores ainda observaram uma melhoria da condutividade para amostras com uma maior concentração de pequenos microdomínios, ou seja, a melhoria

da condutividade iônica pode ser obtida pela redução do tamanho dos microdomínios presentes na microestrutura.

Sendo esta uma proposição recente, não existe uma explicação clara para como e porque a redução do tamanho de grão reduz a formação dos domínios. A sugestão dos autores é de que, como a mobilidade dos átomos é exponencialmente proporcional à temperatura, sinterizando em temperaturas mais baixas (e, assim, reduzindo o tamanho de grãos), a mobilidade dos cátions dopantes na céria estaria restrita e a sua segregação limitada e, assim, a formação dos domínios seria dificultada. Os autores concluem que as propriedades elétricas do material podem ser melhoradas através de um cuidadoso controle da formação dos domínios e do tamanho de grãos.

A formação dos domínios pode se dar em temperaturas tão baixas quanto 1000 °C [30]. Mori et al [30] propõem um mecanismo para a formação destes domínios. Em baixas temperaturas observa-se uma microestrutura mais ordenada na céria dopada. O aumento da temperatura introduz pequenas distorções no interior do grão devido ao crescimento heterogêneo de grãos. Para reduzir estas distorções na rede, pode ocorrer a associação cátion – vacância de oxigênio (“clusters”) nas áreas em torno do contorno de grão, de forma muito parecida com a da formação da camada de cargas espacial. Aumentando ainda mais a temperatura, ocorre um crescimento mais heterogêneo dos grãos, induzindo a grandes distorções na rede dentro do grão. Para minimizá-las, os microdomínios formam-se com vacâncias de oxigênio ordenadas a partir dos clusters introduzidos no interior dos grãos. Esse processo está ilustrado nas Figura 2.3 e Figura 2.4.

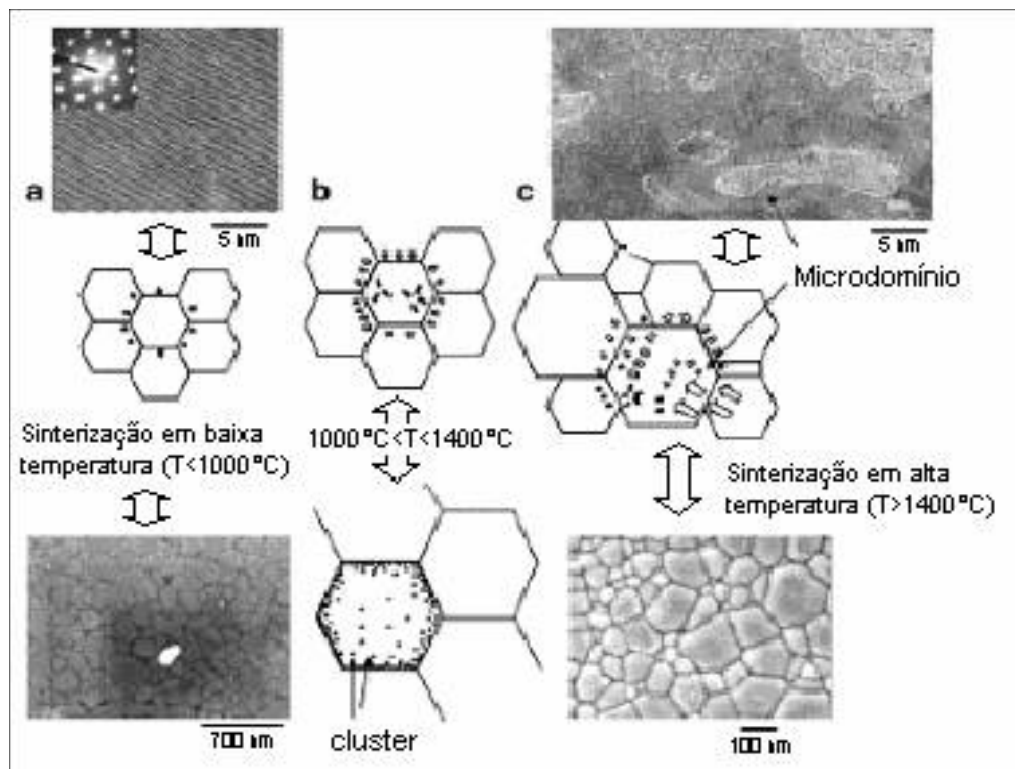


Figura 2.3 Mecanismo especulado para a formação de microdomínios na céria dopada. Características microestruturais da amostra sinterizada a (a) 1000 °C (ou menos), (b) de 1000 a 1400 °C, (c) 1450 °C ou mais. (As micrografias apresentadas são exemplos das obtidas no trabalho do qual a figura foi extraída) [30]

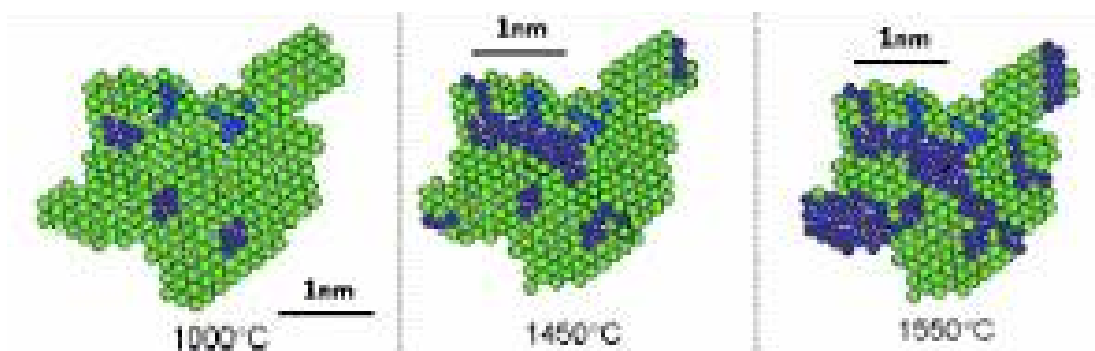


Figura 2.4 Diagrama esquemático da microestrutura em escala atômica e sua dependência com a temperatura de sinterização para a céria dopada [30]

Há muitos estudos acerca da dependência da condutividade com a composição para CY e CGd [7, 14, 21, 23, 29, 31, 32, 38, 48, 49] e as opiniões são muito distintas. Para citar alguns exemplos: Gorelov et al [49] e Ivanov et al [14] observaram que para $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ com x variando entre 0,09 e 0,32, as isotermas de condutividade têm um discreto máximo que se desloca em direção a uma maior concentração do dopante com o aumento da temperatura: a 500°C, a máxima condutividade é obtida com $x = 0,14 - 0,16$ e, a 900°C com $x = 0,21$. Trabalhando numa ampla faixa de tamanho de grão e com diferentes composições de $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$, ($x = 0,10 - 0,25$), Ou et al [38] observaram uma dependência da condutividade com o tamanho de grão que atinge um valor mínimo para 400 – 500 nm quando $x = 0,10 - 0,15$ e para 200 – 300 nm quando $x = 0,2 - 0,25$. Assim, a curva condutividade x tamanho de grão pode ser dividida em duas regiões, uma para a qual a condutividade diminui com o tamanho de grão (grãos menores) e a outra, para a qual a condutividade aumenta com o aumento do tamanho de grão (grãos maiores).

Uma vez formados, é muito difícil considerar a eliminação dos microdomínios e a maximização da condutividade da céria dopada, por isso, de acordo com as Figura 2.3 e Figura 2.4, é interessante concentrar-se em tamanhos de grão menores.

Yokokawa et al [50] apontam, por estudos termodinâmicos, uma tendência a uma falha (“gap”) de miscibilidade de Y_2O_3 na $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ em baixas temperaturas. Também afirmam que, termodinamicamente, a céria dopada com terras raras apresenta instabilidades em baixas temperaturas. Se existem bons mecanismos para se alcançar o estado de equilíbrio, a céria dopada pode mudar sua microestrutura. As amostras com tamanho de grão nanométricos são interessantes do ponto de vista que os contornos podem agir como caminho de difusão ou como centro de nucleação para uma nova fase de equilíbrio. Para a separação de fase, é necessária a difusão de cátions, mesmo em temperaturas baixas. No entanto, a difusão no contorno de grão tem baixa energia de ativação e, assim, o contorno de grão contribui, mesmo em baixas temperaturas. Chiang et al [5] já haviam mencionado, em 1996, “desvios de equilíbrio” termodinâmico na estrutura de defeitos de céria nanocristalina,

reportando uma grande concentração de defeitos na vizinhança dos contornos de grão. De fato, Petot – Ervas et al [35] identificaram em zircônia estabilizada com ítria e em CGd um processo de segregação do dopante (“demixing process”) durante o resfriamento, no estágio final da sinterização e detectaram uma clara influência desta redistribuição de cátions próximo à periferia dos grãos nas propriedades de transporte destes materiais.

2.6 Melhoria das Propriedades dos Eletrólitos Baseados em CeO₂

No contexto abordado acima, tem-se a seguinte situação: as soluções sólidas de céria têm sido fortemente apontadas como a principal opção para redução da temperatura de operação das pilhas a combustível de óxido sólido devido à sua elevada condutividade iônica, mas a grande limitação está na sua dificuldade de sinterização. A baixa sinterabilidade aliada ao requisito de elevada densidade para um eletrólito requer altas temperaturas de sinterização, o que, por sua vez, traz uma nova problemática: a redução parcial do cério, dando origem a uma condutividade eletrônica indesejada. Além disso, para os materiais usados hoje em dia como eletrólito sólido para temperaturas intermediárias, um dos problemas mais importantes é a necessidade de redução da resistência devido aos contornos de grão, que está associada a diversos fatores, como segregação de impurezas, dopantes e fases secundárias, como já foi apontado. Os próximos passos devem ser dados no sentido de conciliar estes pontos e otimizar as propriedades destes candidatos a “eletrólito ideal”.

Os avanços na pesquisa em ciência dos materiais, em geral, são feitos por duas vias: novas técnicas de caracterização ou preparação de materiais com novas características estruturais e/ou propriedades [51]. Seguindo esta segunda linha, Kharton e Marques [3] indicam que no âmbito de melhoria da correlação microestrutura – condutividade, os principais e mais recentes desenvolvimentos têm sido feitos em dois sentidos: o primeiro é a otimização da microestrutura (redução da porosidade, por exemplo), condições de processamento e composição de materiais para eletrólito sólido. O segundo é

focado nas propriedades de condutores iônicos de oxigênio nanocristalinos, no ritmo dos avanços em novos materiais em nanoescala para eletrônica.

Outras possibilidades são apontadas na literatura, porém com menos ênfase: o uso de aditivos de sinterização e, ainda mais recentemente, desenvolvimento de materiais compósitos baseados em céria. A abordagem dessas possibilidades será feita em tópicos distintos.

Tanto as propriedades de transporte quanto as termodinâmicas de óxidos cristalinos podem ser afetadas pelo efeito de contorno de grão. Para citar exemplos: menor energia de formação de defeitos, maior condutividade eletrônica e variações na composição dos grãos devido à segregação de dopantes no contorno de grão, levando a uma redução no transporte iônico, tanto no grão quanto no contorno. Ao mesmo tempo, a maior área de contorno em materiais nanocristalinos deve resultar em uma consideravelmente menor concentração de fases de impurezas e bloqueio à condutividade iônica por área unitária de contorno, resultando numa maior condutividade iônica do contorno de grão. Assim, o desenvolvimento de materiais nanocristalinos mostra-se efetivo no desenvolvimento de eletrólitos condutores iônicos de oxigênio [3, 23]. Mori e Drennan [21] ainda sugerem que o projeto de eletrólito à escala nanométrica leva a uma condutividade melhorada, produzindo materiais menos suscetíveis a condução eletrônica.

2.7 Eletrólitos baseados em CeO₂ preparados a Partir de Pós Nanométricos

Os materiais nanocristalinos apresentam propriedades que parecem ser únicas e podem levar a aplicações antes não possíveis para óxidos microcristalinos convencionais. Neste sentido, é importante compreender as relações entre microestrutura, bem como controlá-la na faixa nanométrica [48]. Muitas destas características especiais dos óxidos nanocristalinos advêm do aumento do volume de contornos de grão e da mudança de não – estequiometria, que pode levar a cinéticas de reação e condutividade elétrica melhoradas [27].

Apesar de não serem necessariamente recentes, a nanociência e a nanotecnologia ganharam grande impulso na pesquisa em diversas áreas nos últimos anos e tomaram um status de estrelato na pesquisa. O prefixo “nano” adquiriu um caráter de modernidade e abriu-se uma grande corrida para a miniaturização dos mais diversos dispositivos, ainda que as fronteiras deste novo mundo não estejam de todo delineadas. Deste modo, é muito freqüente a confusão entre processamento de nanopós e as reais micro ou nano características na cerâmica sinterizada.

O processamento de nanopós com suas características elevada de área superficial e alta reatividade pode levar a microestruturas muito melhores (distribuição mais homogênea em nível atômico, alta densidade e distribuição uniforme de tamanho de grão) na cerâmica sinterizada, reduzir a temperatura de processamento e produzir um material com propriedades superiores [17].

Freqüentemente o tamanho de grão da cerâmica sinterizada não está na escala nano, ou seja, abaixo de $0,1 \mu\text{m}$. Apesar disso, as propriedades nanoestruturais desenvolvidas na cerâmica sinterizada têm um papel importante na definição das propriedades mecânicas e elétricas dos materiais cerâmicos. O controle das propriedades do pó precursor, como por exemplo, tamanho, forma, morfologia e distribuição de tamanho de partículas, resistência e estrutura de aglomerados e agregados, têm um importante papel na definição das propriedades da cerâmica sinterizada [4, 6, 13, 17, 23, 48, 52 - 54].

O desvio da ordem dos materiais pode se dar de duas formas: 1) desordem térmica da estrutura cristalina com posterior “congelamento” desta estrutura desordenada por meio de resfriamento ou 2) pela incorporação de defeitos como vacâncias, discordâncias e contornos de grão. As mudanças estruturais provocadas por cada uma destas formas de incorporação de desordem diferem na origem física. Os defeitos introduzem incompatibilidades na rede e, no caso específico do contorno de grão, a estrutura trata-se de um arranjo periódico bidimensional de átomos e é o arranjo de mínima energia no campo potencial entre cristais adjacentes. Deste modo, a estrutura do contorno depende das forças interatômicas e do grau de desorientação entre os cristais, da inclinação do contorno e da posição translacional relativa dos cristais [51].

Os materiais nanocristalinos apresentam alta densidade de defeitos e nestes estão localizados mais de 50% dos átomos, de modo que a estrutura como um todo depende da estrutura dos defeitos. Estes materiais são caracterizados por uma reduzida densidade atômica e espaços interatômicos diferentes daqueles da rede cristalina perfeita devido ao desalinhamento entre as redes cristalinas de diferentes orientações postas juntas ao longo de interfaces comuns. Assim, os sistemas nanocristalinos preservam nos cristais uma estrutura de baixa energia à custa das regiões de contorno na qual todas as desorientações estão concentradas, constituindo uma estrutura deslocada do equilíbrio [51]. A desorientação entre os cristais não apenas reduz a densidade atômica na região interfacial, mas causa campos de tensão que se estendem da região de contorno para o interior dos cristalitos [48]. Estes campos retiram os átomos de suas posições ideais nos sítios da rede, sendo que a quantidade de deslocamento depende primeiramente do potencial interatômico. Deste modo, as mudanças de propriedades com a redução do tamanho de grão de micro para nanométrico seguem diferentes tendências para materiais diferentes, impossibilitando generalizações [51]. Esta mudança de escala de tamanho aumenta o volume ocupado pela região de contorno de grão e a razão da área de superfície de contorno de grão/ volume da cerâmica [17].

Ainda permanece não esclarecido se as propriedades não usuais dos óxidos nanocristalinos são, por exemplo, primariamente o resultado da maior área interfacial, ou resultantes de uma dependência das propriedades com o tamanho de grão [56]. Todas as características associadas com as regiões de contorno de grão têm um efeito negativo nas propriedades de transporte iônico em eletrólitos cerâmicos. As fases vítreas segregadas geralmente têm maior resistividade que a rede e impedem o fluxo de íons, além de reduzir a resistência mecânica e tenacidade, devido a uma mais fácil propagação de trincas na frágil fase vítrea [17]. Porém, no regime nanocristalino, Suzuki *et al* [48] e Ruiz – Trejo *et al* [41] observaram que a condutividade eletrônica aumenta e a energia de ativação diminui com a redução do tamanho de grão nos sistemas de céria dopada. A condutividade total das amostras

nanocristalinas pode ser atribuída à condutividade do contorno de grão devido ao maior volume de contorno de grão, uma vez que a energia de ativação encontrada, entre 1,0 e 1,3 eV é próxima aos valores referentes à condutividade de contorno de grão reportados na literatura para amostras microcristalinas. Estes resultados indicam que na céria dopada com gadolínio nanocristalina a condutividade iônica é principalmente controlada pela região de contorno de grão [48, 55]. Suzuki et al [26, 55] observaram que a condutividade iônica de céria dopada com gadolínio com grãos nanométricos aumenta com a redução do tamanho de grão enquanto a energia de ativação diminui devido à redução da entalpia de formação de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, a condutividade eletrônica da céria com grão de 10 nm de tamanho aumenta 4 ordens de grandeza comparando-se com um material com grãos de 5 μm .

Outros autores [56] encontraram resultados semelhantes: a resistência de contorno de grão de nanocristais é várias ordens de grandeza menor que a dos cristais de dimensão micro e o valor da resistência por contorno é mais que 10^3 vezes menor nos nanocristais. Contudo, apontam uma razão diferente da apresentada por Suzuki et al: a dependência da segregação de impurezas com o tamanho de grão. A concentração de impurezas no contorno de grão diminui com o aumento da área interfacial [57]. Chiang et al [56, 57] propõem a existência de sítios no contorno de grão onde a entalpia de formação de vacâncias é menor que na rede.

Amostras nanocristalinas de CeO_2 são aproximadamente duas ordens de grandeza mais condutivas que as microcristalinas na faixa de PO_2 de 1 a 10^5 Pa e mostram um aumento da condutividade com a redução da pressão parcial de oxigênio [56], devido à menor entalpia de formação de vacâncias de oxigênio [48]. O mesmo autor encontrou resultado semelhante para ZrO_2 que, a 600 °C apresenta condutividade elétrica duas ordens de grandeza superior à forma microcristalina, embora não se faça menção se tal condutividade é iônica ou eletrônica.

Segundo Boaro et al [58] a difusividade de vacâncias de oxigênio é cerca de duas ordens de grandeza maior no óxido nanocristalino que no

microcristalino, devido à menor densidade atômica das regiões de interface. Já a difusividade de íons oxigênio é da mesma ordem de magnitude em ambos os óxidos. No óxido microcristalino a menor difusividade das vacâncias é compensada pela sua maior concentração.

O tamanho de grão da céria dopada com gadolínio é substancialmente menor comparado ao da espécie não dopada, evidenciando a influência do Gd na cinética de crescimento de grãos. Isso pode se dar tanto pela inibição do movimento de contornos de grão (“pinning”) quanto pela alteração de fatores termodinâmicos, como energia de superfície e de contorno de grão, uma vez que os ângulos diedrais são determinados pela razão entre as energias específicas da superfície e do contorno de grão [48]. Os sistemas nanocristalinos preservam nos cristais uma estrutura de baixa energia às custas das regiões de contorno, onde todos os desalinhamentos estão concentrados, formando uma estrutura desviada do equilíbrio [57]. Porém, essa elevada ordem no interior dos grãos e baixa concentração absoluta de defeitos pontuais não justificaria a redução da energia de ativação observada. Esta termodinâmica única de defeitos tem origem em nível atômico e os sítios atômicos de menor entalpia de formação de vacâncias estão localizados nos contornos de grão, como já foi citado anteriormente. A redução preferencial e formação de vacâncias de oxigênio nestes sítios resultam na doação de elétrons à rede que, então, participa do processo de condução por pequenos pólarons. Deste modo, é como se os nanocristais fossem “dopados” por suas próprias interfaces [56]. Concluindo, em óxidos nanocristalinos, mesmo uma pequena fração de sítios interfaciais com energia de defeitos alterada pode dominar o comportamento de defeitos e transporte do sólido como um todo.

Segundo Badwal e Rajendran [17], características micro e nanoestruturais no interior dos grãos, como crescimento coerente de precipitados de outra fase, inclusões de segunda fase, variações composicionais e formação de microdomínios, estruturas moduladas ou fases ordenadas podem afetar as propriedades elétricas e mecânicas. Gorelov et al [49] observaram que a condutividade elétrica da cerâmica sinterizada aumenta com o aumento da densidade das amostras, mas pelos resultados obtidos concluiu que isso não

se deve a um aumento da quantidade de fase condutiva por volume com a redução da porosidade e sim, a mudanças no estado dos contornos de grão.

Além disso, uma característica comum de nanomateriais consolidados de alta densidade é sua dureza significativamente maior em comparação a materiais microcristalinos [59].

No entanto, é muito importante a observação de Hui et al [18] de que os efeitos de tamanho de grão, para um sólido cristalino ser considerado nanométrico, podem ser observados para tamanhos inferiores a 100 nm. É igualmente importante mencionar a observação de que, entre a faixa de tamanho micrométrica e a nanométrica, a condutividade elétrica não varia monotonicamente com o tamanho de grão.

2.8 Obtenção de Pós Nanométricos de Soluções Sólidas de CeO₂

Em princípio, qualquer método capaz de produzir materiais policristalinos muito finos pode ser usado para produzir materiais nanocristalinos. Os métodos comumente empregados para isso são: 1) processos por fase vapor: condensação em gás inerte, 2) processos por fase líquida: eletrodeposição, solidificação rápida, 3) processos por fase sólida: moagem de alta energia e 4) processos em fase gel: coprecipitação, método sol – gel, combustão, processo Pechini e modificações deste, apenas pra citar alguns exemplos.

Recentemente, Cushing et al [60] publicaram uma extensa e detalhada revisão de métodos de preparação de partículas inorgânicas nanométricas em fase líquida. Dentre todos estes métodos os mais freqüentemente usados para a preparação de óxidos cerâmicos, particularmente soluções sólidas baseadas em céria, são os métodos de combustão [9, 54, 60], precipitação, incluindo precipitação usando amônia, carbonato de amônio, hidrato de hidrazina, ácido oxálico, hidrólise forçada de sais inorgânicos, precipitação homogênea baseada em uréia ou em hexametilenotetraamina (HMT) [10, 61], processos hidrotérmicos [6, 62], hidrólise forçada [63], pirólise de soluções aquosas [60], condensação em gás inerte (inert gas condensation) [60, 63], além de sol – gel [4, 60, 61] e do processo Pechini [54, 61, 64].

O processo Pechini tem sido usado para a preparação de pós ultrafinos de uma grande variedade de óxidos cerâmicos em temperaturas de calcinação relativamente baixas [39, 64] e baixo custo [39]. Baseia-se na formação de complexos metálicos com ácidos carboxílicos, geralmente ácido cítrico, seguido de uma reação de polimerização com um álcool polihidroxilados, geralmente etileno glicol, formando poliésteres [61, 64]. A técnica de Pechini tem a vantagem de evitar o risco de separação dos cátions, uma vez que os nitratos são dissolvidos em água com o ácido cítrico e o polímero. Na policondensação e polimerização os íons são incorporados na rede do polímero sem a precipitação, permitindo a obtenção de uma composição uniforme [39, 65]. O princípio do método está baseado na habilidade dos ácidos carboxílicos de quelar íons metálicos, podendo ser poliesterificados com álcoois polihidroxilados. A resina polimérica resultante distribui os íons metálicos quelados pelo ácido cítrico através da rede por ela formada num arranjo tridimensional. A decomposição térmica destes intermediários poliméricos forma partículas finas do óxido [64].

É importante ressaltar que o fato de se obter um pó de natureza nanométrica não é suficiente para garantir uma boa sinterabilidade do pó, dado que a natureza e a extensão de aglomerados entre os cristalitos têm grande influência nas características de sinteração [39, 54]. Devido à elevada área superficial e atividade química das nanopartículas, a aglomeração e subsequente ou concomitante formação de agregados duros são os principais problemas enfrentados na obtenção de nanopós [6]. Agregados duros são prejudiciais aos comportamentos de compactação e sinterização [4, 10, 52, 59, 66]. A atração entre as partículas advém de forças eletrostáticas, forças de van der Waals e forças de adsorção de superfície que se tornam muito mais significativas com a redução do tamanho de partículas [59]. As partículas atraídas por interações fracas podem deslizar facilmente para o interior dos vazios durante a compactação, enquanto as partículas em agregados duros requerem elevadas forças de cisalhamento para quebrar os pescoços para então poderem movimentar-se [52]. A existência de agregados duros tem papel decisivo na sinterabilidade, pois levam a densificação localizada e deixam uma

significativa fração de porosidade residual [4]. Este pode ser considerado o fator dominante no comportamento de sinterização de um pó.

Em pós aglomerados a sinterização começa no interior do aglomerado e, assim, os aglomerados dão origem a cristais micrométricos com poros interaglomerados fechados [49] que não são eliminados na sinterização, a não ser em altas temperaturas [10] e a densidade de cerâmicas nanocristalinas compactadas é fortemente controlada pela porosidade aberta [51].

O tamanho de aglomerado, mais do que o das partículas em si, controla o comportamento de sinterização e, quanto menor o tamanho de partículas, maior o tamanho de aglomerados [59, 67]. Os pós não aglomerados sinterizam em menor temperatura, ainda que tenham tamanho de partícula maior. Aglomerados fracos empacotam uniformemente, resultando em retração homogênea do pó compactado até densificação completa. A distribuição de tamanho de partículas afeta a densificação e, portanto, a densidade após a sinterização. Com o início da densificação, as regiões mais empacotadas densificam primeiro, afastando-se das regiões circundantes e deixando, assim, grandes poros que inibem a densificação completa [4]. Em qualquer caso, os compactos verdes preparados a partir de pós contendo aglomerados forte ou fracamente ligados possuirão regiões densas e frouxamente empacotadas e uma estrutura de poros irregular. A sinterização destes compactos vai produzir cerâmicas com crescimento de grãos heterogêneo, baixa densidade, poros grandes, grande concentração de trincas e, por isso, pobre em propriedade mecânicas e elétricas [17].

A formação de agregados duros pode ser explicada com base na química de superfície. Em géis aquosos, as partículas do óxido hidratado estão cercadas de água molecular. Quando duas partículas estão em contato próximo, as pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila terminais mantêm-nas unidas. Com a eliminação de água decorrente da secagem do pó, as pontes de hidrogênio se formam entre grupamentos hidroxila terminais de diferentes partículas. Devido a esta ainda maior proximidade das novas pontes de hidrogênio formadas, uma posterior desidratação leva à formação

preferencial de ligações entre partículas, levando à formação de agregados duros [4].

Para explicar a formação de agregados em pós cerâmicos, Fedors e Landel [66] propuseram um modelo de processo em duas etapas. A primeira consiste na adsorção ou imobilização na superfície, por cada partícula primária, de uma fina camada de líquido, que para fins de aproximação inicial pode ser considerada constante e independente do raio da partícula. Assim, as partículas “compostas” consistem de uma partícula primária circundada por uma “casca” líquida. A segunda etapa é a reunião de partículas compostas, formando agregados de diferentes tamanhos. O líquido contido nos espaços intersticiais no interior dos agregados é imobilizado e a superfície do agregado é porosa já que o líquido daí não contribui para o volume efetivo do agregado. O volume ocupado pelo agregado é maior que a soma dos volumes individuais das partículas que o formam, pois o empacotamento das partículas aí não é perfeito, com muitos vazios intersticiais.

A importância do controle de agregados e aglomerados está em que o problema mais comum na nanosinterização é a eliminação de poros grandes que se originam do compacto verde. A maior taxa de densificação ocorre para o menor tamanho de poros [68]. A microestrutura formada nos estágios iniciais de sinterização é crítica na obtenção de uma alta densidade final [69].

2.9 Aspectos Relevantes para Solução dos Principais Problemas de Síntese e Sinterização

A estrutura, resistência e tamanho dos aglomerados dependem das condições de calcinação e da morfologia das partículas ou da estrutura do gel durante a síntese [17]. O caráter da porosidade, isto é, forma e distribuição na amostra sinterizada, tem influência nas propriedades do material. Por exemplo, corpos cerâmicos com poros nanométricos e uniformemente distribuídos apresentam resistência mecânica superior a de corpos com poros maiores e localizados, considerando um mesmo volume total de porosidade [14]. A densidade de sinterização é influenciada, entre outras coisas, pela temperatura

e tempo de sinterização e as características do pó inicial [13]. Além disso, características micro ou nanoestruturais especiais na cerâmica sinterizada podem ser criadas pelo cuidadoso controle da morfologia do pó, condições de sinterização e tratamento térmico [17]. Termodinamicamente, os nanopós são instáveis devido à elevada área superficial. As nanopartículas têm energias superficiais diferentes em relação às partículas micrométricas, devido a um arranjo atômico local diferente na superfície. Cineticamente, a sinterização de nanopós é significativamente acelerada, por isso, a faixa de sinterização, $0,2 - 0,3 T_f$, é bastante deslocada em relação aos pós convencionais, $0,5 - 0,8 T_f$ [68].

A densidade do corpo sinterizado depende das características do pó: distribuição de tamanho de partículas, morfologia, umidade adsorvida. No caso de partículas tamanho de tamanho não uniforme, a densidade de empacotamento também muda com a distribuição de tamanho de partículas e o correspondente percentual mássico de partículas com um certo tamanho [52]. Ferkel e Hellmig [52] demonstraram que uma simples moagem é capaz de quebrar aglomerados do nanopó sem reduzir o tamanho de partículas primárias. A moagem aumentou a densidade a verde em 15% e permitiu a obtenção de 95% de densificação após sinterização, contra 80% do pó não moído.

Zhang e Ma [10] propõem moagem a seco em moinho de bolas para quebra dos agregados formados durante a calcinação. Este procedimento altera a distribuição de tamanho de partículas, que passa de bimodal para monomodal estreita, e a morfologia das partículas. A energia produzida pela moagem a seco é alta o suficiente para quebrar os agregados.

Jung et al [4] sugerem uma modificação do método Pechini, tratando o gel com um álcool de longa cadeia e elevado ponto de ebulição (octanol). A substituição da água pelo octanol com leve aquecimento do gel no álcool permite um controle da formação dos agregados. No começo da secagem as cadeias longas do álcool substituem as de água, que formariam as pontes e, a longa cadeia impede uma maior aproximação das partículas devido ao impedimento estérico. Seguindo este procedimento, foi possível obter uma

densificação de 92% a 1200 °C e um pó com tamanho de cristalito 20% menor que quando do uso do processo tradicional (de 500 – 2000 nm no processo convencional para 90 – 150 nm no processo modificado, indicando interação mais fraca entre os cristalitos).

Na preparação de pós nanométricos de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{VO}_4$ por combustão, usando etilenoglicol e polietilenoglicol de diferentes pesos moleculares, Vivekanandhan et al [64], observaram que os álcoois de maior cadeia reduzem a porosidade do intermediário polimérico, prejudicando a etapa de combustão e, assim, deixando um resíduo de impurezas orgânicas no pós, e que o etilenoglicol permitiu a obtenção de pós de dimensões nanométricas livre de orgânicos.

Os estágios finais da sinterização são sempre acompanhados por um rápido crescimento de grãos, pois as forças motrizes de capilaridade (envolvendo superfície) e o crescimento de grãos (envolvendo contornos de grãos) são comparáveis em magnitude, ambos proporcionais ao recíproco tamanho de grão. É possível suprimir o estágio final de sinterização explorando-se a diferente cinética de difusão entre grão e contorno de grão e migração grão – contorno. Chen e Wang [70] propõem um perfil de aquecimento em dois estágios. A amostra é primeiramente aquecida a uma alta temperatura para atingir uma densidade intermediária e depois é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa até que se atinja a completa densificação. O sucesso do método, no entanto, depende de uma densidade inicial suficientemente alta, obtida na primeira etapa. Os autores chegaram a um valor de 75% como mínimo adequado para a segunda etapa. Uma vez que a segunda etapa ocorre em uma microestrutura “congelada”, ela deve apresentar uma cinética mais lenta, ainda assim suficiente para se atingir plena densificação, enquanto provê o benefício de supressão de crescimento de grãos. Isso ocorre graças à supressão da migração de contorno de grão, enquanto a difusão contorno – grão permanece ativa. A migração de contorno de grão é um processo termicamente ativado e pode, assim, ser suprimida em menores temperaturas.

2.10 Uso de aditivo de sinterização: co - dopagem

A dificuldade de sinterização da céria em temperaturas abaixo de 1600 °C representa um entrave à sua comercialização e possível utilização em pilhas a combustível de óxido sólido, como já mencionado anteriormente. Muitos estudos têm sido feitos na preparação de pós de céria ultrafinos. Por outro lado, pouco se tem estudado a respeito da densificação de cerâmicas baseadas em céria com o uso de aditivos de sinterização [24, 71]. No entanto, mesmo pós ultrafinos podem requerer temperaturas em torno de 1200 °C para densificação, sendo que esta temperatura já é suficientemente alta para provocar redução parcial do cério [72].

O fluxo de átomos ao longo do contorno de grão (J) é dado por:

$$J = MC\nabla\mu \quad (2.3)$$

onde M é a mobilidade atômica ao longo do contorno de grão, C é a concentração de vacâncias e $\nabla\mu$ (gradiente do potencial químico entre o pescoço da partícula e uma superfície livre) é a força motriz para a sinterização. Dopantes capazes de elevar um ou mais destes parâmetros são potenciais candidatos a contribuir para a redução da temperatura de sinterização [73]. Não é tarefa fácil, entretanto, definir a maneira exata como um determinado dopante age. Nicholas e De Jonghe [73] citam alguns exemplos: formação de fase líquida pode alterar M e aumentar $\nabla\mu$ por efeito de capilaridade; substituição na região de contorno de grão quando do uso de dopantes com diferença de tamanho ou carga em relação aos íons da rede podem alterar M ou C ; a segregação de dopantes para o contorno de grão pode alterar M devido à formação de segunda fase ou seqüestro de impurezas silicosas (SiO_2). Espera-se que um aditivo de sinterização seja capaz de melhorar a sinterização por formação de fase líquida ou melhorar o fluxo de átomos ao longo do contorno de grão. No primeiro caso, o dopante deve segregar no contorno de grão e não se dissolver no interior dos grãos.

Nicholas e De Jonghe [73] sugerem o critério da “inclinação de Vergard” (X) para escolha de dopantes com potencial de induzir redução na temperatura de sinterização de um sistema, no caso, céria dopada com gadolínia. A

solubilidade de um dopante na céria é inversamente proporcional ao quadrado da “inclinação de Vergard” (X), que no caso do CeO_2 pode ser descrita pela equação:

$$X = (0,022r_i + 0,00015z_i) \quad (2.4)$$

onde r_i é a diferença entre o raio iônico do dopante e do Ce^{+4} com coordenação 8 e z_i é diferença entre a carga do cátion dopante e Ce^{+4} . Seguindo este critério, estudaram o efeito da co-dopagem com Al^{+3} , Ni^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Li^{+1} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^{+1} na sinterização de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$. Dentre estes, apenas Mg^{+2} descumpriu o critério proposto e Al^{+3} e K^{+1} mostraram efeito negativo, Ni^{+2} , Mg^{+2} e Ca^{+2} apresentaram apenas efeito marginal e os demais (Mn^{+3} , Fe^{+3} , Li^{+1} , Cu^{+2} , Co^{+2} e Zn^{+2}) apresentaram efeito positivo. Estes resultados mostraram boa concordância com literatura, segundo os autores.

Kleinlogel e Gaukler [20] demonstraram a eficiência do uso de Co_3O_4 como aditivo de sinterização de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ promovendo sinterização via fase líquida. Uma concentração de 0,5 – 2% mol de Co_3O_4 promoveu drástica redução na temperatura de sinterização, permitindo-se obter, em temperaturas abaixo de 1000 °C densificações de 99%. Os autores reportam resultados semelhantes para CuO , NiO , Mn_2O_3 e Fe_2O_3 em concentrações iguais e inferiores a 2% mol. Por outro lado, a condutividade total permaneceu inalterada para concentração de até 2% em mol do dopante e provocou ligeira redução para concentração acima disto, indicando que até 2 % em mol, não há formação de uma camada rica em cobalto no contorno de grão bloqueando a condutividade iônica.

Em eletrólitos sinterizados em baixa temperatura (900 °C) e por curto período de tempo (10 minutos), Kleinlogel e Gaukler [74] identificaram um contorno de grão rico em cobalto e, paralelamente, observaram uma mesma condutividade total que as amostras sem o aditivo bem como uma condutividade eletrônica ao longo dos contornos de grão ricos em cobalto. Não foi observada condutividade eletrônica no interior dos grãos devido à baixa concentração do Co. Para maiores concentrações do aditivo, bem como amostras sinterizadas em temperaturas mais altas ou por tempos maiores (2 h, 50 h), esta contribuição não foi observada.

Em trabalhos posteriores, Kleinlogel e Gaukler [72], mostraram que pequenas quantidades, de 1 a 5% mol de Co, Cu, Mn, Fe e Ni podem ser extremamente eficientes em se obter amostras de CGd densas (98%) em temperaturas tão baixas quanto 850 °C com altas taxas de retração, enquanto as amostras de CGd puras densificaram apenas acima de 1200 °C. O teor de 5% mol foi apontado como a concentração limite para este efeito positivo. Eles atribuem isto à fusão dependente do tamanho de grão (partículas menores fundem em temperaturas mais baixas) do dopante na região de pescoço no contato entre as partículas.

Lee et al. [24] estudaram o efeito da adição de óxido de gálio Ga_2O_3 no comportamento de sinterização da cerâmica $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ preparada pelo método de coprecipitação, no que observaram um aumento da densidade e também do tamanho de grão com teores de Ga_2O_3 de até 5% em mol. Valores acima deste promovem a redução, tanto de densidade quanto de tamanho de grão. Um conteúdo elevado de Ga_2O_3 reduz o tamanho de grão por um efeito de fixação (“pinning”) pela precipitação do aditivo.

Comparando trabalhos feitos com soluções sólidas de céria preparadas por diferentes métodos (coprecipitação e mistura de óxido, respectivamente), Lee et al. [24, 75] encontraram efeitos distintos da adição de Ga_2O_3 no comportamento de sinterização. Os autores estabeleceram que os comportamentos de sinterização e densificação das cerâmicas baseadas em céria dependem fortemente das características do pó de partida. Com adição de 0,5% mol de Ga_2O_3 foi obtido o maior valor de densidade, acima de 96,5% da densidade teórica. Esta adição promoveu ainda o crescimento de grão, com grande homogeneidade na microestrutura. Conteúdos acima de 2% mol do aditivo levam à formação de fases secundárias, $Gd_3Ga_5O_{12}$. Esta fase não foi detectada quando do uso do pó preparado por coprecipitação [24, 73]. Ensaio de difração de raios X de amostras contendo 0,5% mol de Ga_2O_3 detectou redução do parâmetro de rede comparando com amostras não dopadas. Esta redução foi atribuída à substituição de íons Ce^{+4} (0,97 Å) por íons menores Ga^{+3} (0,61 Å), indicando boa dissolução do Ga_2O_3 na céria dopada com gadolínio. As vacâncias de oxigênio geradas pela substituição de Ce^{+4} por Ga^{+3}

facilita a densificação e promove a mobilidade de contorno de grão. Além disso, a adição do Ga_2O_3 pode induzir grande distorção na rede devido à já mencionada diferença de tamanho dos íons Ga^{+3} e Ce^{+4} , que por sua vez promove a mobilidade de contorno de grão devido ao efeito de dopante de tamanho severamente pequeno [24].

O maior tamanho de partículas dos pós comerciais pode diminuir o equilíbrio de solubilidade do Ga_2O_3 na céria dopada com gadolínia. Por outro lado, um excesso do aditivo é precipitado e este inibe o crescimento de grão e diminui a densificação comparando com o uso de quantidades menores do mesmo. Provavelmente isso se deve a uma deformação causada pela diferença no módulo elástico e no coeficiente de expansão térmica entre o precipitado e a céria.

Segundo Lee [76], a redução na temperatura de sinterização da céria dopada com gadolínia (97% a 1250 °C) com o uso de $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ (0,5% mol) deve-se à formação de uma fase líquida eutética entre a céria dopada com gadolínia e o $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$. Ele menciona que reporta-se na literatura a formação de um eutético a 1270 °C para a composição $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$. Em seu trabalho, porém, Lee considerou a formação deste eutético a 1250 °C.

Yoshida et al. [77] reportam que a sinterização de ceria dopada com samária é significativamente melhorada com a adição de 1% de gália. Amostras dopadas e sinterizadas a 1450 °C apresentaram aproximadamente o mesmo tamanho de grão e condutividade elétrica que amostras sinterizadas a 1600 °C sem o aditivo.

Usando pós comerciais, Zhang et al [71] estudaram adições de 0,25, 1 e 3% (razão atômica) de CoO à céria. Dentre estes valores, 0,25% mostrou ser o mais adequado à densificação, pois com ele obtém-se um maior valor de densidade em temperaturas mais baixas (aproximadamente 92% da densidade teórica a 1300 °C e cerca de 99% da densidade teórica a 1450 °C contra aproximadamente 97,5% da densidade teórica a 1550 °C quando do uso de 3% do aditivo). As amostras com 0,25% de CoO também são as que apresentam maior tamanho de grão. Teores mais altos do dopante reduzem a densidade final. Com 3% do aditivo, encontram-se muitos poros aprisionados ao longo dos

contornos de grão e nos grãos em si. Ao contrário de Kleinlogel e Gauckler [72, 74], Zhang et al [71] acreditam que a rápida densificação das amostras contendo CoO não se trata de densificação via fase líquida e sim, que a rápida mobilidade dos contornos de grão deve-se à formação de vacâncias de oxigênio na céria dopada com CoO. Isso porque, segundo eles, pode-se afirmar que os íons Co^{+2} residem principalmente em substituição aos íons da rede.

Gil et al [78] estudaram a adição de diferentes concentrações (0,2 – 2% em massa) de Bi_2O_3 ao sistema $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$. Observaram uma grande contribuição à densificação. A adição de 0,2% em massa reduziu a temperatura de sinterização para 95% de densificação de 1580 para 1370 °C. Com adição de 0,5% em massa, observaram redução no tamanho médio de grãos e ainda um aumento na condutividade iônica total das amostras. Observaram, ainda, confrontando vários teores e diferentes condições de sinterização, uma forte dependência do processo para o resultado final. Em trabalho posterior, Gil et al [79] identificaram 3 zonas de crescimento de grão para amostras de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ não dopadas e dopadas com 1% em massa de Bi_2O_3 sinterizadas por 2 h: de 1000 a 1200 °C, sem crescimento de grão; de 1200 a 1400 °C, moderado crescimento de grão; de 1400 a 1600 °C, rápido crescimento de grão.

Em materiais com alta pureza, as cargas espaciais existentes nos contornos de grão dominam o efeito bloqueante de contornos de grão. Na céria, os contornos são positivamente carregados, o com baixa concentração de vacâncias de oxigênio. A origem desta carga positiva ainda não é bem entendida podendo ter origem em efeitos intrínsecos da segregação de vacâncias de oxigênio ou em efeitos extrínsecos, pela segregação de impurezas e/ou dopantes nos contornos de grão. Metais de transição usados como aditivos de sinterização ou agentes sequestrantes de SiO_2 em eletrólitos baseados em céria, praticamente segregam exclusivamente nos contornos de grão, devido ao menor raio iônico do aditivo em comparação aos cátions da rede. Segregados, estes metais de transição podem existir como defeitos pontuais carregados, alterando o excesso de cargas e, conseqüentemente, a

resistividade do contorno de grão, desde que em concentrações suficientemente baixas para não formar segunda fase ao longo dos contornos. Neste contexto, Ávil–Paredes e Kim [34] avaliaram a possibilidade de manipular as cargas positivas excedentes nos contornos de grão pela adição de pequenas quantidades (0,5% mol) de metais de transição (Cu, Mn, Co, Fe) em $Ce_{0,99}Gd_{0,1}O_{2-x}$. Observaram que Co e Fe causam uma redução na resistividade do contorno de grão de uma ordem de grandeza (amostras com grãos de 17 – 39 μm) e ainda, que no caso do Fe, esta é a concentração ideal para reduzir a resistividade do contorno de grão. Concentrações acima e abaixo de 0,5% em mol já apresentam efeitos negativos.

Hui et al [18] mencionam estudos em que pequenas adições de co-dopantes à céria dopada com Gd ($Ce_{1-x-y}Gd_xM_yO_{2-\delta}$; M = Ca, Fe, Pr; x = 0,09; 0,10; 0,18; 0,19; 0,20; y = 0,01; 0,02) melhoram substancialmente a condutividade do contorno de grão em relação às amostras não dopadas.

2.11 Novos materiais para PACOS para operação em baixas temperaturas: compósitos céria dopada – carbonato

A pesquisa e desenvolvimento em pilhas a combustível está vivendo uma terceira fase histórica importante, impulsionada fortemente pelos conceitos ambientais e pela indústria automobilística. É importante mencionar que a tecnologia de pilhas a combustível terá ambos impactos de longo e curto prazo em nossa sociedade. Hoje em dia, nenhuma das tecnologias de pilhas a combustível existente é capaz de prover uma solução universal para corrigir os atuais problemas de geração de energia e proteção ambiental, dado que todos possuem vantagens e desvantagens próprias [80, 81].

Os desafios e oportunidades futuras devem ser, portanto, cuidadosamente ponderados. Zhu et al. [81] propõem como estratégia o desenvolvimento de um sistema de pilha a combustível avançado que integra as vantagens da tecnologia atual para criar um novo sistema competitivo de pilhas a combustível. Nas pilhas a combustível convencionais de carbonato

fundido (PACCF) o obstáculo inerente à sua comercialização está associado à corrosão do material. Muitos esforços têm sido feitos na tentativa de solucionar este problema e ao que tudo indica, o uso de carbonatos sólidos poderia significativamente reduzir este problema. Neste sentido, em 1999 Bin Zhu et al. [81] iniciou um programa de pesquisa neste âmbito e, por tentativa e erro, fez uma importante descoberta para materiais baseados em carbonatos sólidos, associados em compósitos com uma fase óxida, particularmente com um óxido condutor, como por exemplo, a céria. Apesar de todo o potencial destes materiais compósitos mostrado na literatura as pesquisas neste contexto estão restritas a poucos grupos [80, 82, 83 - 91]. Deste modo, o debate em torno de tópicos como mecanismo de condutividade (transporte iônico no cerne do material, transporte interfacial ou mesmo ambos), modelagem da área interfacial cerâmica/ sal, características exatas do sistema (trata-se de um eletrólito sólido compósito ou de um eletrólito misto sólido/fundido?), o papel e a natureza das espécies portadoras de carga (íons carbonato, íons oxigênio, prótons, íons alcalinos), estabilidade em longo prazo, etc., permanece em aberto [92]. Isto reforça a importância de se compreender melhor os mecanismos que levam a esta considerável melhoria na condutividade, com as vantagens acima mencionadas.

Para uma compreensão do potencial destes materiais compósitos baseados em céria, a Figura 2.5 é apresentada, na qual é mostrada a condutividade elétrica deste material em comparação com a céria dopada com gadolínio e da zircônia estabilizada com ítria [80, 81].

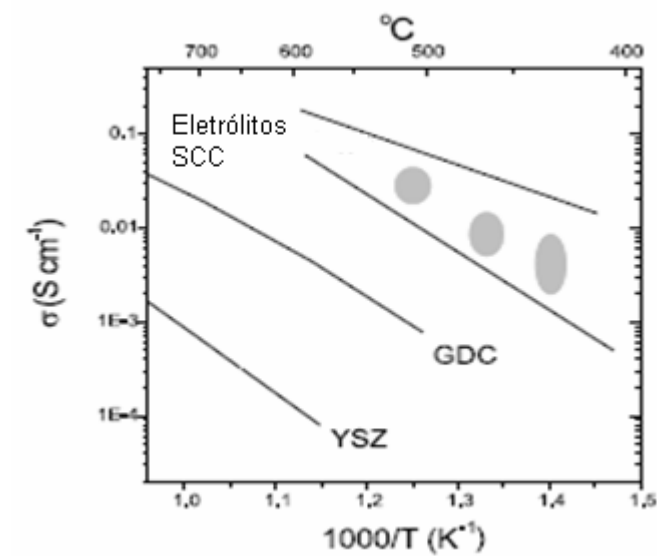


Figura 2.5 Condutividade elétrica de diversos compósitos baseados em ceria (SCC), comparada às da céria dopada com gadolínio (GDC) e zircônia estabilizada com ítria (YSZ). [80, 81]

Em se tratando de materiais compósitos, um dos principais fatores determinante de suas propriedades é a composição, conforme discutido por diversos autores [81, 84, 93]. A Figura 2.6 de Zhu et al [84] complementa a anterior e compara a condutividade de ceria dopada com samário (SDC) com as de compósitos samária – carbonato (Sm_2O_3 – carbonate) e céria dopada com samário – carbonato (SDC–carbonate), dentre os quais, o terceiro é o mais condutivo.

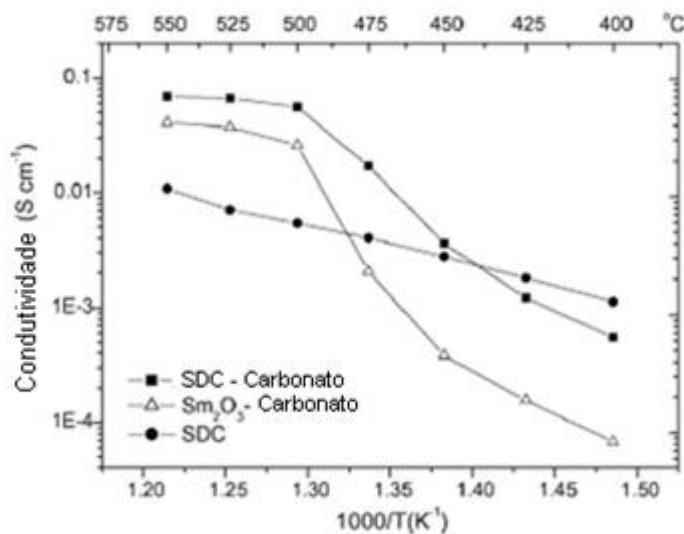


Figura 2.6 Dependência da condutividade (medida ao ar) com a temperatura de ceria dopada com samário (SDC), compósitos samária – carbonato (Sm_2O_3 – carbonate) e céria dopada com samário–carbonato (SDC–carbonate) [84].

A baixa condutividade do óxido de samário observada a baixas temperaturas sofre uma importante mudança com o aumento da temperatura acima de 500°C , revelando um relevante papel do carbonato neste processo, dado que este compósito segue o mesmo comportamento daquele SDC–carbonato e ambos têm um comportamento bem distinto da céria dopada com samário.

Por outro lado, a Figura 2.7 [84] e a Figura 2.8 [94] mostram como o teor de carbonato no compósito interfere na condutividade. Zhu et al [84] destacam que o significativo aumento da condutividade ao se atingir o teor de 30% em fração volumétrica de carbonato na composição do material é coerente com valores típicos necessários para percolação de fase secundária dispersa em um material compósito. Como uma conclusão destas três últimas figuras apresentadas, aponta-se a existência de efeito compósito que melhora substancialmente o desempenho de condutores iônicos misturados ao sal, uma fração volumétrica mínima do carbonato para assegurar sua percolação e diferentes desempenhos a depender da fase óxida constituinte do compósito.

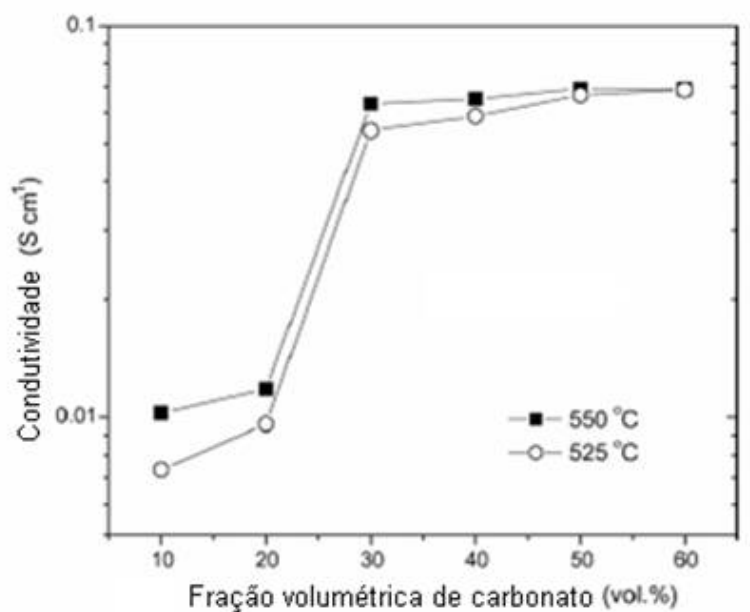


Figura 2.7 Conduividade do composto SDC-carbonato em função da fração volumétrica de carbonato. [84].

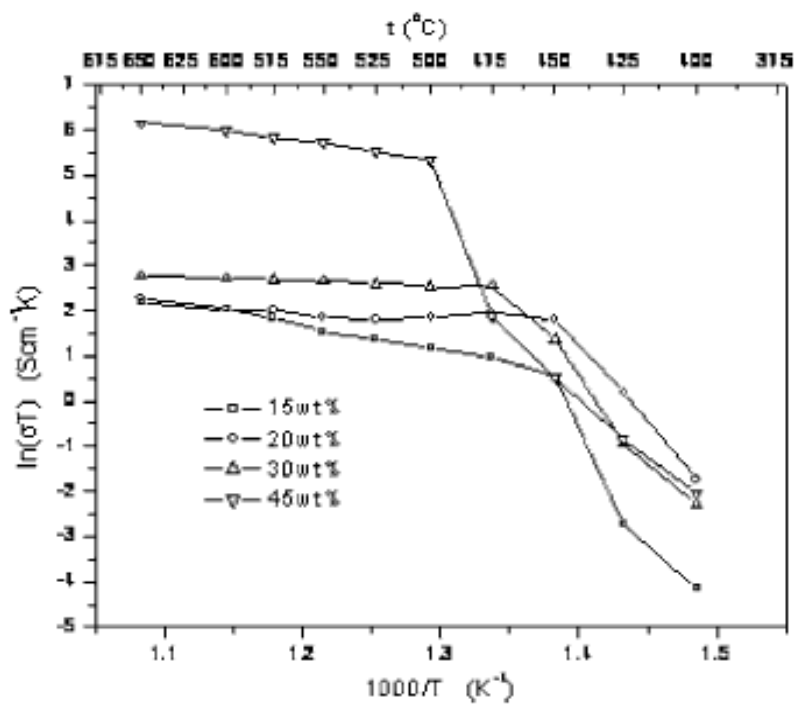


Figura 2.8 Gráficos de Arrhenius do composto SDC – carbonato (62 % mol Li_2CO_3 – 38% mol K_2CO_3) [94]

Para composições com fração volumétrica de sal acima dos 30%, Zhu [84] observa que os compósitos óxido-sal tipicamente apresentam uma brusca mudança na energia de ativação em temperaturas geralmente na faixa de 400 – 500 °C (Figura 2.9), ao que Schober [87] e Zhu et al. [84] chamam de transição de fase superiônica/ superprotônica na fase intermediária (“*boundary phase*”) entre as fases constituintes. Zhu et al [84] conceituam: condutores superiônicos são materiais que permitem uma avalanche de íons através de sua estrutura, levando a valores excepcionalmente altos de condutividade iônica, no estado sólido.

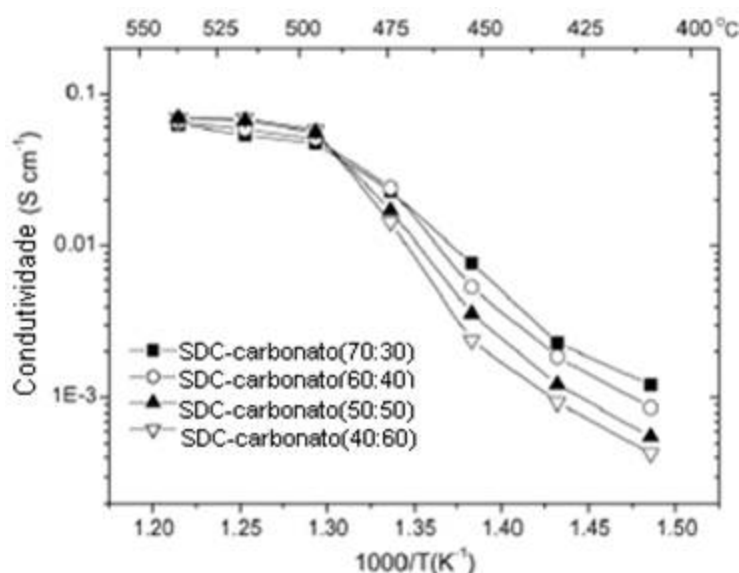


Figura 2.9 Dependência da condutividade com a temperatura do compósito SDC – carbonato contendo de 30 a 60% de carbonato. [84]

Schober [87], porém, observa tal transição mesmo com valores inferiores a 30% de sal. Isto, entretanto, não contradiz os autores acima mencionados, já que os próprios reconhecem que as propriedades elétricas não dependem apenas das frações volumétricas de cada fase contínua, como também da particular distribuição de cada uma delas. Schober [87] ainda menciona a transição nas composições por ele estudadas - $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ (BCY20) + 20% em massa $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (2:1) mostrado na Figura 2.10 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ +

20% em massa $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (2:1) -, que contêm valores inferiores de carbonato na composição.

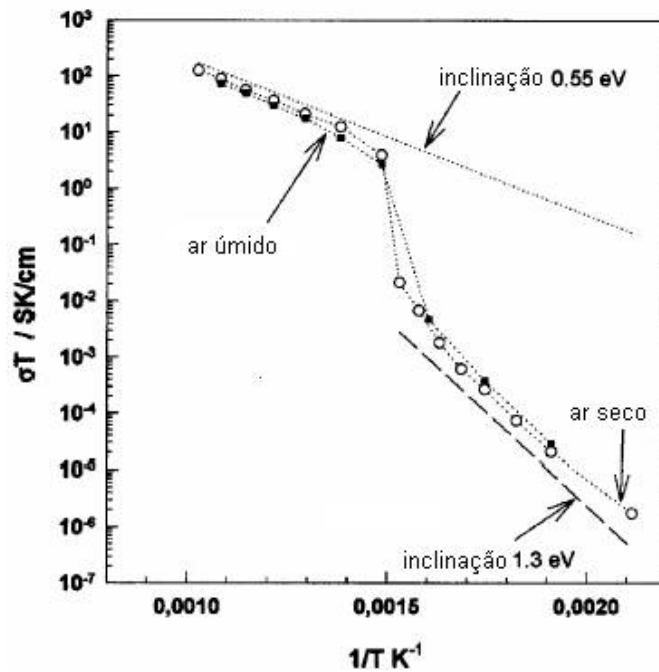


Figura 2.10 Curva de Arrhenius da composição $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCY20) + 20 % massa $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (2:1), mostrando a descontinuidade na energia de ativação (valores apresentados) [87]

Zhu [80] propõe um mecanismo para a condutividade elétrica em sistemas compósitos, mostrado na Figura 2.11:

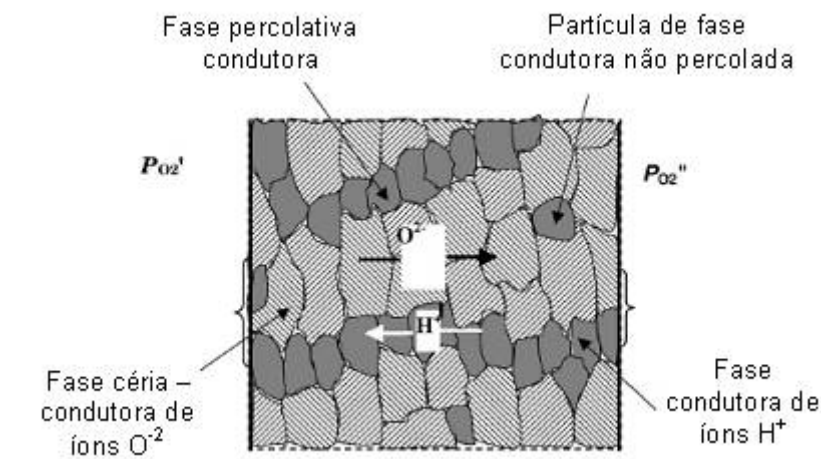


Figura 2.11 Duas fases percolativas interpenetradas entre a céria, condutora de íons oxigênio, e o sal, condutor protônico [80]

Segundo Zhu [80], o efeito compósito se dá em sistemas contendo duas fases sólidas sendo que uma possui moderada condutividade iônica e a outra é não condutora. A elevação na condutividade deve-se à alta condutividade nas camadas interfaciais entre a fase condutora e a fase isolante. Uma vantagem apontada por Huang et al [85] e Bodén et al [91] é a reduzida condutividade eletrônica em comparação aos sistemas céria dopada.

Em trabalho anterior, Zhu et al [86] detectaram significativas mudanças na topografia das partículas em função da temperatura: acima de 500 °C o carbonato fundido recobre homogeneamente a superfície das partículas de SDC, enquanto abaixo disso, as partículas aparecem mais finas e com interfaces definidas. A alta concentração de defeitos existente na fase nanoestruturada do óxido provê um grande número de sítios ativos para a condução iônica. Além disso, a alta difusividade através da interface de dimensão nanométrica promove uma cinética acelerada.

Muitos parâmetros estão envolvidos no mecanismo de condutividade destes materiais compósitos, como por exemplo, composição, temperatura e microestrutura. Ao que se sabe, está-se diante da coexistência de diferentes portadores de carga. O que ainda não é claro é o exato papel de cada uma das espécies envolvidas, o que torna clara a necessidade de maiores investigações.

Os eletrólitos condutores de íons oxigênio monofásicos apresentam limitações inerentes à maximização da condutividade iônica. A interface entre duas fases, com ênfase nas propriedades físicas e dinâmicas, pode representar caminhos para uma alta condutividade iônica. A grande região de interface em materiais bifásicos consistindo de duas fases condutoras iônicas com tamanho de partícula nanométricos tem a capacidade de conter concentração de íons móveis muito maior que o interior dos grãos ou o volume (“bulk”) do material [95].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos pós cerâmicos

Dois sistemas cerâmicos foram escolhidos para este estudo:

- CeO_2 dopada com Y_2O_3 , $\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.
- CeO_2 dopada com Gd_2O_3 , $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

As composições serão denominadas conforme a Tabela 3.1:

Tabela 3.1 Denominação das composições estudadas de céria dopada

Composição	Denominação
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	CY
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	CGd

Os pós cerâmicos foram preparados por síntese química, por um processo derivado do método de Pechini, na qual o etileno – glicol é substituído por um outro polímero, o hidroxí – etil – celulose (HEC), com o intuito de formar um pó com aglomerados mais fracos [96].

As matérias - primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos foram:

- Nitratos hidratados dos cátions
 - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99% de pureza)
 - $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9% de pureza)
 - $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9% de pureza)
- Ácido cítrico (Malinkrodt, pureza analítica);
- Hidroxí – etil – celulose (HEC), (Aqualon - Natrosol) com peso molecular $9,0 \cdot 10^4$ g/mol;
- Água destilada.

O método de síntese consiste em dissolver em água destilada e sob constante agitação os sais dos cátions nas proporções previamente determinadas acrescentando, em seguida e lentamente, o ácido cítrico até completa dissolução e, por fim e cuidadosamente, o HEC. A mistura permaneceu em agitação por aproximadamente 10 minutos e em repouso por 24 horas. Foram utilizadas as seguintes proporções:

- Cátions (total)/ ácido cítrico: 1/1 em mol
- Ácido cítrico/ HEC: $0,333 \cdot 10^6/1$ em mol
- Água/sólidos 1 mL/ 1g (determinado pela estequiometria de decomposição dos nitratos, num valor aproximado)

O volume de água deve ser ajustado de modo a ser o mínimo necessário para garantir a dissolução de todas as matérias-primas. O gel assim preparado foi seco em pequenas quantidades em béqueres de vidro, variando-se os seguintes parâmetros: volume de gel no béquer, temperatura, tempo, e ainda alguns fatores experimentais menores.

A determinação da melhor condição de secagem foi estabelecida por tentativa e erro, tendo como parâmetro fatores como: aspecto visual da espuma formada, observação da mesma ao microscópio e área superficial do pó precursor formado e do pó posteriormente calcinado.

O processo de secagem do gel estabelecido está descrito a seguir: béqueres de 50 ml de capacidade tampados com vidro de relógio foram postos em equilíbrio térmico com o forno a 250 °C por cerca de 8 minutos. Em cada béquer foram injetados 1,5 mL do gel com uma seringa, aguardando-se cerca de 3 minutos para a formação do precursor na forma de espuma. O béquer foi então retirado do forno e após alguns minutos o mesmo foi destampado e o precursor gentilmente transferido para um recipiente plástico, desprezando-se a fração aderida às paredes e ao fundo do béquer.

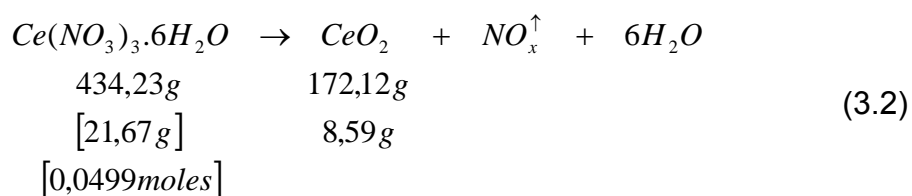
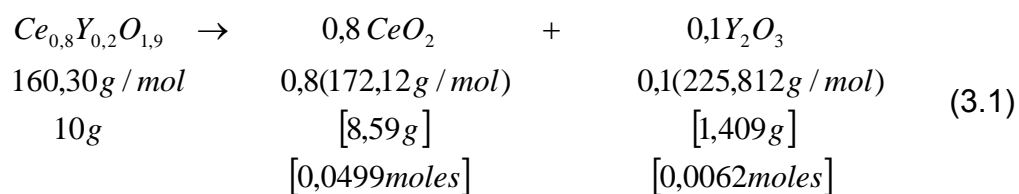
O gel foi produzido em bateladas de cerca de 30 mL de modo a obter-se aproximadamente 10 g do óxido por batelada.

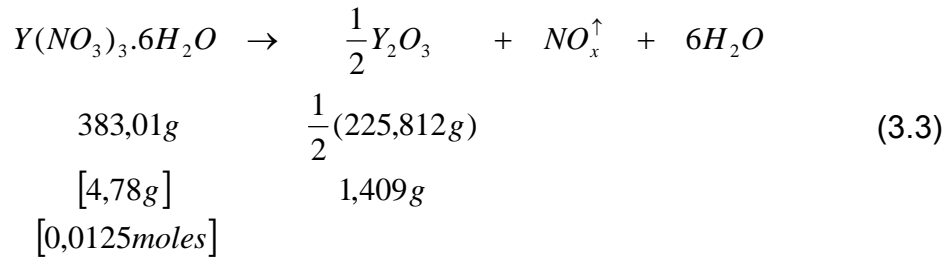
A Tabela 3.2 apresenta os pesos moleculares dos compostos envolvidos na produção dos géis dos sistemas estudados e abaixo são apresentados os cálculos usados para a preparação dos mesmos:

Tabela 3.2 Pesos moleculares dos compostos usados na síntese dos sistemas cerâmicos estudados

Composto	Peso molecular (g/mol)
$Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$	160,30
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	173,95
CeO_2	172,12
Y_2O_3	225,812
Gd_2O_3	362,5
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,23
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383,01
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	451,25
Ácido cítrico	210,139
HEC	$1,3 \cdot 10^6$

1) $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$





Para cada mol do nitrato, tem-se um mol do cátion, de modo que o total de cátions a serem quelados é:

$$n_{\text{cátions}} = 0,0499 + 0,0125 = 0,0624 \text{ moles}$$

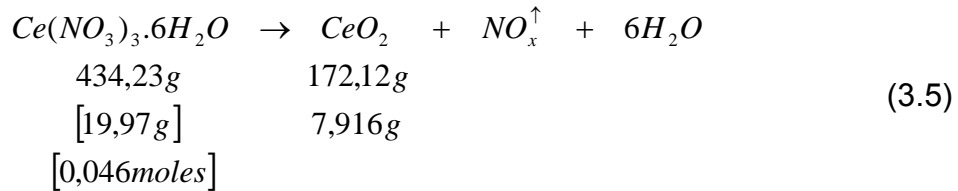
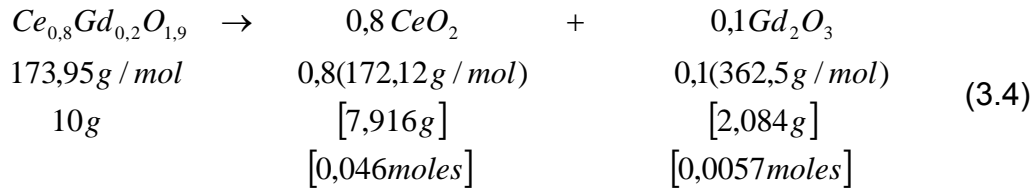
$$m_{\text{ácido cítrico}} = 0,0624 \text{ moles} \times 210,139 \text{ g/mol} = 13,1127 \text{ g}$$

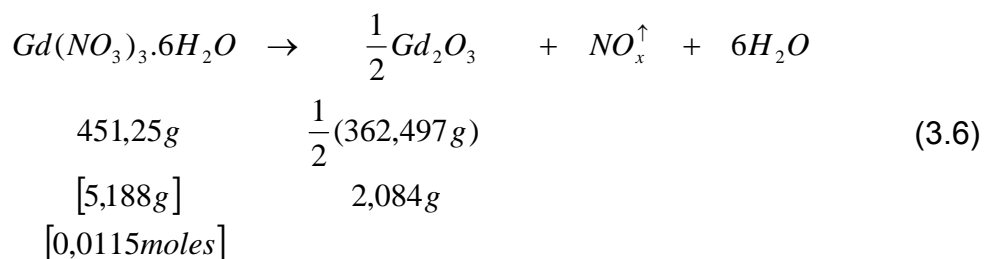
$$n_{\text{ácido cítrico}} / n_{\text{HEC}} = 0,333 \cdot 10^6$$

$$n_{\text{HEC}} = 0,0624 / 0,333 \cdot 10^6 = 1,8739 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

$$m_{\text{HEC}} = 1,68468 \cdot 10^{-7} \times 9 \cdot 10^4 = 0,0169 \text{ g}$$

2) $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$





$$n_{\text{cátions}} = 0,046 + 0,0114 = 0,0574 \text{ moles}$$

$$m_{\text{ácido cítrico}} = 0,0574 \text{ moles} \times 210,139 \text{ g/mol} = 12,062 \text{ g}$$

$$n_{\text{ácido cítrico}} / n_{\text{HEC}} = 0,333 \cdot 10^6$$

$$n_{\text{HEC}} = 0,0574 / 0,333 \cdot 10^6 = 1,7117 \cdot 10^{-7} \text{ moles}$$

$$m_{\text{HEC}} = 1,7117 \cdot 10^{-7} \times 9 \cdot 10^4 = 0,0154 \text{ g}$$

O precursor foi transferido para um jarro de polietileno de alta densidade (NALGENE) para desaglomeração a seco. Foram utilizadas esferas de zircônia (YTZ Tosoh) com 5 mm de diâmetro, numa proporção em massa 1:30 entre pó e esferas. As esferas e o jarro foram lubrificadas com etileno - glicol e a moagem foi feita em moinho vibratório (Sweco, 1200 rpm) por 6 h. O pó desaglomerado foi submetido a análise termo-gravimétrica (ATG) para determinação das condições de calcinação. A calcinação foi feita em bateladas, em barcas de alumina de alta pureza na temperatura determinada pela ATG (400 °C para CY e 450 °C para CGd), com fluxo de oxigênio, por 1 h. Após a calcinação o pó foi novamente desaglomerado por moagem a seco.

3.2 Caracterização do precursor e dos pós calcinados

O precursor na forma de espuma foi observado ao microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30 TMP, Philips XL 30 FEG). Os pós foram caracterizados quanto à área superficial pela técnica de adsorção de nitrogênio de Bennet, Emmeret e Taylor (BET) (Micromeritics Gemini 2370, Micromeritics ASAP 2010), propriedades estruturais e microestruturais por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Philips CM 120) e difratometria de raios X

(DRX) (Siemens D 5005, radiação Cu K_{α}) e comportamento térmico por análise termo – gravimétrica (ATG) (DuPont HiRes TGA 2950) em dilatômetro com corpos prensados (Netzch Dilatometer - DIL 409).

Para o ensaio de determinação de área superficial, as amostras foram submetidas a dessorção por vácuo, em temperatura entre 200 e 300 °C. Para a MET, o pó foi disperso em álcool isopropílico por 5 minutos com o auxílio de uma sonda ultrassônica. Num porta-amostra de cobre apropriado foi depositada uma gota dessa suspensão e aguardou-se a secagem para observação direta ao microscópio.

3.3 Conformação dos corpos de prova

O pó foi conformado uniaxialmente em molde metálico com 9 mm de diâmetro e dispositivo para formação de vácuo. Para cada pastilha foram utilizadas cerca de 0,300 g de pó. O molde foi lubrificado com ácido oléico, o pó pesado foi disposto na cavidade do molde e o ar foi retirado por uma bomba de vácuo mecânica durante alguns minutos. Nessas condições, foi aplicada uma pressão de 41 MPa no molde. As pastilhas foram posteriormente colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa de pressão. As dimensões das pastilhas conformadas foram aproximadamente 8,3 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A densidade a verde das mesmas foi determinada geometricamente, pelas medidas de massa e dimensões, utilizando-se balança analítica com precisão de 0,0001 g (Metler Toledo) e micrômetro.

Para caracterização do pó em dilatômetro o corpo de prova foi preparado em molde de seção retangular, de 6 x 35 mm e conformado nas mesmas condições que as pastilhas.

3.4 Sinterização dos corpos de prova

Os resultados dos ensaios dilatométricos foram usados para orientar os programas de sinterização. Conforme discutido na revisão da literatura, é

possível a inibição do crescimento de grão suprimindo-se a última etapa da sinterização. Dentre outras propostas, a de Chen e Wang [70] foi considerada para obtenção de uma microestrutura com pequeno tamanho de grão após sinterização. O perfil consiste em chegar em uma temperatura tão alta quanto 1500 °C e em seguida reduzi-la a cerca de 1300 °C e mantê-la por um longo período de 10 a 20 h. Resultados preliminares, porém, mostraram que estas temperaturas eram ainda elevadas demais, resultando em microestrutura com muitos defeitos e grãos muito grandes. Deste modo, levando em conta a temperatura de fusão da céria (2400 °C) como um parâmetro de orientação, os perfis de sinterização ficaram definidos como apresentado na Figura 3.1. Na figura, os valores de T são 1250, 1300, 1400 e 1450 °C e os de t, 0, 5, 10 e 20 h.

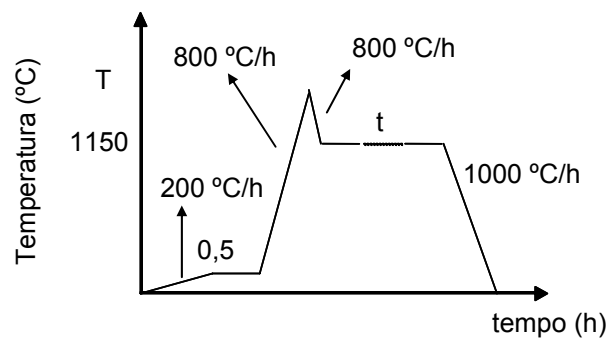


Figura 3.1 Perfil de sinterização das amostras CY e CGd

Ainda, foi feita uma sinterização tradicional, a 1500 °C por 2 h, mas utilizando as mesmas taxa e o mesmo patamar a 400 °C.

3.5 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

3.5.1. *Medida de densidade*

A densidade das amostras foi calculada geometricamente, pela determinação da massa, em balança analítica de precisão 0,0001 g (Metler Toledo) e das dimensões, com micrômetro.

3.5.2. *Difratometria de Raios X*

A superfície de ambas as faces das pastilhas foi ligeiramente lixada para a caracterização por difratometria de raios X. Os ensaios foram realizados em difratômetro Siemens D 5005, radiação Cu K α .

3.5.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Por microscopia eletrônica de varredura foram observadas superfícies polidas e, eventualmente, de fratura das amostras. A preparação das amostras para observação da superfície polida consistiu de embutimento em resina poliéster, lixamento (lixas #240, #320, #400, #600 e #1000) e polimento com pasta de diamante com granulometrias de 15, 6, 3, 1 e 0,25 μm . A superfície observada foi a de corte diametral, revelando o interior da amostra. Após o polimento, a amostra foi retirada da resina, termicamente atacada e colada a um porta-amostra de alumínio que depois recebeu recobrimento de ouro. O ataque térmico foi feito a 1150 °C por 30 minutos, com exceção das amostras sinterizadas a 1500 °C por 2 h, as quais foram atacadas a 1400 °C por 10 minutos.

As análises foram realizadas em microscópio Philips XL 30 FEG, usando elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

3.5.4. *Medida de Tamanho de Grão*

A medida de tamanho de grão foi realizada com o uso de programa computacional a partir de micrografias de microscopia eletrônica de varredura utilizando-se a magnificação adequada, nomeadamente 5 mil vezes para CY 1500 2h e CGd 1500 2h e 20 mil vezes para as demais amostras, e 5 fotos por amostras.

Como critério de determinação, utilizou-se o diâmetro máximo (comprimento da maior linha que une dois pontos do contorno do objeto e que passa pelo seu centróide), o diâmetro médio (comprimento médio de diâmetro medido em dois graus de intervalo e que passa pelo centróide do objeto) e o diâmetro mínimo (comprimento da menor linha unindo dois pontos do contorno do objeto, passando por seu centróide).

Devido à baixa resolução dos contornos de grão nas micrografias, encontrou-se uma grande dificuldade na geração de contraste entre os contornos e a imagem de fundo, ou seja, os grãos, que impossibilitou a “leitura” da imagem pelo programa, mesmo com o uso de filtros e ferramentas de balanço de imagem (contraste, gama, “sharpening”, “eroding”, etc.). Uma forma artificial de gerar este contraste sem comprometer a precisão da medida é a técnica de decalque manual da micrografia em filme de acetato ou transparência e posterior digitalização da imagem.

A Figura 3.2 exemplifica o uso da técnica. A Figura 3.3 mostra o processo de leitura da imagem pelo programa usado para medida de tamanho de grão.

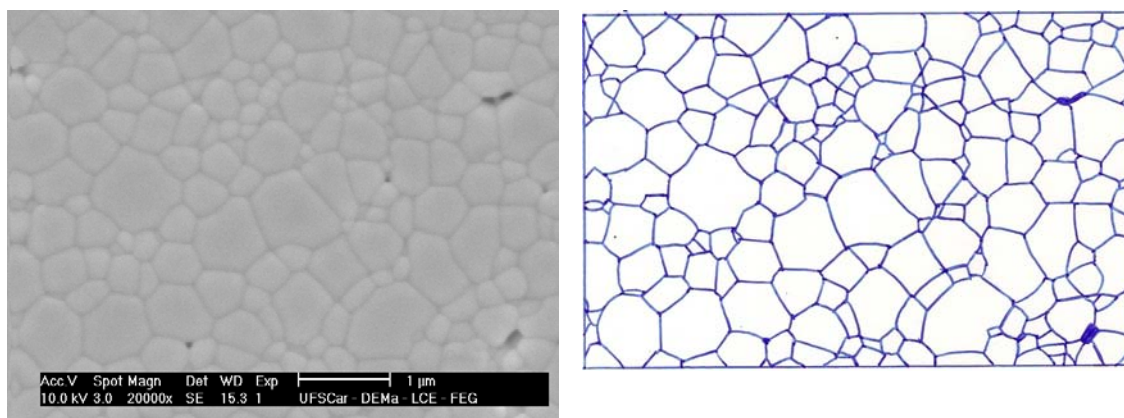


Figura 3.2 Exemplo de emprego da técnica de medida de tamanho de grão

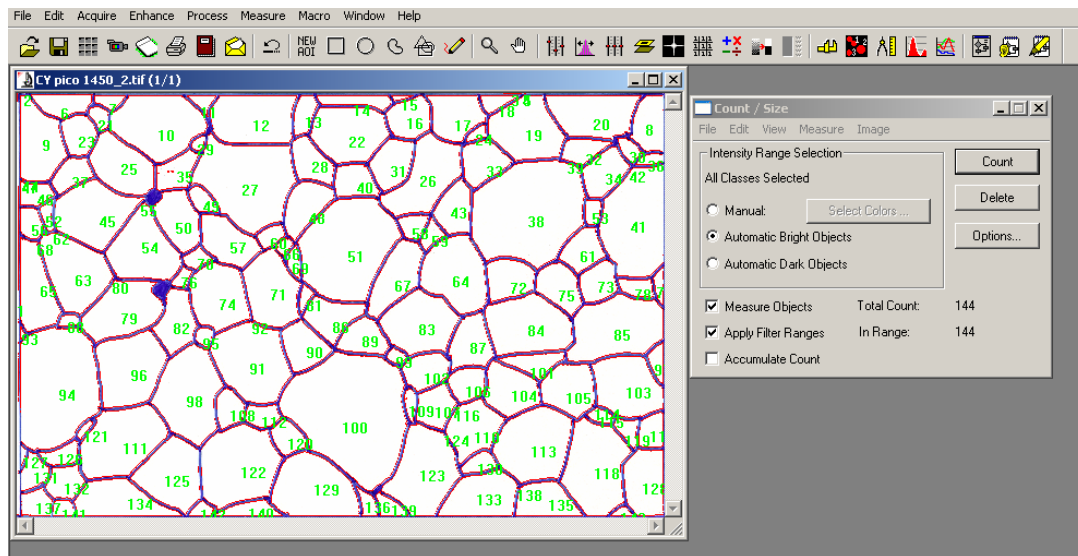


Figura 3.3 Exemplo de leitura da imagem feita pelo programa de medida de tamanho de grão

3.5.5 Espectroscopia de Impedância

Para as análises por espectroscopia de impedância, foram pintados eletrodos de platina em ambas as superfícies previamente lixadas das amostras. As dimensões das amostras (diâmetro, d , para cálculo da área do eletrodo, A , e espessura, l) foram medidas com micrômetro para determinação do fator geométrico (l/A). Utilizou-se como eletrodo tinta de platina (Demetron) que foi pintada na superfície da amostra e curada a 1100 °C por 30 minutos.

As medidas foram feitas num impedancímetro HP (HP 4192 A LF Impedance Analyzer), de 200 a 800 °C, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com 10 pontos por década e nível e tensão de 0,5 V. Os espectros obtidos foram analisados usando-se o software ZView versão 2.6 (Scribner Associates, Inc.). Os espectros foram ajustados a um circuito equivalente adequado e usou-se como critério de avaliação de adequação do ajuste ao espectro a proximidade entre estes, usando-se, quando necessário, os diferentes métodos de cálculo disponíveis no programa. Os dados obtidos pelos ajustes foram processados em planilha eletrônica para análise.

3.6 Estudo do comportamento do sistema com aditivo de sinterização

Esta etapa foi parcialmente realizada na Universidade de Aveiro, durante realização de estágio de doutoramento.

Aos pós sintetizados e caracterizados apresentados no tópico 3.4 foi adicionado 0,5% em mol de óxido de gálio Ga_2O_3 (Aldrich). O óxido foi calcinado a 1100 °C por 10 h ao ar, depois pesado e misturado à céria dopada (CY e CGd) em jarro de poliamida com esferas de zircônia (YTZ Tosoh) de diferentes tamanhos (proporção em massa 1:15 entre pó e esferas) em moinho planetário (Retsch PM – 100), com 500 rotações por minuto (rpm) por 1 h com intervalos a cada 5 minutos para inversão do sentido de rotação.

Os sistemas passaram a ser denominados conforme a Tabela 3.3:

Tabela 3.3 Denominação das composições estudadas de céria dopada com adição de Ga_2O_3

Composição	Denominação
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9} + 0,5\% \text{ mol } \text{Ga}_2\text{O}_3$	CY + Ga
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9} + 0,5\% \text{ mol } \text{Ga}_2\text{O}_3$	CGd + Ga

Foi utilizado procedimento semelhante ao descrito no tópico 3.3 para prensagem sem, porém, retirar o ar do molde e substituindo a lubrificação com ácido oléico por poli – vinil – álcool, e determinação da densidade a verde.

Foram usados programas semelhantes de sinterização, desta vez com um patamar maior, de 3 h, a 400 °C para eliminação da poliamida proveniente do jarro de moagem. Foram usados picos de 1250 e 1300°C e 0 e 10 h de tempo de patamar a 1150 °C.

De modo semelhante ao procedimento do tópico 3.5, as amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto às suas características cerâmicas, DRX, MEV, EI, seguindo-se os mesmos procedimentos de preparação das amostras.

Para as análises por espectroscopia de impedância, uma pequena diferença: foram pintados eletrodos de platina em ambas as superfícies das amostras, mas desta vez utilizou-se pasta de platina que foi curada a 1000 °C por 1 h. As medidas foram feitas num impedancímetro HP 4284A Precision LCP Meter, de 200 a 800 °C, na faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz, com 50 pontos e nível e tensão de 1 V e polarização 0 V. Os espectros obtidos foram analisados usando-se o software ZView 2.6 (Scribner Associates Inc.).

3.7 Nanocompósitos

Este tópico refere-se a uma contribuição ao projeto da Rede Nanocofc (descrito na Introdução) e foi em parte desenvolvido no KTH (The Royal Institute of Technology) – Suécia, pelo Dr. Li Song, sob coordenação do Dr. Bin Zhu, parte na Universidade de Aveiro - Portugal, com a colaboração do Dr. Filipe M. L. Figueiredo e sob orientação do professor Dr. Fernando M. B. Marques, e parte na UFSCar.

3.7.1. Preparação dos compósitos

Esta etapa foi realizada no KTH. As amostras foram gentilmente cedidas em regime de cooperação para caracterização pelos Dr. Li Song e Dr. Bin Zhu que ainda permitiram a publicação de tais resultados neste trabalho.

O procedimento experimental abaixo descrito é transcrição do original feito pelo Dr. Li Song.

Os pós precursores de céria dopada com samário foram preparados por coprecipitação, partindo-se dos nitratos dos cátions ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com pureza analítica e empregando-se Na_2CO_3 (pureza analítica) como agente depositante, em quantidade estequiométrica dos nitratos metálicos. As matérias-primas foram misturadas em vigorosa agitação para formar um precipitado branco. O potencial hidrogeniônico (pH) da solução foi corrigido com solução de amônia para pH = 7. O depósito foi lavado com água deionizada diversas vezes e foi posteriormente filtrado e seco a 120 °C por cerca de 12 h após o que foi sinterizado a 700 °C por 2 h para a obtenção dos pós dos óxidos.

A Tabela 3.4 apresenta as composições e denominações das amostras estudadas:

Tabela 3.4 Denominação das composições estudadas dos compósitos céria dopada - carbonato

Composição	Denominação
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – 30% massa $LiNaCO_3$ (Li e Na em proporção molar 1:2)	C _{Sm} – 30LiNa
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – 40% massa $LiNaCO_3$ (Li e Na em proporção molar 1:2)	C _{Sm} – 40LiNa
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – 30% massa Na_2CO_3	C _{Sm} – 30Na
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – 40% massa Na_2CO_3	C _{Sm} – 40Na

O pó do óxido precursor foi misturado com os carbonatos nas proporções descritas na Tabela 3.4 acima e sinterizados a 680 °C por 1 h, resultando nos compósitos céria dopada com samário – carbonato. As amostras foram prensadas uniaxialmente em moldes de 13 mm de diâmetro com pressão de 7,5 MPa e sinterizadas a 600 °C por 0,5 h.

3.7.2 Caracterização dos nanocompósitos

As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por DRX (Rigaku Geigerflex D/max C series, radiação $Cu K_{\alpha}$), microscopia eletrônica de varredura (Hitachi SU – 70 FEG) e espectroscopia de impedância.

Na microscopia eletrônica de varredura foram observadas superfícies polidas com e sem ataque químico. Para o polimento, as amostras foram embutidas em resina epóxi e lixadas delicadamente em lixas de grana 500 e 1200 e pasta de diamante a seco de granulometria 1 e 0,25 μm . O ataque foi feito gotejando HCl em etanol em proporção volumétrica 1:10 na superfície das amostras por alguns segundos e removendo posteriormente com etanol e papel macio.

Para a caracterização elétrica, as amostras tiveram ambas as faces ligeiramente desbastadas com lixa de granulometria muito fina (#600) e nelas foi aplicado eletrodo de ouro em ambas as faces. A pasta de ouro foi pré-sinterizada a 380°C por 30 minutos.

Os espectros foram tomados num impedancímetro HP 4284A Precision LCP Meter, de 200 a 550 °C, na faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz, com 50 pontos e nível e tensão variável de 0,01 a 1 V e polarização de 0V. Os espectros obtidos foram analisados usando-se o ZView 2.6, conforme descrito no item 3.5.5.

3.7.3 Estudo do efeito de interface

Para estudar o efeito de interface entre a céria dopada e o carbonato, um novo sistema foi montado segundo o procedimento a seguir. Esta etapa foi realizada parcialmente na UA e parcialmente na UFSCar.

Foi escolhida uma composição eutética de carbonato misto, contendo 52% mol Li_2CO_3 – 48% mol Na_2CO_3 , doravante denominada LiNa. Os reagentes, todos com pureza de 99% (Aldrich) foram pesados e misturados em almofariz de ágata por cerca de 40 minutos em pequenas bateladas de aproximadamente 2 g. A mistura foi transferida a um cadinho de platina que foi aquecido a 600 °C por 30 minutos e depois rapidamente resfriado em água fria (“quenching”). Ambas, a mistura de pós e a mistura de pós termicamente tratada foram analisadas por DRX (Rigaku Geigerflex D/max C series, radiação Cu K_α).

Estas misturas foram prensadas uniaxialmente, apenas para conformação, aplicando-se cargas muito baixas (aproximadamente 30 MPa) e foram depois termicamente tratadas a 98 – 99% da temperatura do eutético por cerca de 15 minutos e resfriadas a seguir.

Paralelamente, foram sinterizadas pastilhas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (10CGd) preparadas a partir de um pó comercial (Nex Tech Materials GDC 10 batch # 93-188, área superficial 162,56 m^2/g). O pó foi prensado uniaxialmente (48 MPa) e sinterizado conforme o programa da

Figura 3.1 (tópico 3.4), com pico a 1300°C e patamar de 10 h a 1150 °C. A densidade destas amostras foi determinada geometricamente.

A seguir, a pastilha de carbonato foi posta entre duas pastilhas destas de 10CGd e sobre elas foram postos discos sinterizados de alumina pura, apenas para estabilizar a posição do “sanduíche” assim formado. O sanduíche 10CGd – carbonato foi termicamente tratado a cerca de 99% da temperatura do eutético dos carbonatos por aproximadamente 15 minutos para que as pastilhas aderissem umas às outras. O conjunto sinterizado, um corpo cilíndrico, teve suas superfícies retificadas com lixa fina. Primeiro, as bases, nas quais foram depositados eletrodos de ouro (“sputtering”) para caracterização por espectroscopia de impedância (HP 4192 A LF Impedance Analyzer) no sentido axial do cilindro. Depois, estes eletrodos foram removidos com lixa e agora as arestas foram retificadas, de modo a deixá-las planas e paralelas e repetiu-se a deposição de eletrodos e a caracterização por EI no sentido longitudinal do prisma. A Figura 3.4 mostra estas duas configurações de medida para este sistema:

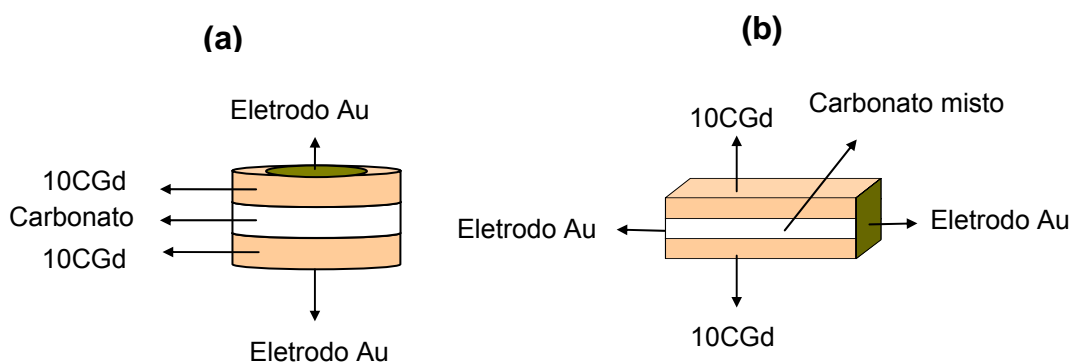


Figura 3.4 Montagem do “sanduíche” 10CGd – carbonato misto para medida de espectroscopia de impedância (a) no sentido axial do cilindro (arranjo em série); (b) no sentido longitudinal (arranjo em paralelo), com arestas retificadas

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos pós cerâmicos

O gel formado é incolor e tem consistência viscosa. Durante a secagem, forma-se uma espuma leve e macia de cor castanho – acinzentada. Cerca de 3 minutos é o tempo médio para secagem de 1,5 mL de gel contido no béquer. A Figura 4.1 mostra o aspecto típico da espuma formada vista ao microscópio eletrônico. As fotos (a) e (b) mostram uma espuma mais fácil de desaglomerar enquanto (c) e (d) mostram uma espuma demasiado ressecada e, portanto, descartada.

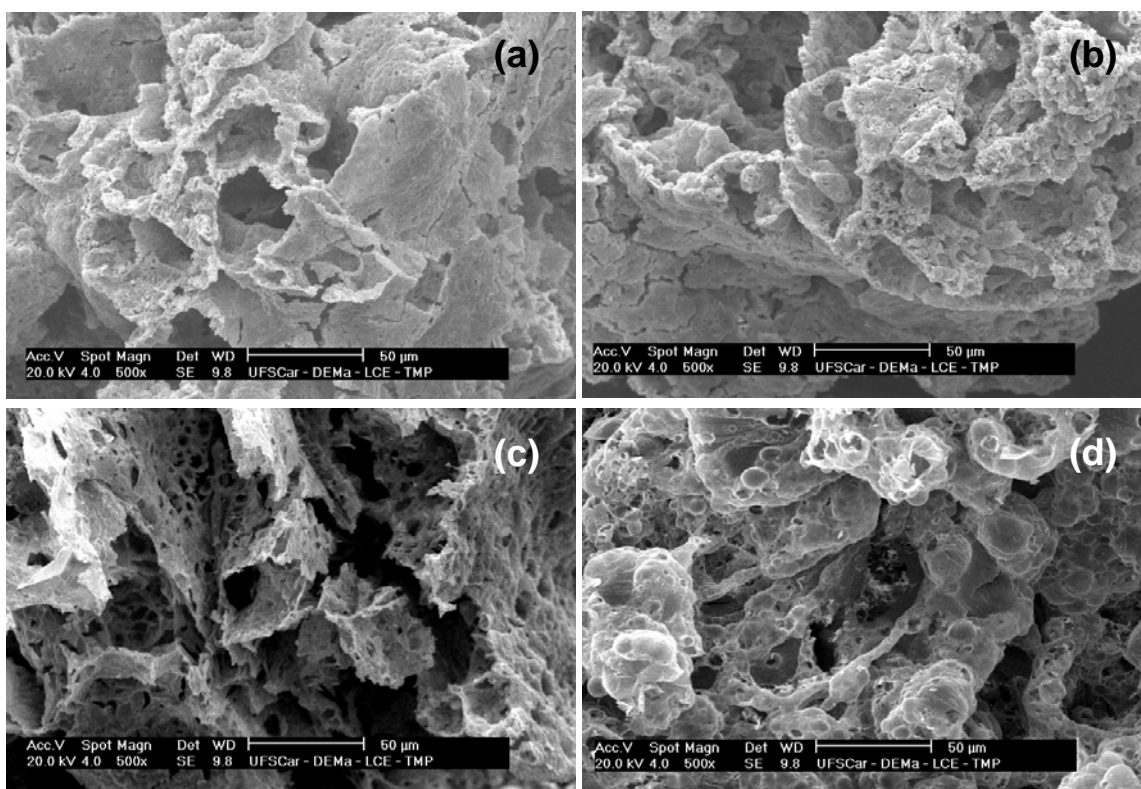


Figura 4.1 Micrografias da espuma formada durante secagem do gel (a), (b): espuma de fácil desaglomeração; (c), (d): espuma ressecada, inadequada à desaglomeração.

O precursor trata-se de um pó amorfo, conforme mostram os difratogramas de raios X da Figura 4.2.

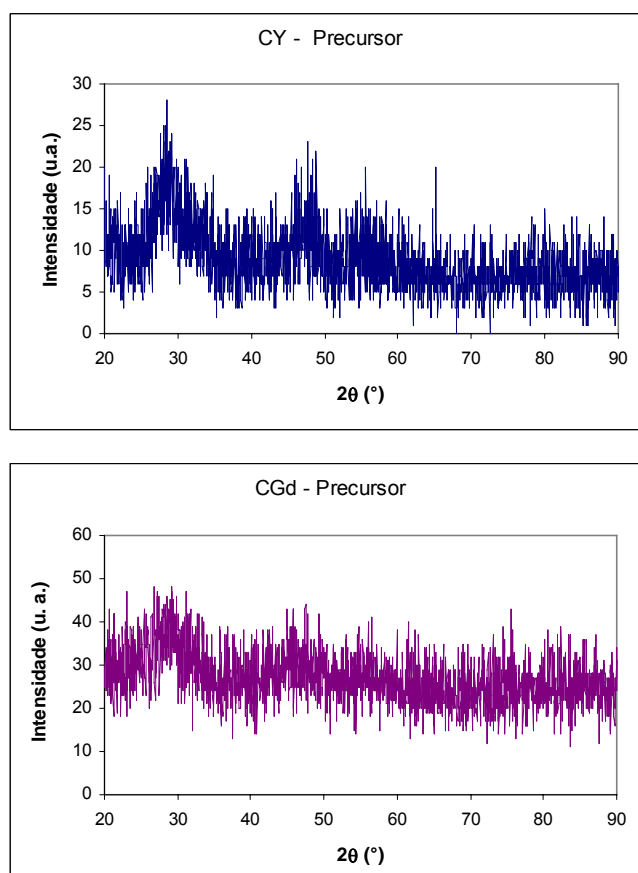


Figura 4.2 Difratogramas de raios X dos géis secos (precursores)

Para determinar a temperatura de calcinação ideal dos precursores foi realizada uma análise termo-gravimétrica (ATG) em atmosfera de oxigênio, mostrada na Figura 4.3. É considerada temperatura ideal de calcinação do precursor aquela a partir da qual não ocorre mais perda de massa.

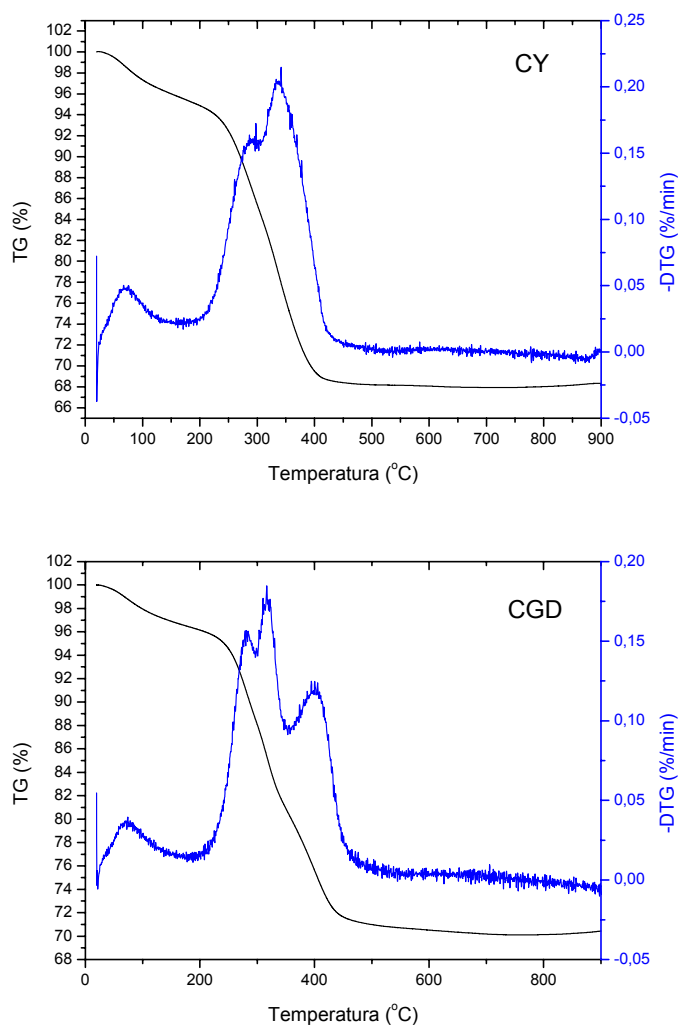


Figura 4.3 Análise termo – gravimétrica (ATG) dos precursores

As curvas diferenciais mostram um pico endotérmico em torno de 100 °C, referente à perda de água. Ocorrem mais dois picos, respectivamente próximos a 300 e 350 °C e, no caso da CGd, um quarto pico próximo a 420 °C, correspondentes à eliminação dos componentes orgânicos. Pelo ponto de estabilização da curva de TG, definiu-se como temperatura de calcinação, em atmosfera de oxigênio (reproduzindo as condições de ensaio), para CY e CGd, respectivamente, 400 e 450 °C por 1 h. Os resultados de área superficial não se alteram substancialmente após a calcinação - antes, elevam-se discretamente - dando a idéia de que não houve uma mudança significativa no estado de agregação do pó em relação ao precursor.

A Figura 4.4 mostra o difratograma de raios X dos precursores calcinados onde são observados picos largos de difração em 2θ característicos da estrutura fluorita. A partir do ângulo de difração dos quatro picos mais intensos foram calculados os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito usando a equação de Scherrer:

$$\left(B = \frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} \right) \quad (4.1)$$

onde B é a largura à meia altura do pico, λ é o comprimento da radiação utilizada e t é o tamanho do cristalito.

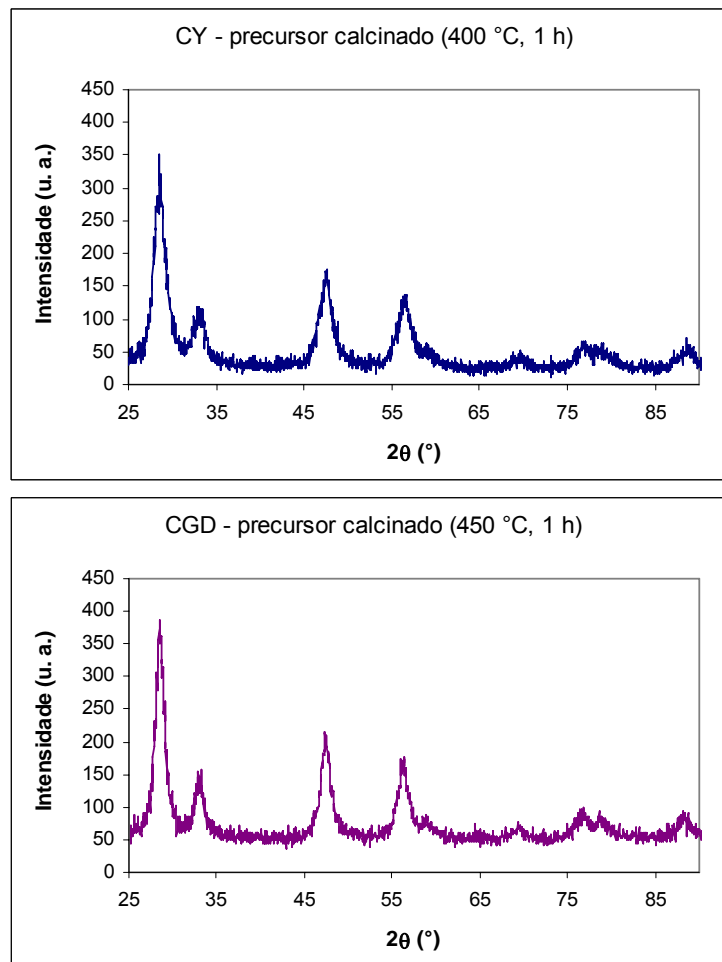


Figura 4.4 Difratogramas de raios X dos precursores calcinados

Na Tabela 4.1 estão os valores encontrados para o parâmetro de rede, bem como o de tamanho de cristalito e a densidade teórica obtidos a partir dos difratogramas dos precursores calcinados mostrados na Figura 4.4.

Tabela 4.1 Parâmetros determinados a partir dos DRX dos precursores calcinados dos sistemas estudados

Sistema	Parâmetro de rede (a, Å)	Tamanho de cristalito (nm)	Densidade teórica (g/cm ³)
CY	5,421	7,985	6,6827
CGd	5,438	1,256	7,1853

A Tabela 4.2 apresenta os valores de área superficial em diferentes etapas de tratamento do precursor (gel seco) e do precursor calcinado (pó cerâmico).

Tabela 4.2 Área superficial do gel seco e do precursor calcinado

Amostra	Área superficial (BET) (m ² /g)	Erro
CGd, precursor	42,0	0,1
CGd, precursor desaglomerado	28,0	0,4
CGd, precursor calcinado	33,71	0,07
CY, precursor calcinado desaglomerado	43,5	0,2
CGd, precursor calcinado desaglomerado	38,19	0,09

Pelos resultados expostos acima, nota-se que o processo de desaglomeração ajuda a elevar um pouco a área superficial dos pós, mas estes resultados podem ser mascarados pela presença de aglomerados e/ou agregados porosos.

O tamanho de partícula foi determinado pela equação (4.2):

$$A_{Esp} = \frac{6}{D\rho} \quad (4.2)$$

Onde A_{Esp} é a área específica, em m^2/g , determinada por BET, D é o diâmetro da partícula, em μm e ρ é a densidade do material, em g/cm^3 . É importante lembrar que o uso desta equação considera as partículas como sendo esféricas. Para os cálculos usou-se a densidade teórica calculada por DRX, apresentada na Tabela 4.1 e os valores obtidos para CY e CGd, respectivamente, foram 21 e 22 nm. A discrepância entre estes valores e os obtidos por DRX, mostrados também na Tabela 4.1 deve-se ao estado de agregação do pó.

A Figura 4.5 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos pós CY e CGd obtidos após calcinação dos precursores. As imagens de campo claro ((a) e (c)) mostram um certo grau de aglomeração dos pós. Pelas imagens de campo escuro ((b) e (d)) é confirmada a cristalinidade das partículas. O tamanho de partícula determinado por DRX e BET indica, entretanto, que o observado nestas micrografias, de fato, são, possivelmente, agregados.

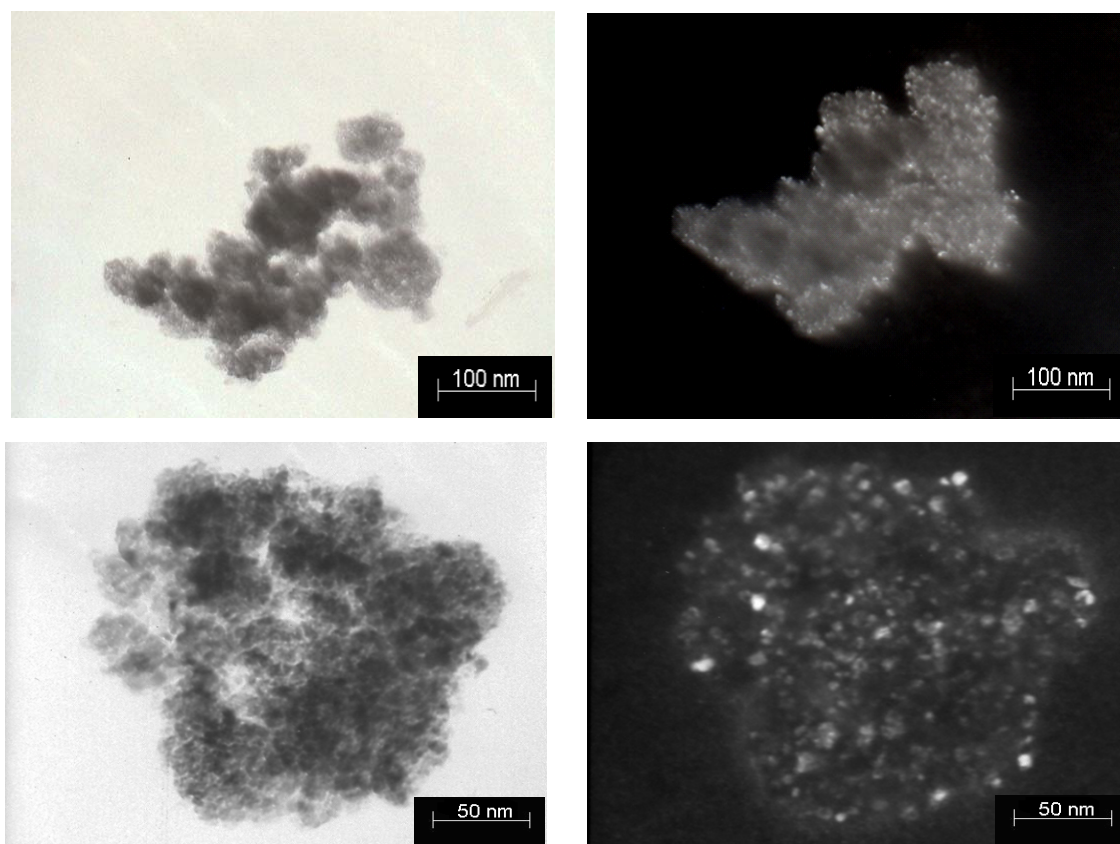


Figura 4.5 Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (a) CY, campo claro; (b) CY, campo escuro; (c) CGd, campo claro; (d) CGd, campo escuro.

4.2 Corpos sinterizados

Conforme descrito no Procedimento Experimental, o programa de sinterização adotado foi o de sinterização em duas etapas. Mediante o grande número de condições adotadas, para facilitar a redação do texto, as amostras sinterizadas receberam uma denominação em função do programa de sinterização a que foram submetidas. Esta denominação está exemplificada na Tabela 4.3 para amostras sinterizadas com pico a 1250 °C:

Tabela 4.3 Denominação das amostras sinterizadas

Programa de sinterização		Denominação da amostra (A = Y, Gd)
Temperatura de pico (°C)	Tempo de patamar a 1150 °C (h)	
1250	0	CA 1250/1150 0h
	5	CA 1250/1150 5h
	10	CA 1250/1150 10h
	20	CA 1250/1150 20h

A Tabela 4.4 apresenta a densidade geométrica das pastilhas a verde, determinada pela massa e geometria das pastilhas. A Tabela 4.5 e a Tabela 4.6 apresentam, para CY e CGd, respectivamente, a densidade das pastilhas sinterizadas conforme o programa apresentado na

Figura 3.1 e a 1500 °C por 2 h, e o percentual de densificação em relação à densidade teórica determinada por DRX, apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.4 Densidade a verde das pastilhas conformadas

Sistema	Densidade geométrica (g/cm ³)		% (densidade teórica)
CY	3,8	± 0,2	51,5
CGd	3,44	± 0,05	53,2

Tabela 4.5 Densidade geométrica e densificação dos corpos sinterizados (CY)

Sistema	Temperatura de pico (°C)	Tempo de patamar a 1150 °C (h)	Densidade geométrica (g/cm ³)		Densificação (%)
CY	1250	0	6,09	±0,06	91,1
		5	6,15	±0,07	92,1
		10	6,2	±0,1	92,0
		20	6,0	±0,2	89,4

Sistema	Temperatura de pico (°C)	Tempo de patamar a 1150 °C (h)	Densidade geométrica (g/cm ³)		Densificação (%)
	1300	0	6,1	±0,1	91,6
		5	6,125	±0,00	91,6
		10	6,26	±0,07	93,6
		20	6,08	±0,05	90,9
	1400	0	6,29	±0,03	94,1
		5	6,19	±0,09	92,6
		10	6,233	±0,00	93,3
		20	6,16	±0,06	92,2
	1450	0	6,27	±0,05	93,9
		5	6,27	±0,08	93,8
		10	6,2	±0,2	92,2
		20	6,31	±0,03	94,4
	1500, 2 h	0	6,24	±0,01	93,4

Tabela 4.6 Densidade geométrica e densificação dos corpos sinterizados (CGd)

Sistema	Temperatura de pico (°C)	Tempo de patamar a 1150 °C (h)	Densidade geométrica (g/cm ³)		Densificação (%)
CGd	1250	0	6,5	±0,3	90,8
		5	6,7	±0,1	93,6
		10	6,601	±0,008	91,9
		20	6,73	±0,02	93,67
	1300	0	6,7	±0,2	93,0
		5	6,72	±0,06	93,5
		10	6,8	±0,1	94,4
		20	6,83	±0,08	95,1

Sistema	Temperatura de pico (°C)	Tempo de patamar a 1150 °C (h)	Densidade geométrica (g/cm ³)		Densificação (%)
	1400	0	6,81	±0,04	94,8
		5	6,76	±0,05	94,1
		10	6,86	±0,09	95,4
		20	6,9	±0,1	95,5
	1450	0	6,82	±0,05	94,9
		5	6,9	±0,2	94,5
		10	6,7	±0,3	93,3
		20	6,7	±0,2	93,8
	1500, 2 h	0	6,64	±0,02	92,4

Os mesmos dados das tabelas acima são agora representados em gráficos (Figura 4.6, Figura 4.7) para facilitar a visualização e interpretação.

É possível observar na Figura 4.6 uma tendência de crescimento da densificação, determinada a partir dos valores médios de densidade, com o aumento da temperatura de pico e do tempo de patamar (linhas pontilhadas), sendo esta tendência mais forte para CY do que para CGd.

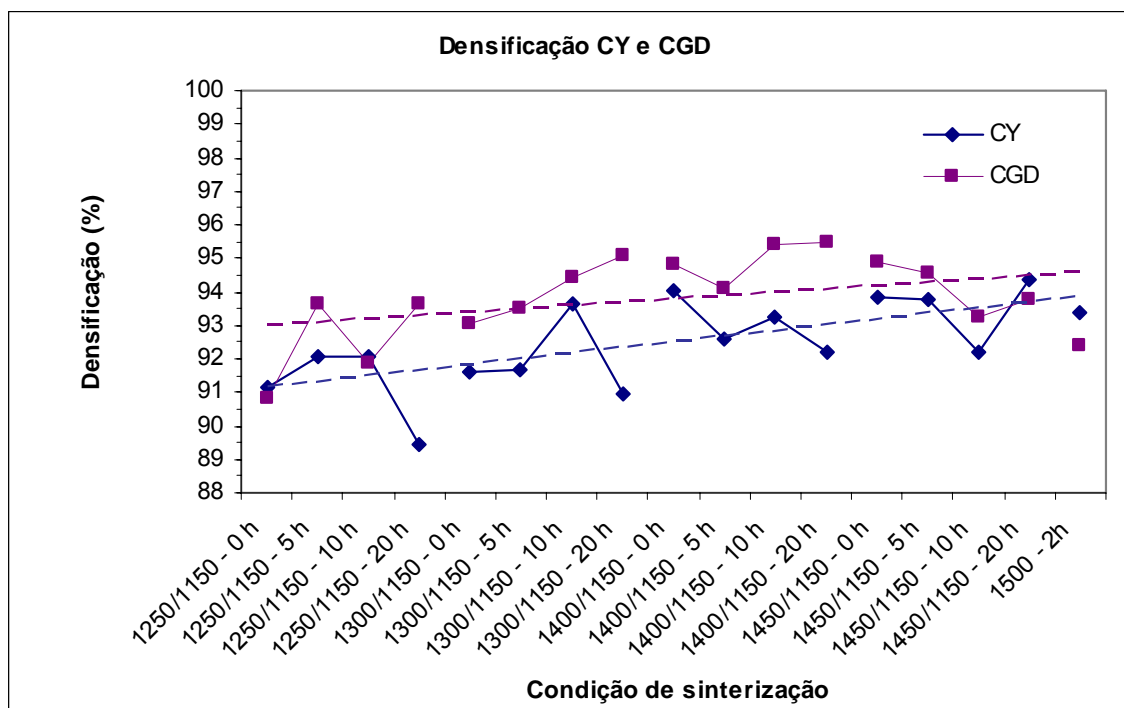


Figura 4.6 Densificação (%) dos corpos sinterizados de CY e CGd em função do programa de sinterização. As linhas pontilhadas mostram a tendência das respectivas curvas

Se os dados forem, porém, analisados com mais detalhe, como na Figura 4.7, é possível perceber que, dentro das margens de erro, as variações nas densidades obtidas nas diferentes condições de sinterização não são substanciais.

Para CY obteve-se um valor máximo de cerca de 94% de densificação e um valor mínimo de 89,4%. Para CGd os valores máximo e mínimo obtidos foram de aproximadamente 91 e 95,5%, respectivamente. Tais valores não foram, porém, obtidos para as mesmas condições nos diferentes sistemas. Aliás, com exceção de algumas condições de sinterização, observou-se um comportamento quase perfeitamente paralelo entre os dois sistemas, sendo que CGd, de modo geral, apresenta maiores valores de densificação e um comportamento mais regular.

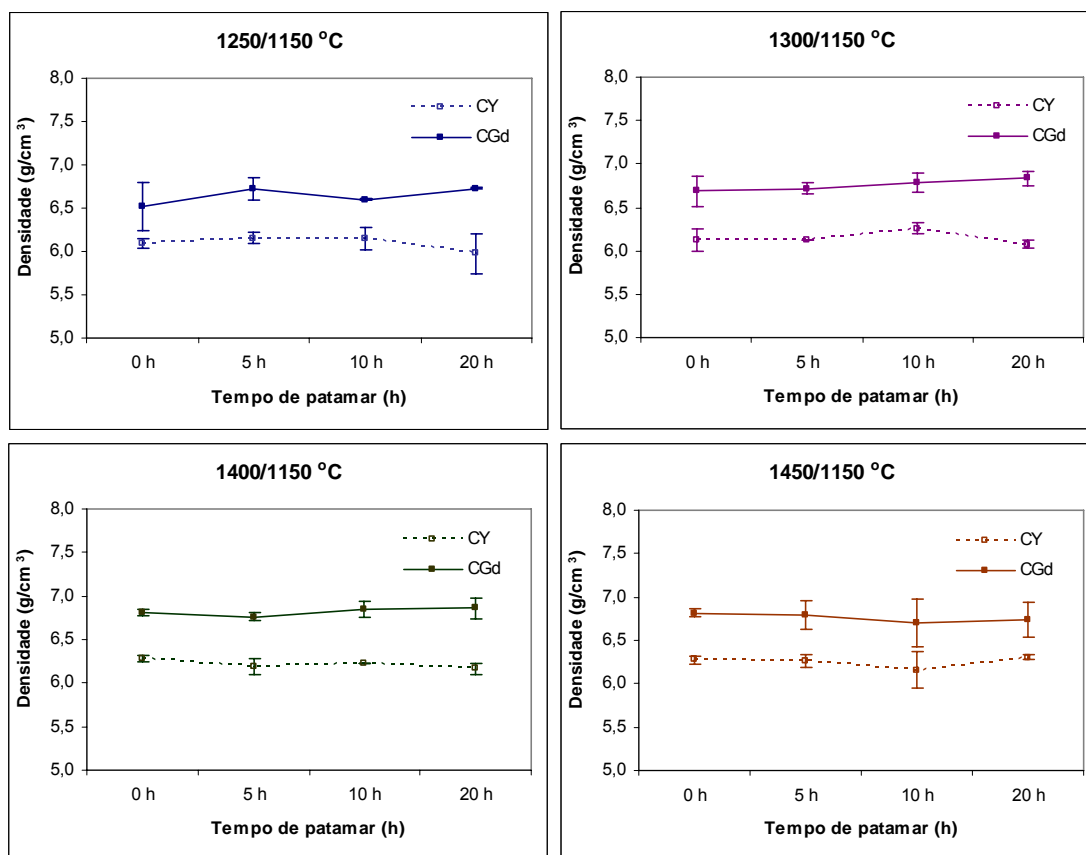


Figura 4.7 Densidade (g/cm^3) dos corpos sinterizados de CY e CGd em função do tempo de patamar para diferentes temperaturas de pico usadas

A primeira menção feita ao uso do perfil de sinterização em dois estágios para CGd partindo-se de pós nanométricos é bastante recente, feita por Jo et al [22], que usam temperatura efetivamente mais baixa que as empregadas neste trabalho ($902\text{ }^\circ\text{C}$ para a primeira etapa e $870\text{ }^\circ\text{C}$ para a segunda) e taxa de aquecimento e resfriamento mais alta (de $30\text{ }^\circ\text{C/min}$ contra $13,3\text{ }^\circ\text{C/min}$ usadas neste trabalho). Chegaram a tamanho de grão bem menor, naturalmente, e densificação semelhante. A grande diferença que permitiu o uso de tais temperaturas baixas está nas características do pó inicial, dado que ainda o procedimento de conformação usado foi semelhante (prensagem uniaxial, seguida de prensagem isostática a frio com 200 MPa de carga). Embora não tenha sido reportada a densificação a verde das amostras, o pó de partida

usado por Jo et al (pó comercial) apresenta menor estado de agregação a se deduzir pela área superficial referida, que é de 176,5 m²/g.

Pode-se afirmar que os valores de densidade obtidos no presente trabalho, embora ainda não otimizados, são satisfatórios. Apesar de as diferenças de densidade não serem substanciais entre os corpos sinterizados pelos diferentes programas, é perceptível uma tendência de aumento no valor da densidade com o aumento da temperatura e/ ou do tempo de patamar a 1150 °C. O fato de mesmo as amostras sinterizadas a 1500 °C por 2 h apresentarem densificação semelhante às demais, bem como o fato de que amostras sinterizadas com diferença de 200 °C no pico de temperatura, isto é, amostras sinterizadas com pico a 1250 e 1450 °C, terem densidades comparáveis, revela uma limitação do pó inicial, bem como do processo de conformação em se obter corpos com maior densidade a verde.

4.3 Caracterização Estrutural

A série de figuras a seguir (Figura 4.8 a Figura 4.17) mostra os difratogramas de difração de raios X de amostras sinterizadas. Os círculos vermelhos destacam picos de fases secundárias.

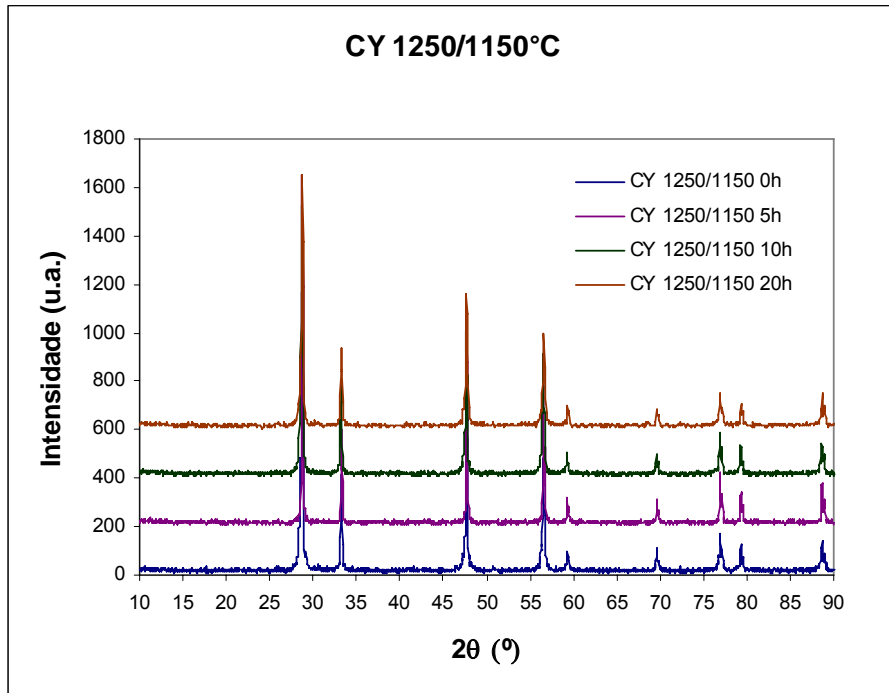


Figura 4.8 DRX de CY com pico de sinterização a 1250 °C

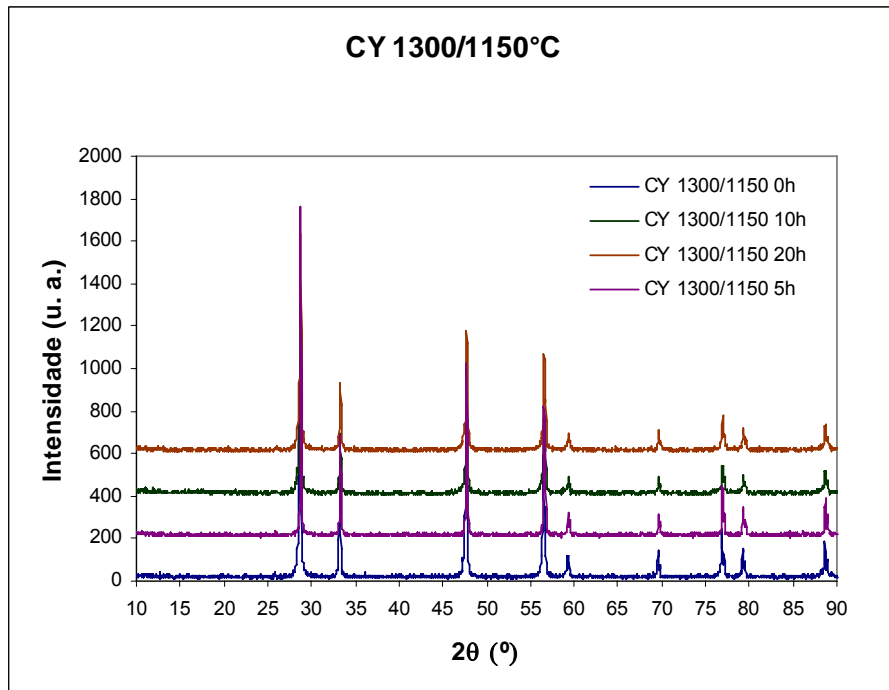


Figura 4.9 DRX de CY com pico de sinterização a 1300 °C

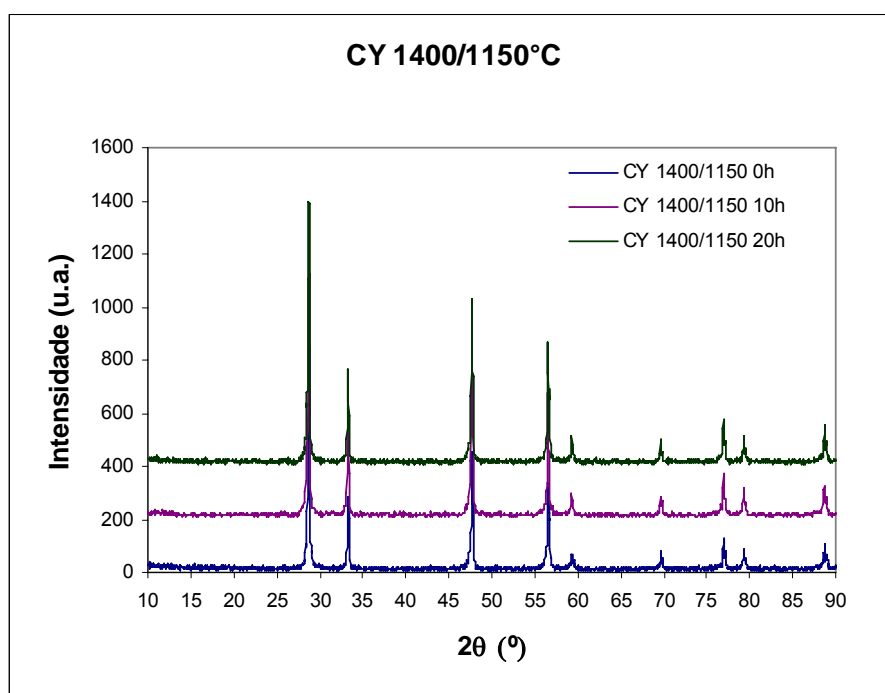


Figura 4.10 DRX de CY com pico de sinterização a 1400 °C

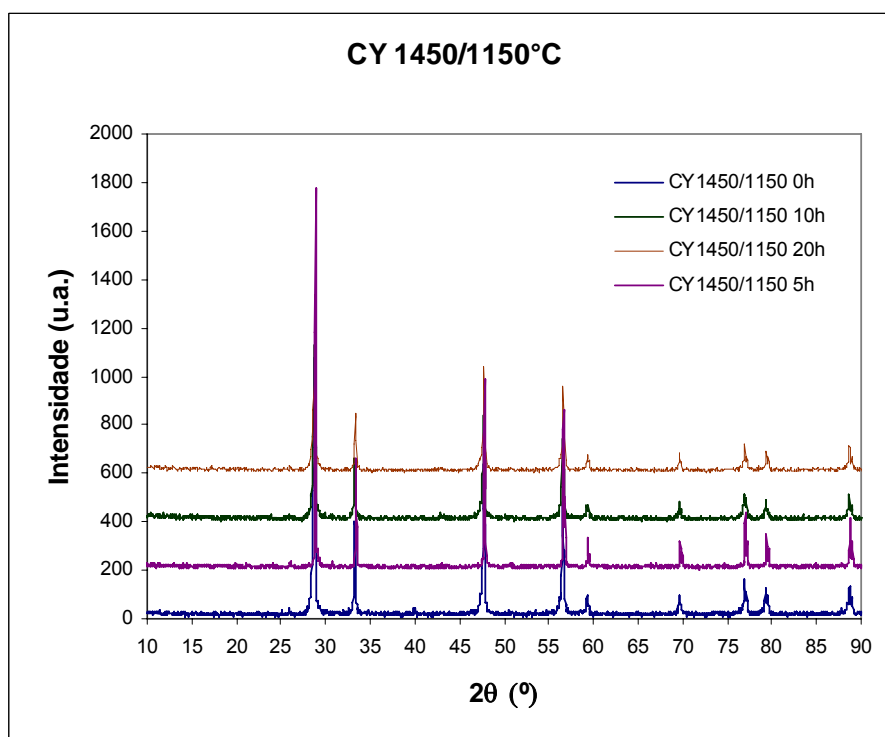


Figura 4.11 DRX de CY com pico de sinterização a 1450 °C

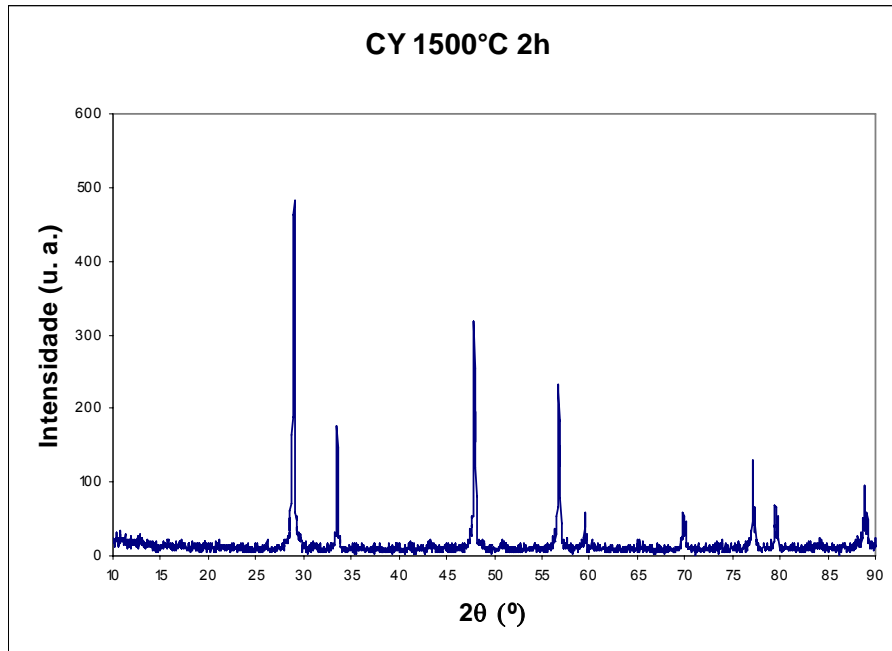


Figura 4.12 DRX de CY sinterizada a 1500 °C por 2 h

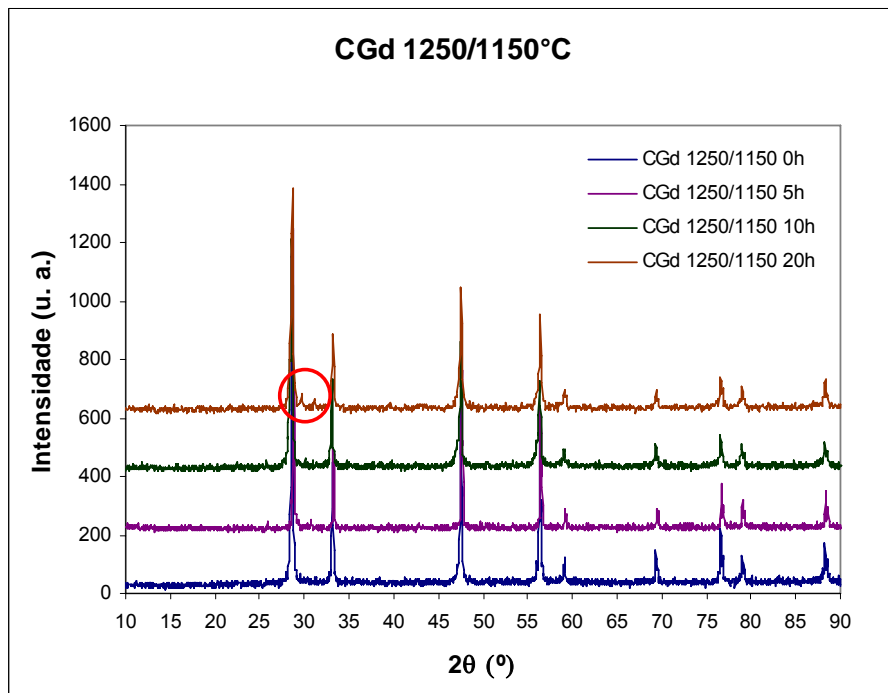


Figura 4.13 DRX de CGd com pico de sinterização a 1250 °C

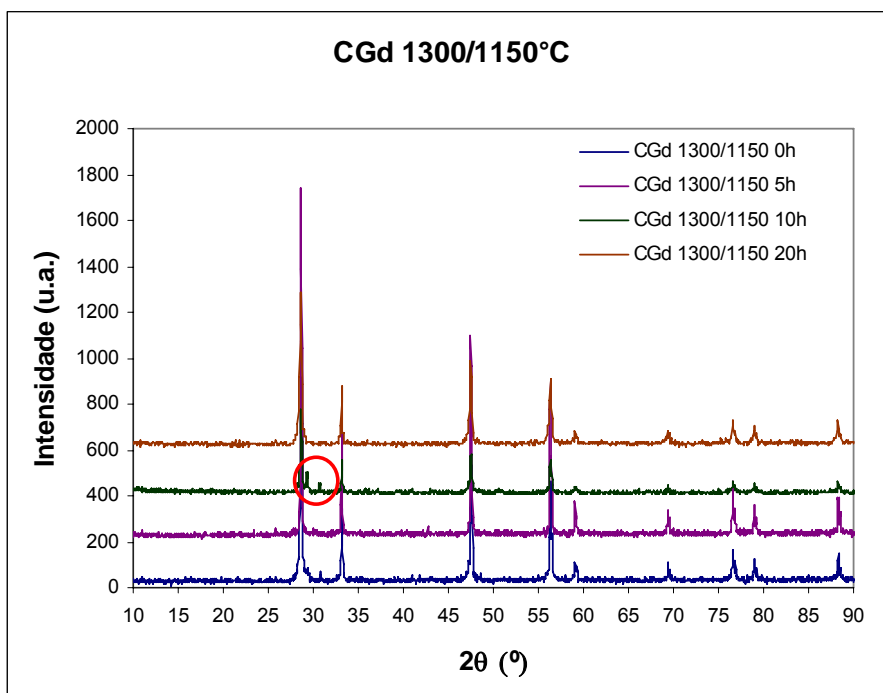


Figura 4.14 DRX de CGd com pico de sinterização a 1300 °C

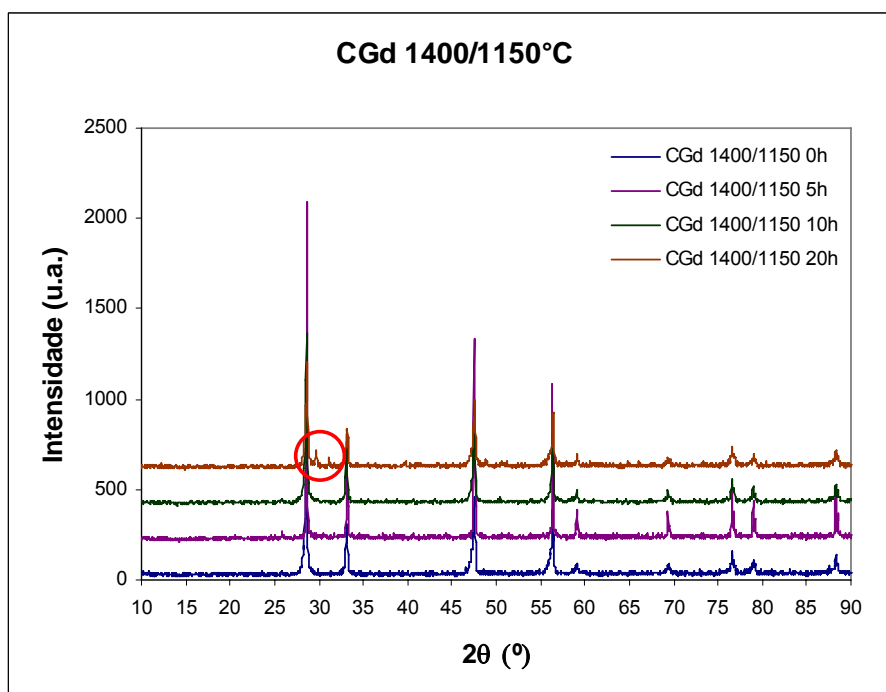


Figura 4.15 DRX de CGd com pico de sinterização a 1400 °C

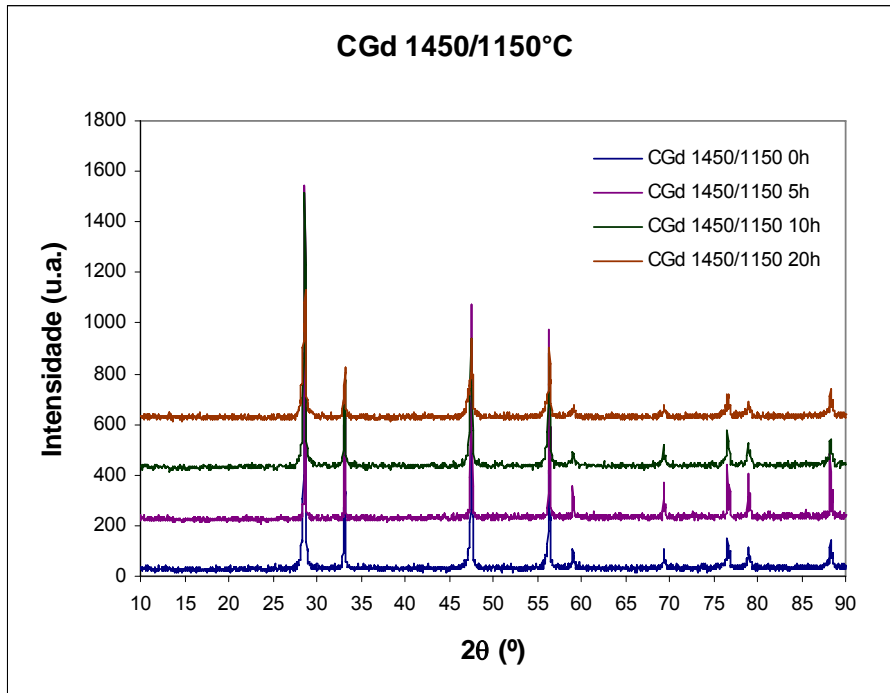


Figura 4.16 DRX de CGd com pico de sinterização a 1450 °C

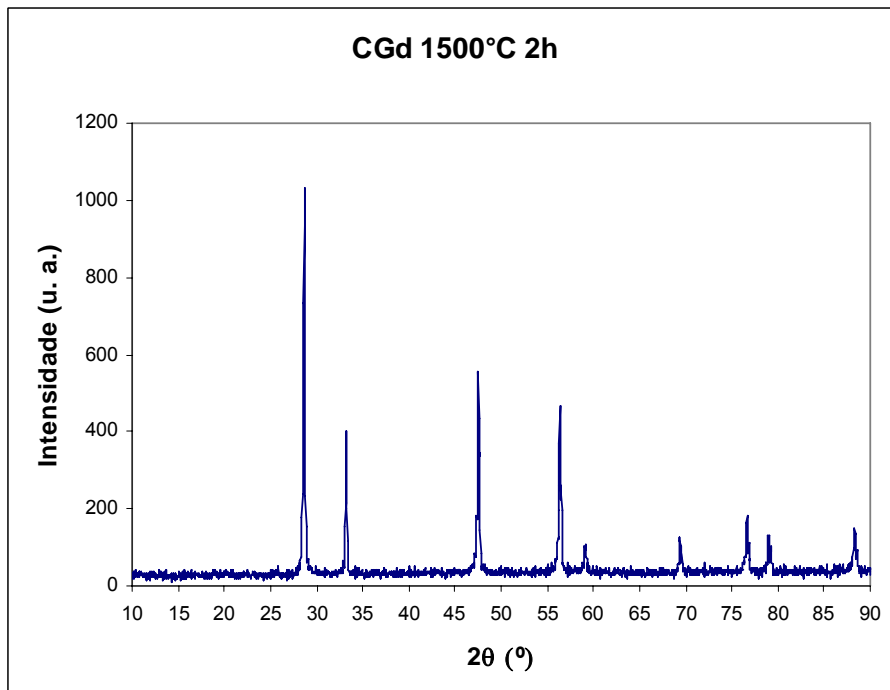


Figura 4.17 DRX de CGd sinterizada a 1500 °C por 2 h

Os difratogramas não revelam diferenças estruturais significativas entre as amostras sinterizadas em diferentes condições, revelando os picos da estrutura fluorita das soluções sólidas baseadas em céria, CY e CGd.

Com a ajuda do programa WinFit foram extraídas dos difratogramas o ângulo de difração (2θ) e a largura a meia altura do pico (LMA) referentes aos quatro picos mais intensos de cada série. Os dados extraídos dos difratogramas foram usados para calcular o parâmetro de rede experimental de cada amostra. Estas informações estão mostradas na Tabela 4.7 e na Tabela 4.8, e confirmam quantitativamente as observações qualitativas dos espectros. É importante ressaltar que estes dados não foram obtidos de espectros refinados, de modo que fornecem apenas valores aproximados da largura a meia altura para simples comparação dos espectros.

Em apenas algumas situações são observados alguns picos discretos referentes a uma ou mais fases secundárias. As posições onde esses picos aparecem são apontadas nos difratogramas.

Os parâmetros de rede determinados experimentalmente são compatíveis com valores apontados na literatura, embora apenas poucas amostras, no caso de CY, e nenhuma, no caso de CGd, apresentem parâmetro de rede tão altos quanto eles (CY: 5,4016 Å [31] e 5,404 Å [39]; CGd: 5,424 Å [23, 97], e 5,425 Å [49]). Isso se justifica pelo fato de não terem sido usados padrões internos na obtenção dos difratogramas e o que se avalia no presente trabalho é uma comparação entre as amostras deste.

Tabela 4.7 Parâmetros obtidos dos espectros de DRX de CY (posição, 2θ , e largura a meia altura, LMA, dos picos)

Amostra	a (Å)	~ 28,7 °		~ 33,2 °		~ 47,7 °		~ 56,5 °	
		2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA
CY 1250/1150 0h	5,396	28,67	0,185	33,23	0,159	47,64	0,199	56,52	0,226
CY 1250/1150 5h	5,392	28,75	0,135	33,27	0,145	47,70	0,187	56,56	0,216
CY 1250/1150 10h	5,402	28,67	0,201	33,21	0,169	47,60	0,197	56,48	0,219
CY 1250/1150 20h	5,396	28,76	0,251	33,26	0,175	47,65	0,215	56,56	0,252
CY 1300/1150 0h	5,403	28,63	0,161	33,19	0,145	47,60	0,177	56,49	0,224

Amostra	a (Å)	~ 28,7 °		~ 33,2 °		~ 47,7 °		~ 56,5 °	
		2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA
CY 1300/1150 5h	5,393	28,76	0,135	33,27	0,140	47,71	0,188	56,55	0,202
CY 1300/1150 10h	5,396	28,74	0,238	33,24	0,170	47,74	0,284	56,62	0,328
CY 1300/1150 20h	5,393	28,78	0,273	33,25	0,163	47,78	0,311	56,54	0,222
CY 1400/1150 0h	5,395	28,77	0,253	33,27	0,148	47,72	0,234	56,61	0,300
CY 1400/1150 10h	5,403	28,74	0,27	33,20	0,169	47,71	0,283	56,52	0,222
CY 1400/1150 20h	5,396	28,75	0,206	33,26	0,172	47,68	0,245	56,50	0,224
CY 1450/1150 0h	5,397	28,67	0,207	33,28	0,194	47,64	0,202	56,55	0,250
CY 1450/1150 5h	5,382	28,85	0,12	33,39	0,125	47,81	0,182	56,65	0,166
CY 1450/1150 10h	5,397	28,67	0,187	33,21	0,149	47,72	0,254	56,49	0,252
CY 1450/1150 20h	5,391	28,77	0,209	33,28	0,153	47,70	0,194	56,55	0,211
CY 1500 2h	5,377	28,96	0,132	33,44	0,191	47,88	0,178	56,77	0,174

Tabela 4.8 Parâmetros obtidos dos espectros de DRX de CGd (posição, 2θ, e largura a meia altura, LMA, dos picos)

Amostra	a (Å)	~ 28,5 °		~ 33,1 °		~ 47,5 °		~ 56,3 °	
		2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA
CGd 1250/1150 0h	5,415	28,63	0,227	33,12	0,143	47,47	0,202	56,32	0,245
CGd 1250/1150 5h	5,401	28,73	0,129	33,24	0,136	47,61	0,190	56,43	0,203
CGd 1250/1150 10h	5,419	28,59	0,312	33,13	0,203	47,42	0,227	56,33	0,338
CGd 1250/1150 20h	5,412	28,53	0,241	33,21	0,235	47,57	0,305	56,34	0,226
CGd 1300/1150 0h	5,411	28,68	0,257	33,20	0,182	47,49	0,202	56,37	0,247
CGd 1300/1150 5h	5,412	28,63	0,135	33,15	0,143	47,49	0,164	56,30	0,186
CGd 1300/1150 10h	5,418	28,62	0,145	33,19	0,124	47,51	0,161	56,31	0,150
CGd 1300/1150 20h	5,413	28,63	0,247	33,14	0,163	47,54	0,265	56,44	0,356
CGd 1400/1150 0h	5,417	28,44	0,288	33,09	0,200	47,56	0,349	56,39	0,414
CGd 1400/1150 5h	5,412	28,64	0,122	33,14	0,123	47,49	0,149	56,30	0,159
CGd 1400/1150 10h	5,411	28,65	0,276	33,15	0,184	47,47	0,198	56,36	0,280
CGd 1400/1150 20h	5,410	28,67	0,337	33,21	0,254	47,57	0,355	56,42	0,371
CGd 1450/1150 0h	5,417	28,66	0,241	33,16	0,144	47,56	0,293	56,29	0,218
CGd 1450/1150 5h	5,413	28,64	0,121	33,16	0,133	47,50	0,159	56,30	0,153

Amostra	a (Å)	~ 28,5 °		~ 33,1 °		~ 47,5 °		~ 56,3 °	
		2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA	2θ (°)	LMA
CGd 1450/1150 10h	5,412	28,66	0,267	33,06	0,244	47,48	0,215	56,35	0,230
CGd 1450/1150 20h	5,406	28,43	0,344	33,16	0,198	47,57	0,419	56,46	0,433
CGd 1500 2h	5,414	28,69	0,199	33,23	0,182	47,52	0,217	56,40	0,284

Os difratogramas de raios X não revelam grandes diferenças estruturais entre amostras do mesmo sistema sinterizadas nas diferentes condições. Foram usados critérios como o ângulo de difração e a largura a meia altura para tais comparações. Os parâmetros de rede foram determinados e, embora ligeiramente mais baixos que os valores apontados na literatura, são compatíveis com estes. A variação do parâmetro de rede com a condição de sinterização pode estar relacionada à variação da solubilização do dopante na rede da céria. As diferentes condições podem alterar a cinética de formação da solução sólida e levar a condições de não equilíbrio, levando, em alguns casos, à formação de fases secundárias com maior ou menor concentração do dopante. De fato, nos difratogramas de algumas amostras é perceptível a presença de discretos picos estranhos à estrutura fluorita, indicativos da presença de fases secundárias

4.4 Caracterização Microestrutural

A superfície polida e termicamente atacada de amostras sinterizadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figura 4.18 e 4.19 mostram as micrografias de amostras da composição CY e CGd, respectivamente, sinterizadas a 1500 °C com patamar de 2 h. As micrografias revelam elevada porosidade e a presença de fase secundária. As imagens produzidas com elétrons retroespalhados (ERE) revelam que não há diferenças composicionais significativas entre a matriz e a fase secundária.

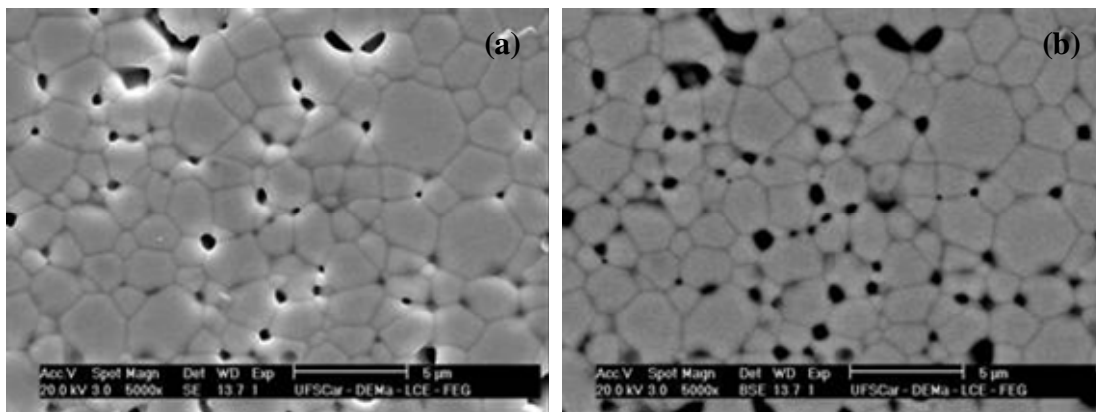


Figura 4.18 Micrografia de superfície polida e termicamente atacada da composição CY sinterizada a 1500 °C por 2 h (a) Elétrons secundários (ES); (b) elétrons retroespalhados (ERE)

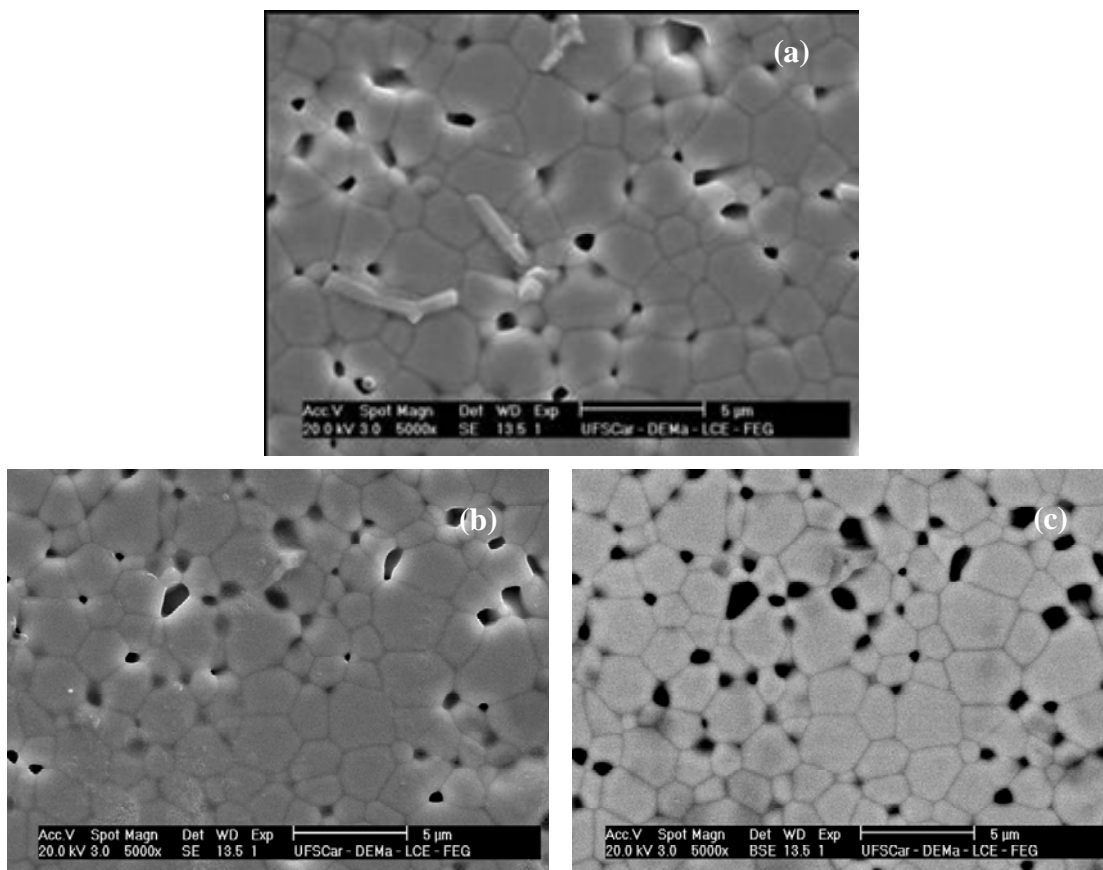


Figura 4.19 Micrografia de superfície polida e termicamente atacada da composição CGd sinterizada a 1500 °C por 2 h (a); (b) ES; (c) ERE

O conjunto de imagens da Figura 4.20 a Figura 4.23 mostra as micrografias obtidas por MEV de amostras da composição CY enquanto que o conjunto da Figura 4.24 a Figura 4.27 mostra as imagens de amostras da composição CGd. As micrografias são apresentadas em dois aumentos com o intuito de apresentar características mais gerais com aumentos menores e mais detalhes com aumentos maiores. As micrografias mostram a baixa porosidade nas amostras, compatível com os valores de densidade já apresentados na Tabela 4.5 e na Tabela 4.6. De maneira geral os poros são isolados e apenas em algumas amostras (nomeadamente CY 1450/1150 0h, CGd 1250/1150 5h e 10h, CGd 1450/1150 20h, para exemplificar) vê-se alguma porosidade conectada.

De modo geral, trata-se de poros de pequenas dimensões, de forma arredondada e presentes em pontos triplos e nos contornos de grãos. São poros remanescentes do processo de densificação não completado e de defeitos de empacotamento, atribuídos principalmente à presença de agregados no pó precursor.

Comparando as microestruturas de amostras obtidas por sinterização convencional, figura 4.18 e 4.19 com as obtidas por sinterização em dois estágios, Figura 4.20 a figura 4.27, observa-se maior eficiência de densificação quando a sinterização ocorre em dois estágios. Esta diferença entre as microestruturas deve-se ao crescimento mais rápido dos grãos quando a amostra é submetida a alta temperatura e mantida nesta mesma temperatura durante o patamar, processo convencional, do que quando é submetida a alta temperatura por curto período de tempo apenas para ativação cinética e o processo de densificação é finalizado em temperatura menor. O crescimento mais rápido dos grãos durante o processo convencional de sinterização impede a eliminação de poros aprisionados em agregados e aglomerados do pó inicial.

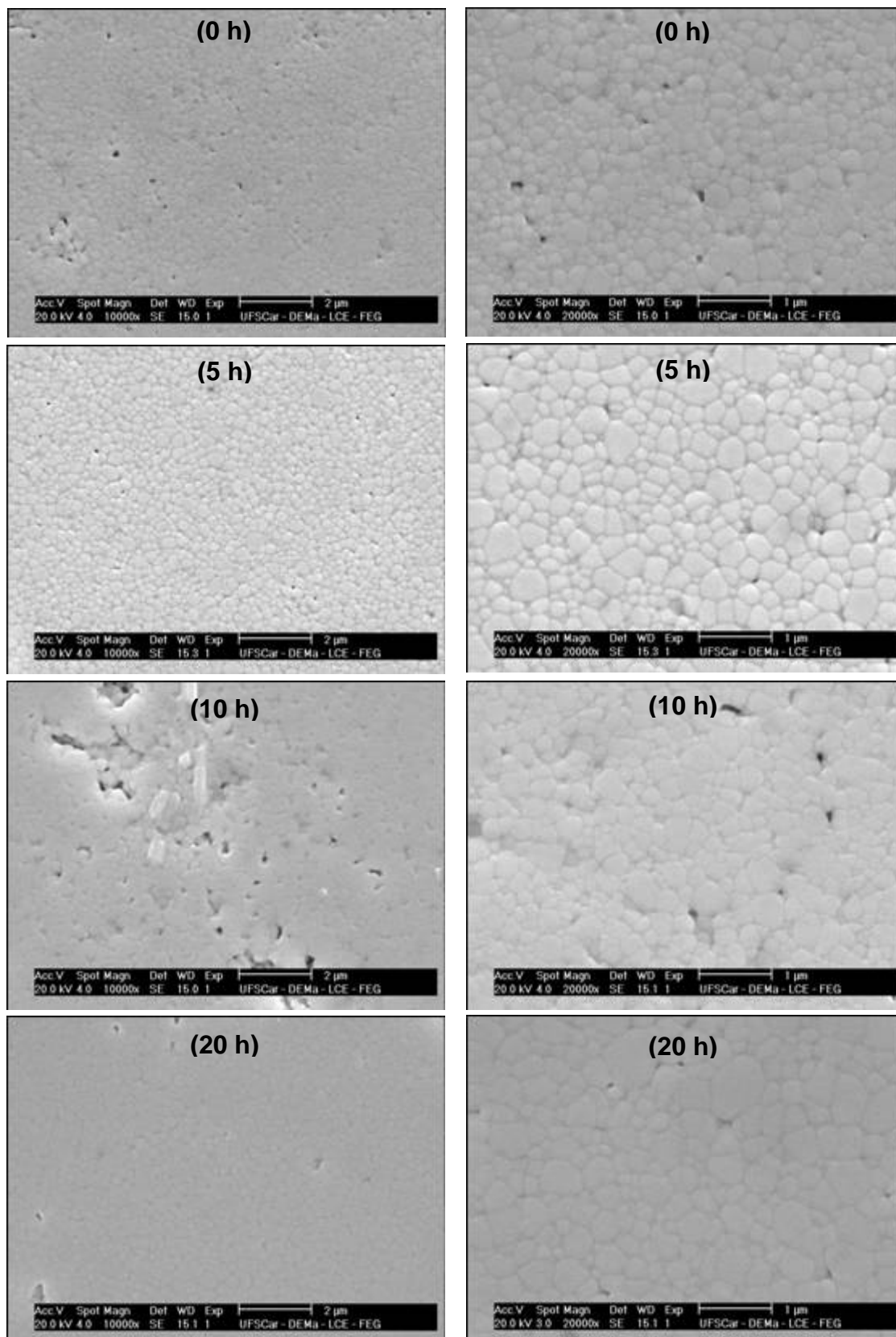


Figura 4.20 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1250 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

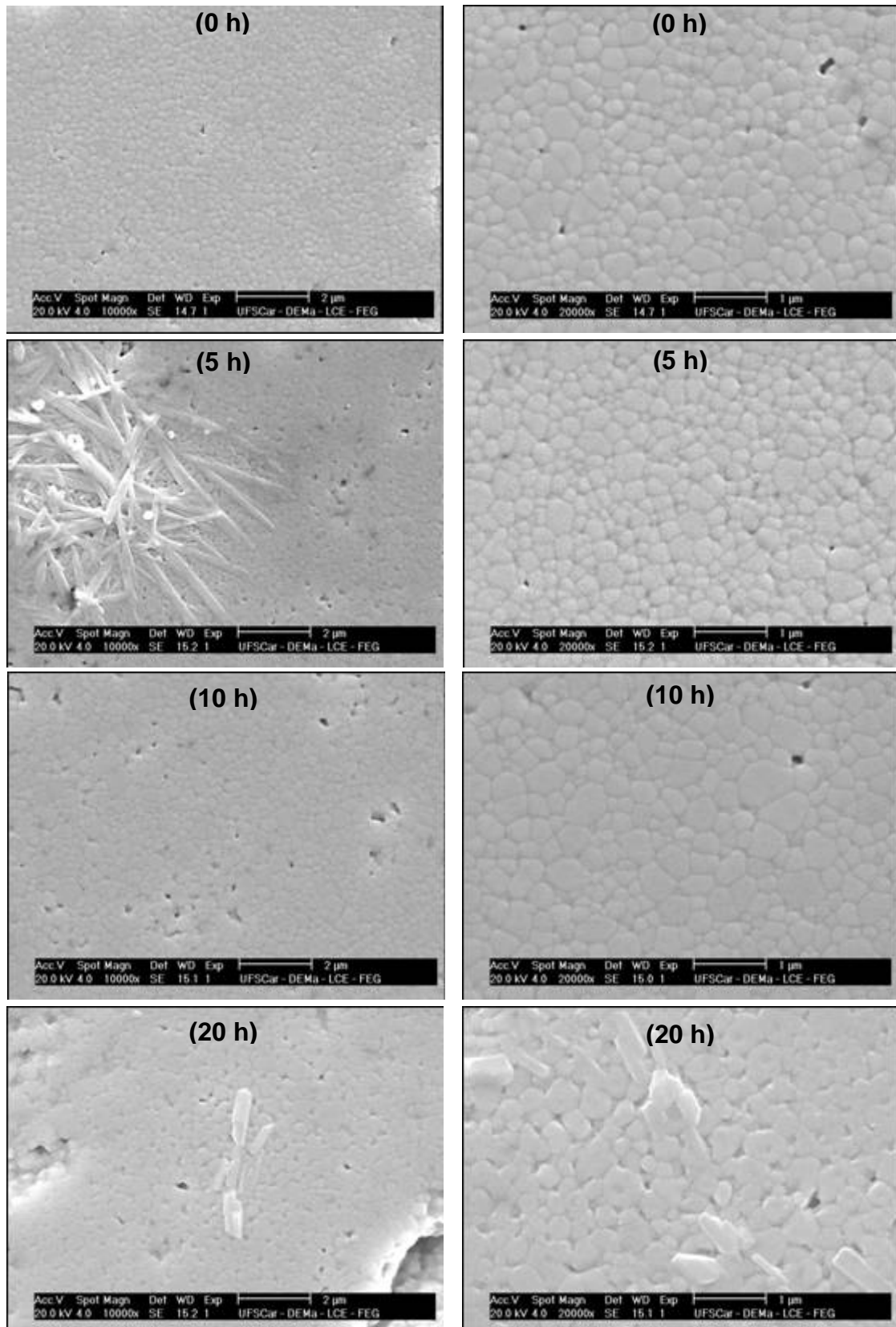


Figura 4.21 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1300 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

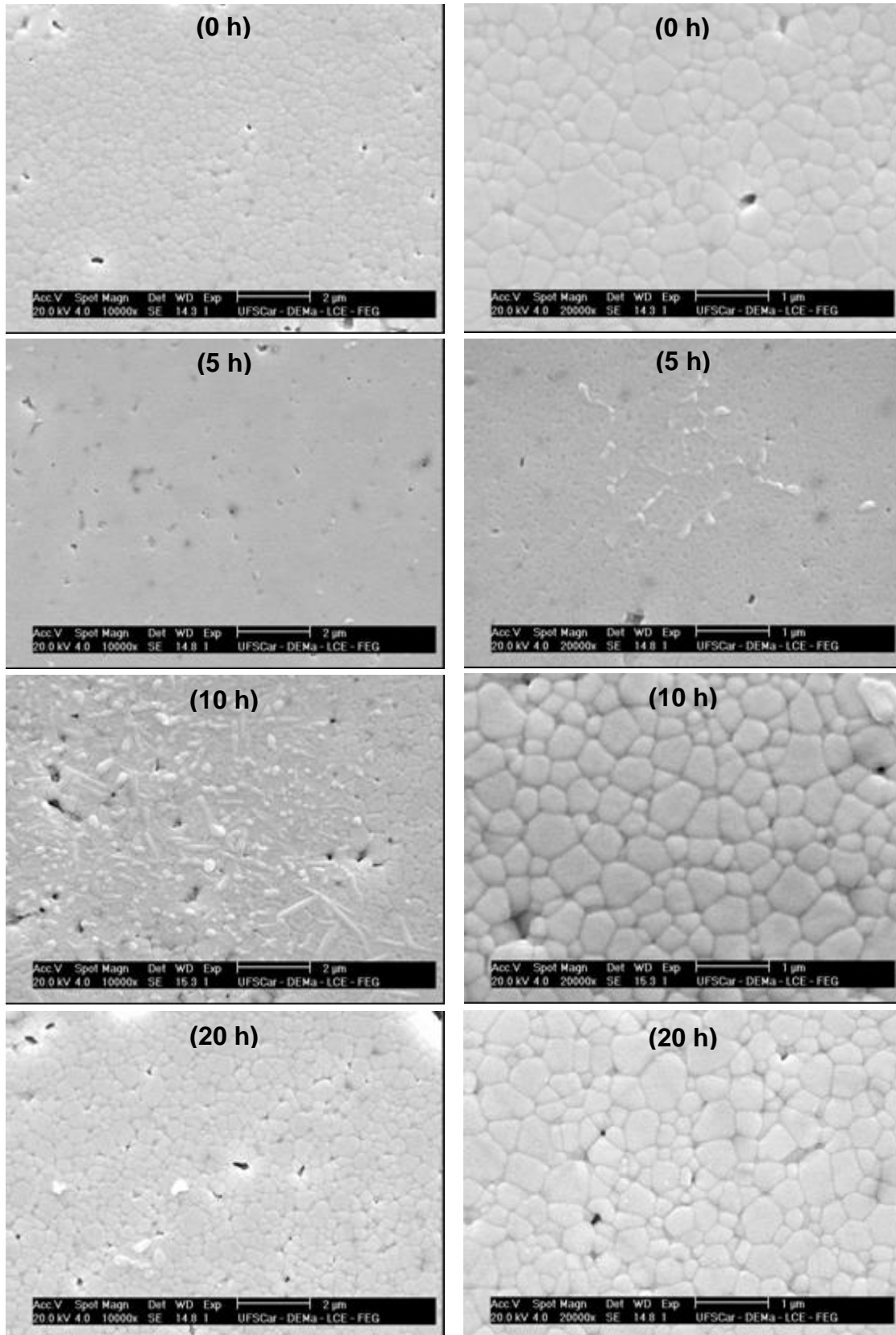


Figura 4.22 Micrografias de superfície polida de e termicamente atacada CY sinterizada com pico a 1400 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

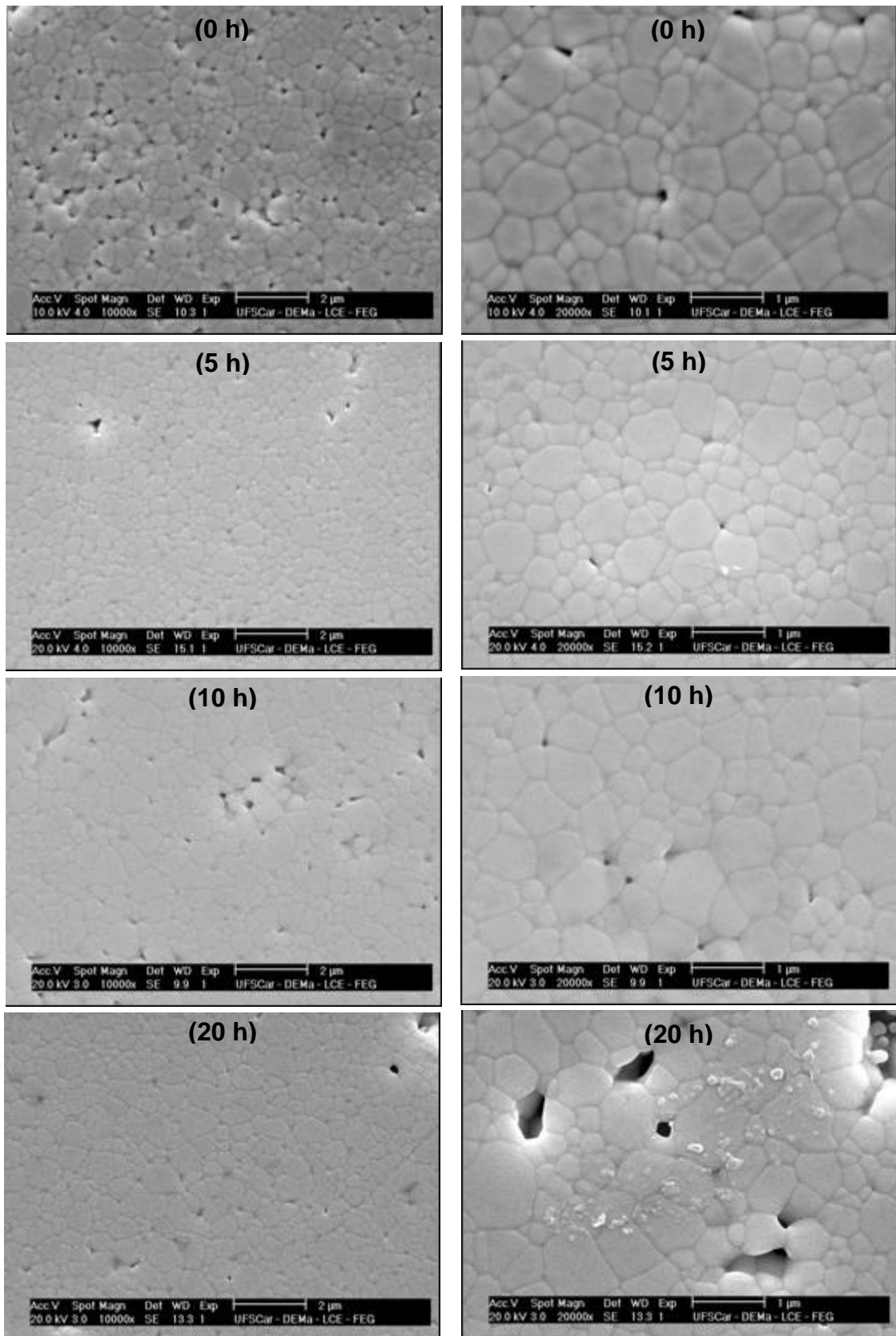


Figura 4.23 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CY sinterizada com pico a 1450 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

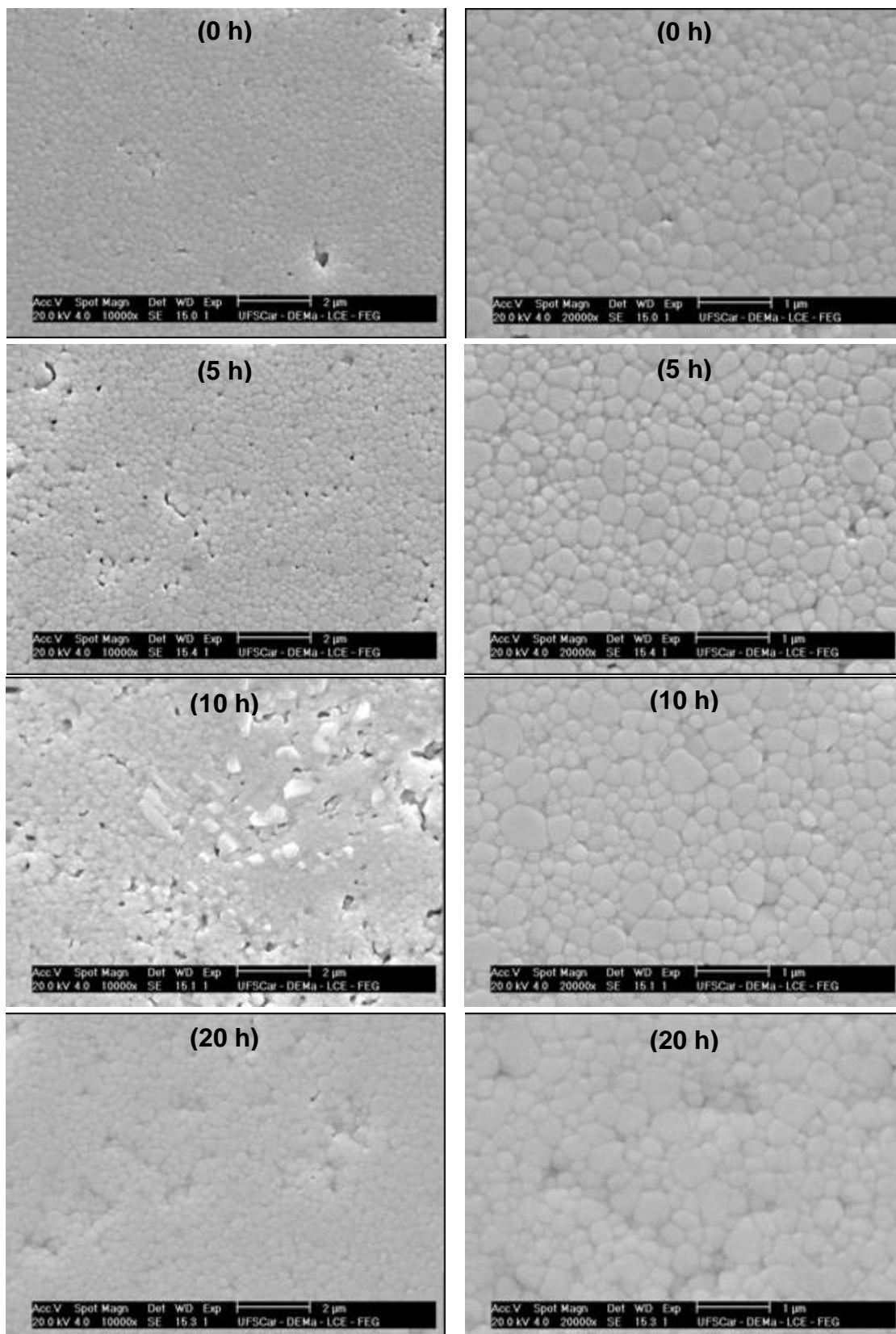


Figura 4.24 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1250 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

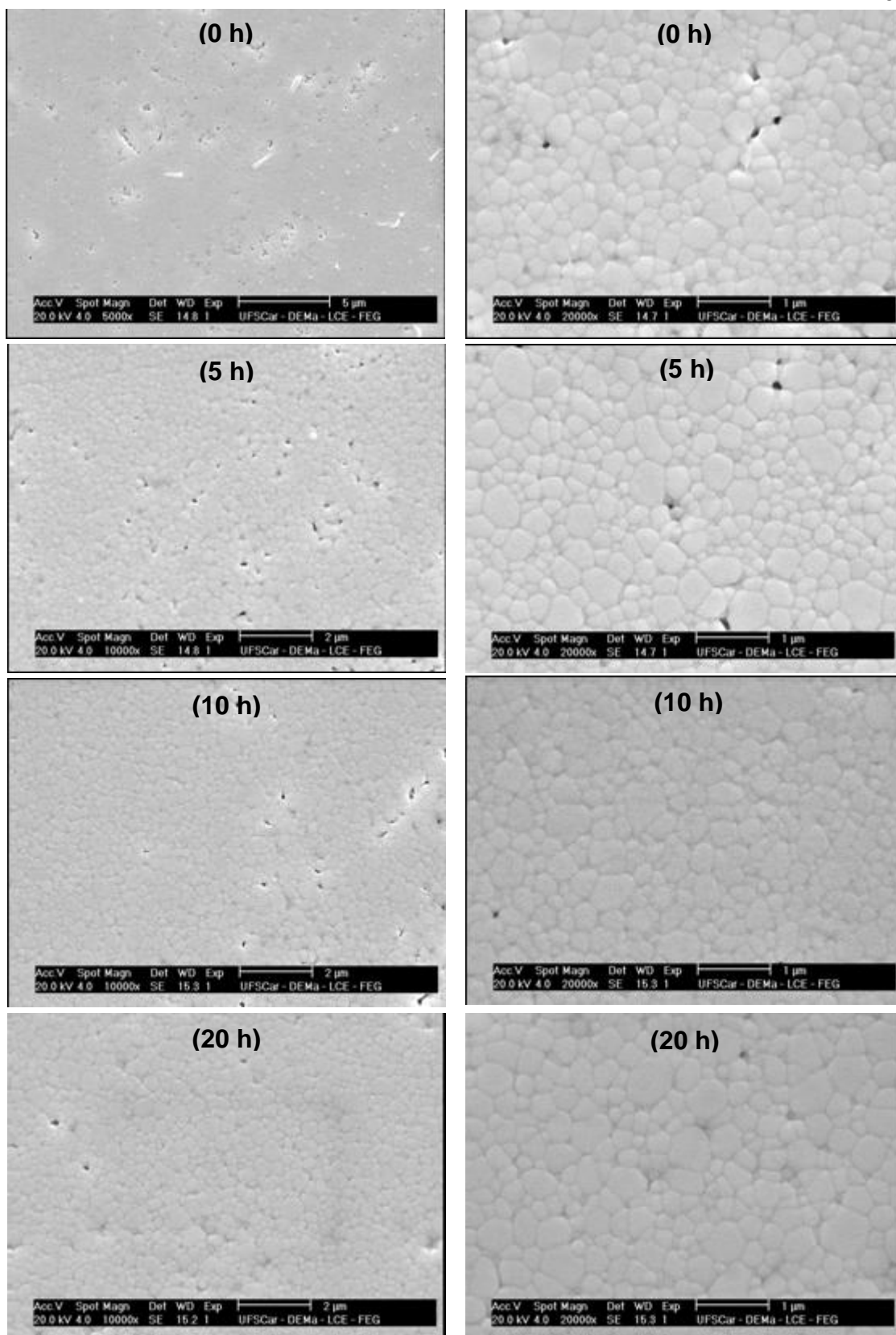


Figura 4.25 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1300 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

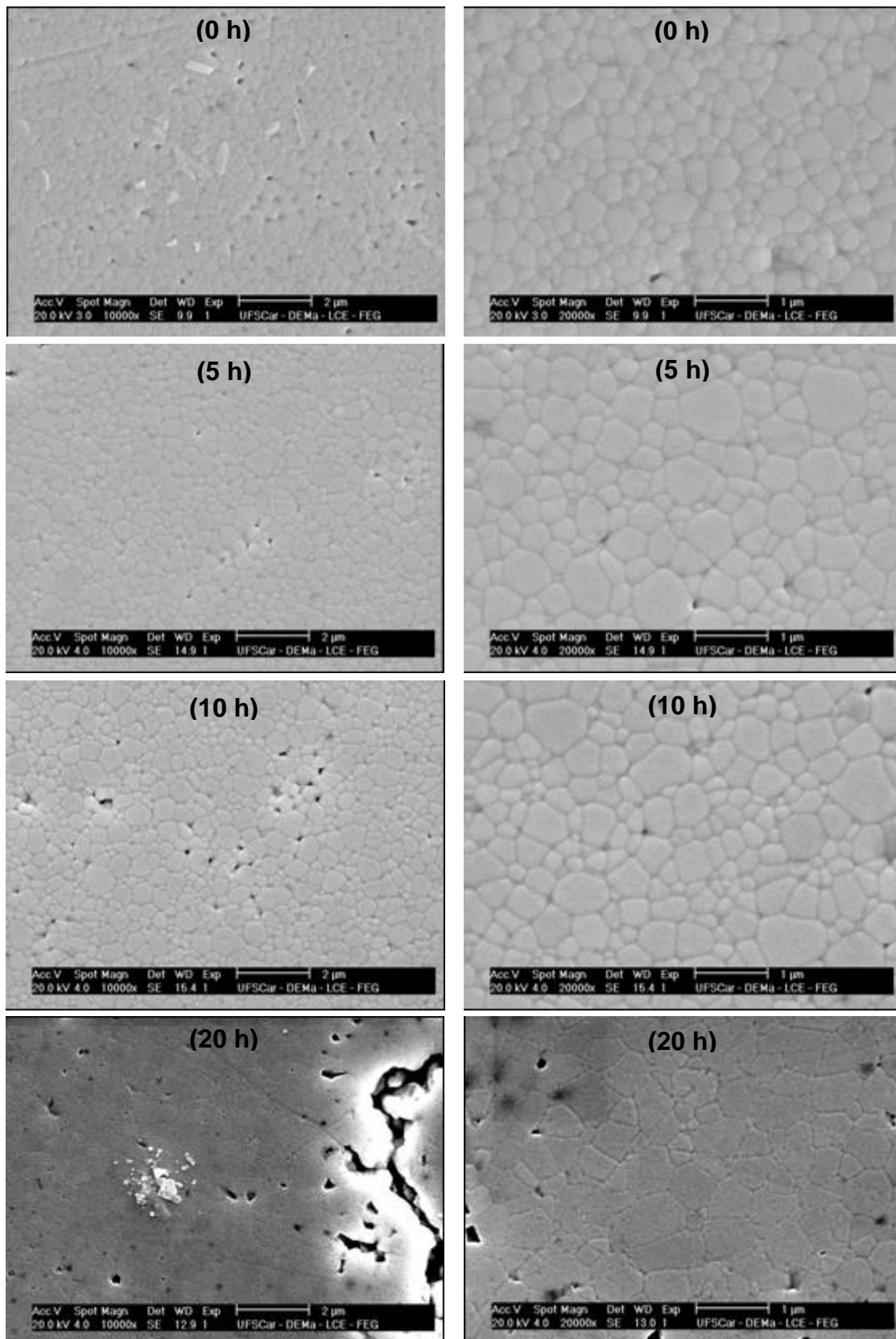


Figura 4.26 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1400 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

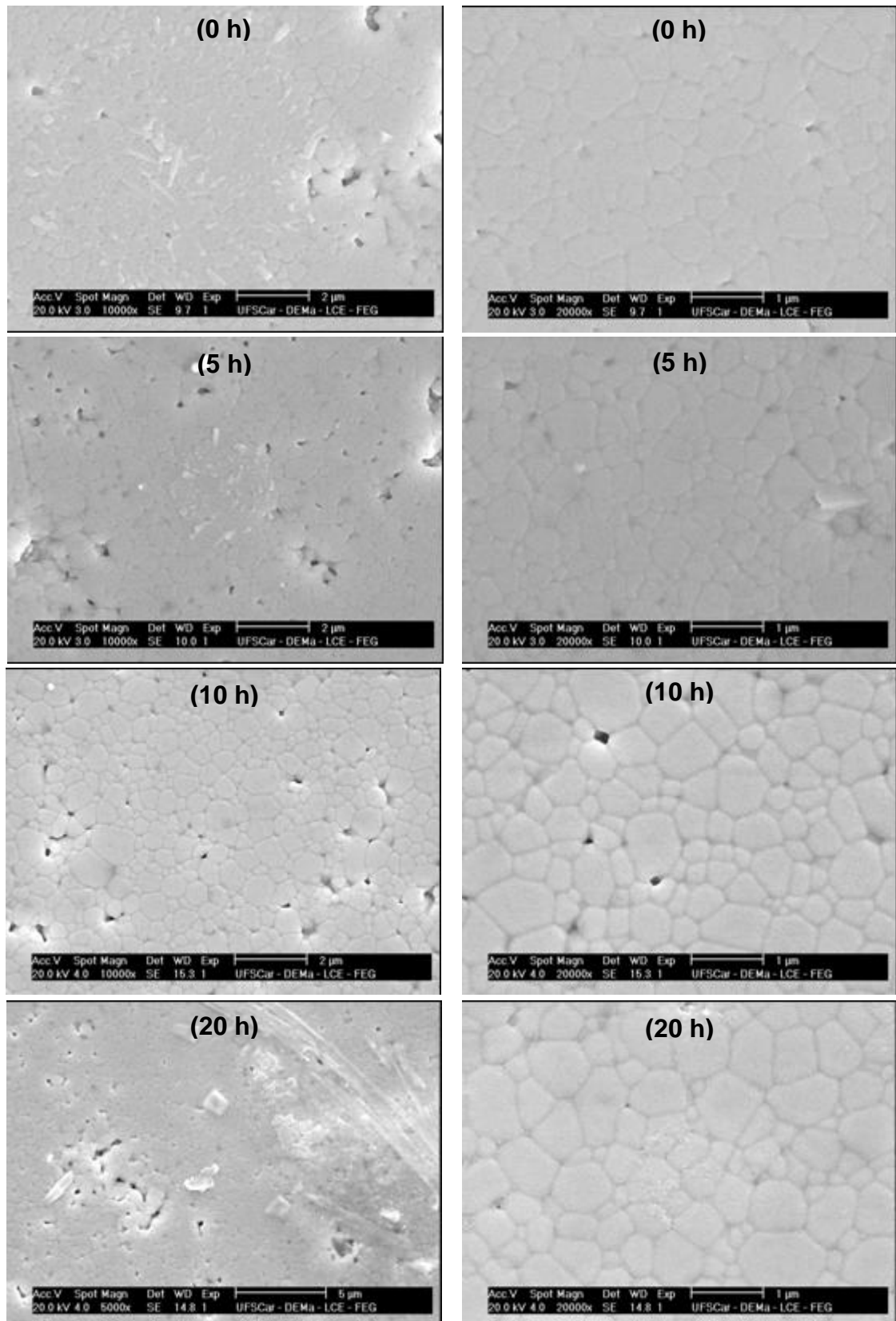


Figura 4.27 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd sinterizada com pico a 1450 °C. Tempo de patamar a 1150 °C indicado entre parênteses

Tanto para amostras da composição CY quanto para a composição CGd, o aumento da temperatura de pico de sinterização promoveu crescimento de grão e gerou microestruturas mais heterogêneas. Em algumas amostras foi detectada uma fase secundária, provavelmente vítrea, associada, sobretudo às regiões mais porosas das amostras, indicando que tal fase exuda do interior para a superfície da amostra durante o ataque térmico. Análises qualitativa de regiões da superfície contendo fase secundária por MEV no modo ES (elétrons secundários) e ERE (elétrons retro-espalhados) revelaram que a fase secundária presente em amostras sinterizadas com baixa temperatura de pico apresenta composição química semelhante à matriz, enquanto que amostras sinterizadas com maiores temperaturas de pico apresentam, pelo menos, duas fases secundárias: uma com composição semelhante à matriz e a outra com composição levemente distinta (mais escura na imagem ERE). Da Figura 4.28 à Figura 4.33 são mostradas imagens obtidas em modo ES e ERE para algumas condições de sinterização.

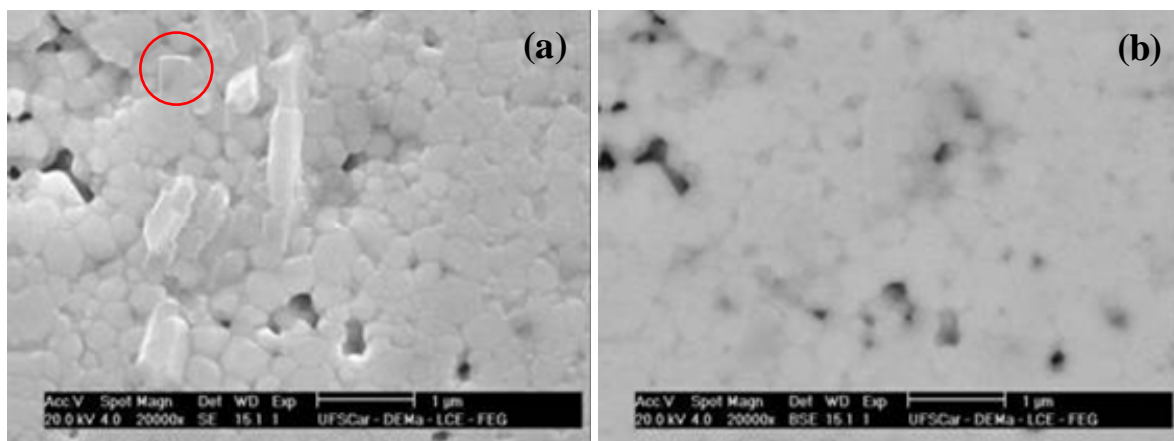


Figura 4.28 Detalhamento de CY 1250/1150 10h (referencia a Figura 4.20) (a) Elétrons secundários (ES); (b) Elétrons retro - espalhados (ERE). O círculo vermelho em (a) mostra um pequeno cristal, forma poligonal.

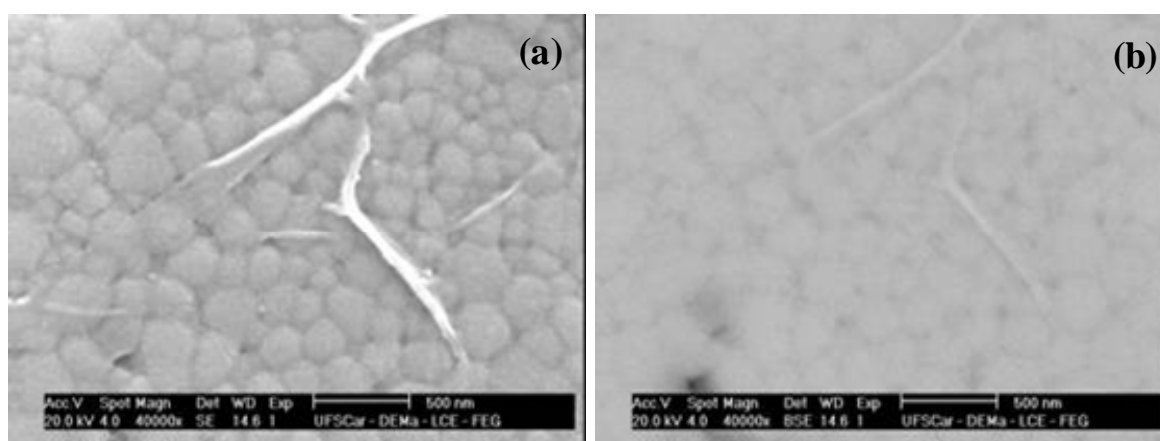


Figura 4.29 Detalhamento de CY 1300/1150 0h (referencia a Figura 4.21) (a) ES; (b) ERE

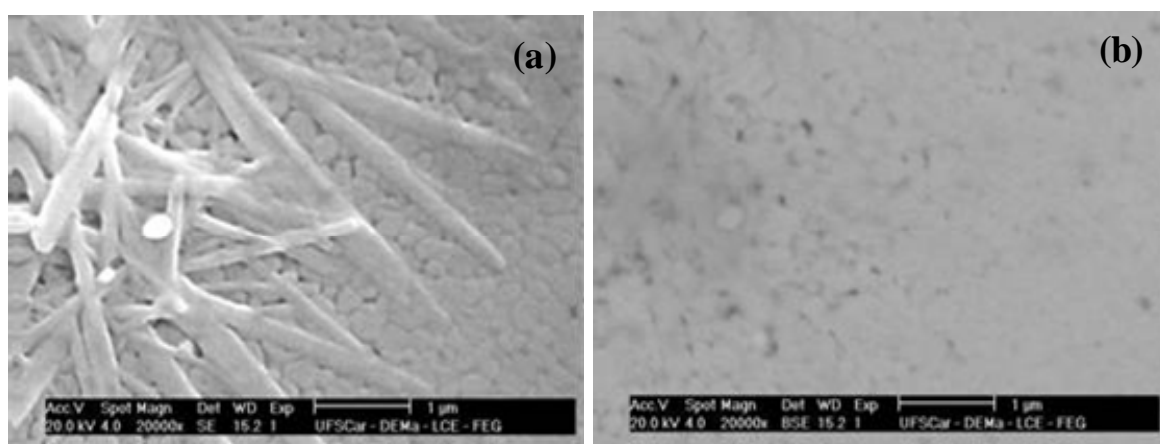


Figura 4.30 Detalhamento de CY 1300/1150 5h (referencia a Figura 4.21) (a) ES; (b) ERE

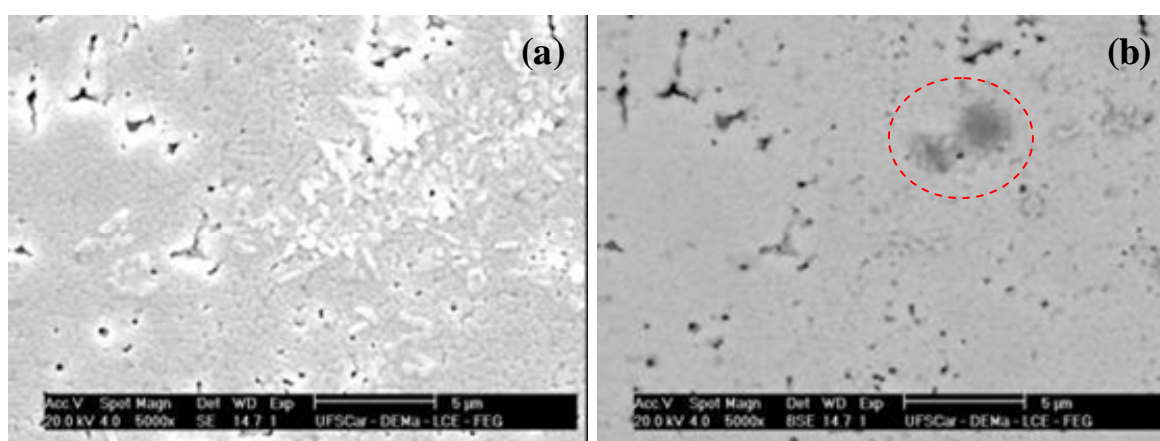


Figura 4.31 Detalhamento de CY 1400/1150 20 h (referencia a Figura 4.22) (a) ES; (b) ERE

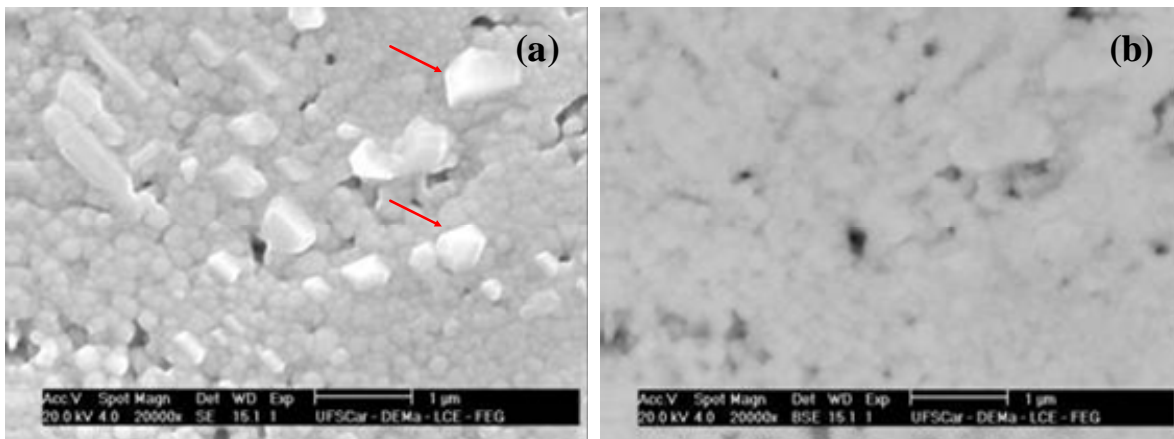


Figura 4.32 Detalhamento de CGd 1250/1150 10 h (referencia a Figura 4.24)
(a) ES; (b) ERE. As setas vermelhas em (a) mostram alguns pequenos cristais

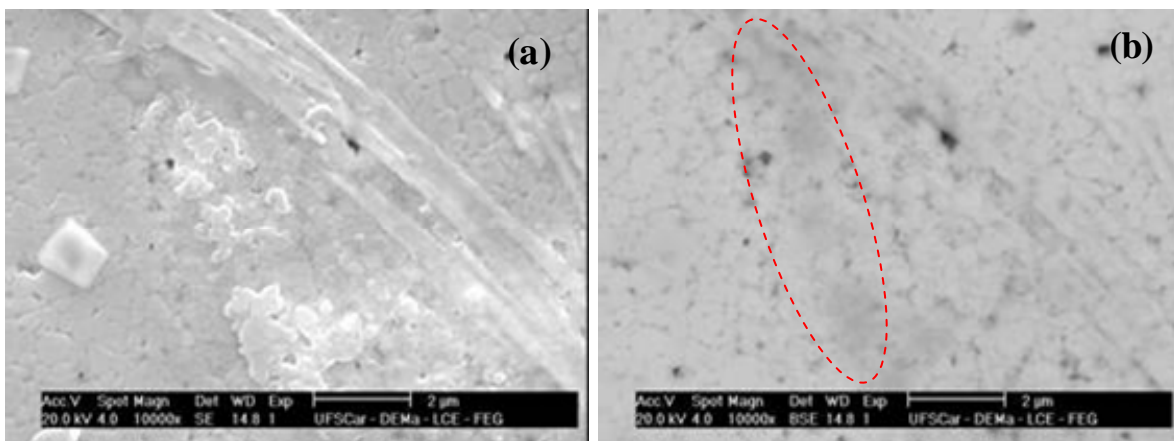


Figura 4.33 Detalhamento de CGd 1450/1150 20 h (referencia a Figura 4.27)
(a) ES; (b) ERE

Análise semi-quantitativa pontual feita por energia dispersiva de raios X (EDX) revela que o grão da composição CY tem 82,06 % de átomos de Ce e 17,9% de Y e os da composição CGD tem 80,30 % de átomos de Ce e 19,7% de Gd. Já na fase exudada, a análise pontual mostra que as composições percentuais atômicas passam a ser 81,4% Ce e 18,6% Y em CY e 78,3% Ce e 21,7% Gd em CGd. Ou seja, descontando-se os erros inerentes à técnica, a composição praticamente não varia ou varia apenas discretamente na fase exudada em relação à matriz do material. É importante ressaltar ainda a ausência de detecção de qualquer outro elemento por esta técnica, no grão, na

região de contorno e na fase exudada. A Figura 4.34 mostra um exemplo de espectro obtido em microanálise em uma área da superfície de uma amostra de CY e de CGd.

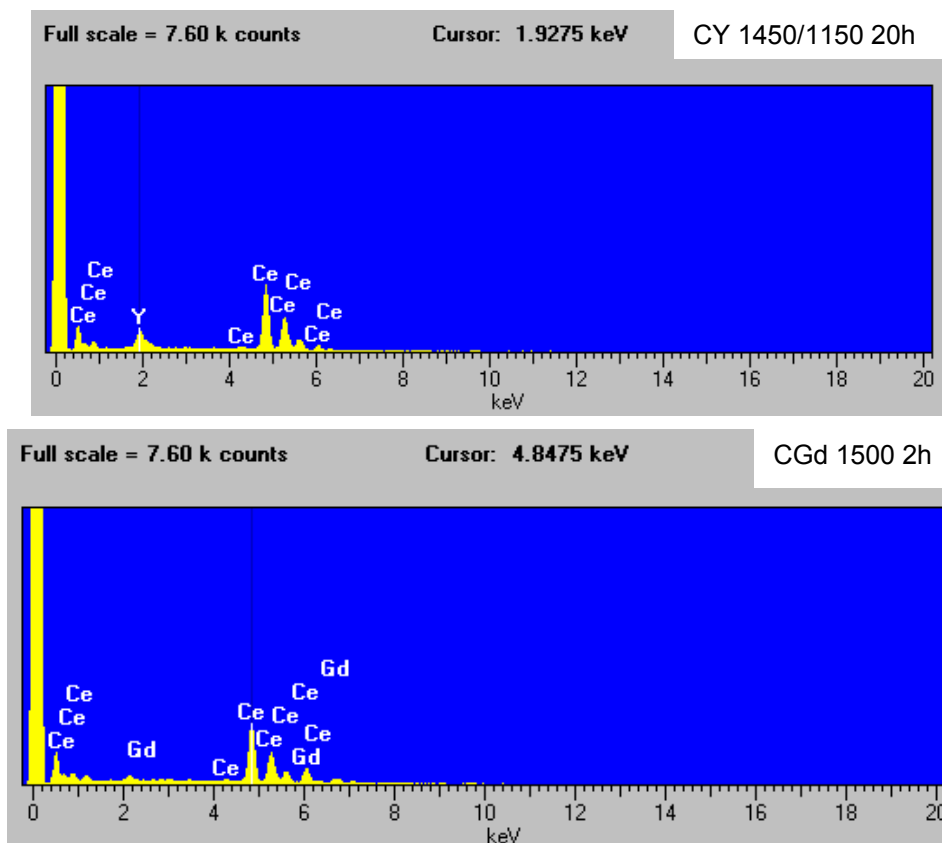


Figura 4.34 Exemplos de espectros de EDX de amostras de CY e CGd

Outro aspecto interessante das fases secundárias é a morfologia. Por este critério pode-se afirmar que existem várias fases secundárias e que são dependentes da temperatura de pico e do tempo de patamar. Por exemplo, para a composição CY foi observado que:

- sinterizada em baixa temperatura de pico (1250 °C, Figura 4.28) apresenta fase secundária na forma de bastões e na forma poligonal, possivelmente cristais que podem ser associados aos picos extras observados nos difratogramas de raios X,

- sinterizada em temperatura de pico intermediária (1300 °C, Figura 4.29 e Figura 4.30) é observado fase secundária na forma de agulhas,

- sinterizada em temperatura elevada de pico e longo patamar(1400 °C, Figura 4.31) é observado uma fase secundária adicional com composição diferente da matriz.

Mesmas observações valem para a composição CGd, figuras 4.32 e 4.33. exceto que nesta composição não foi observada fase secundária na forma de agulhas. Portanto, as observações: *i)* as fases secundárias apresentam, na maioria das condições de sinterização, composição semelhante à matriz e, *ii)* a composição CY apresenta maior volume de fases secundárias, sugerem que a formação da fase secundária depende do tipo de dopante sendo o Y mais efetivo para desencadear o processo de formação.

Considerando a reprodutibilidade dos resultados em diferentes lotes de pó pode-se considerar restrita a possibilidade de contaminação das composições, reforçando a idéia de que as fases secundárias sejam intrínscas do próprio material.

É importante destacar que este trabalho não teve como foco a minimização dos defeitos de conformação e os mesmos são inerentes à condição do pó, com partículas de pequeno tamanho, portanto, muito mais propenso à aglomeração.

O fato de uma amostra não apresentar ao mesmo tempo a presença de fase secundária no difratograma de raios X e em micrografias deve-se aos seguintes fatores: a pequena quantidade da(s) fase(s) secundária(s), a pequena área observada na microscopia (apesar de ter-se feito uma varredura ao longo de quase toda sua superfície para tomada de fotos de áreas diferentes para determinação de tamanho de grão) e o fato de a fase secundária não ser cristalina.

A partir de micrografias como as apresentadas nas Figura 4.20 a Figura 4.27 foi determinado o tamanho de grão das amostras. Os resultados estão reunidos nas tabelas abaixo (Tabela 4.9 e Tabela 4.10) e, a seguir, apresentados na Figura 4.35.

É importante mencionar a relevância estatística do método usado para determinação do tamanho de grão. Foram tomadas 5 fotos por amostras, em áreas tão distantes quanto possível. Foi escolhido um aumento conveniente para execução do trabalho, mas com o cuidado de manter a representatividade da foto. Assim, para amostras com tamanho de grão menores, como as sinterizadas com pico a 1250 °C, chegou-se a medir cerca de 600 grãos por foto, totalizando cerca de 3000 grãos. Amostras com grãos maiores, como as sinterizadas com pico a 1450 °C, foram medidos cerca de 150 grãos por foto, totalizando cerca de 750 grãos medidos. Devido à grande diferença no tamanho dos grãos, para as amostras sinterizadas a 1500 °C por 2 h foi usada uma magnificação diferente. Foram medidos cerca de 500 grãos por amostra.

Tabela 4.9 Tamanho de grão de CY em função do programa de sinterização

Amostra	Diâmetro máximo (μm)		Diâmetro mínimo (μm)		Diâmetro médio (μm)	
CY 1250/1150 0h	0,15	$\pm 0,01$	0,112	$\pm 0,007$	0,149	$\pm 0,009$
CY 1250/1150 5h	0,17	$\pm 0,03$	0,13	$\pm 0,01$	0,17	$\pm 0,01$
CY 1250/1150 10h	0,17	$\pm 0,04$	0,13	$\pm 0,02$	0,17	$\pm 0,03$
CY 1250/1150 20h	0,21	$\pm 0,01$	0,161	$\pm 0,006$	0,215	$\pm 0,007$
CY 1300/1150 0h	0,16	$\pm 0,01$	0,124	$\pm 0,007$	0,164	$\pm 0,009$
CY 1300/1150 5h	0,18	$\pm 0,01$	0,137	$\pm 0,003$	0,183	$\pm 0,007$
CY 1300/1150 10h	0,21	$\pm 0,01$	0,165	$\pm 0,006$	0,214	$\pm 0,006$
CY 1300/1150 20h	0,27	$\pm 0,04$	0,20	$\pm 0,01$	0,266	$\pm 0,03$
CY 1400/1150 0h	0,23	$\pm 0,02$	0,18	$\pm 0,01$	0,24	$\pm 0,02$
CY 1400/1150 5h	0,39	$\pm 0,01$	0,31	$\pm 0,01$	0,41	$\pm 0,01$
CY 1400/1150 10h	0,30	$\pm 0,02$	0,230	$\pm 0,005$	0,301	$\pm 0,007$
CY 1400/1150 20h	0,30	$\pm 0,02$	0,22	$\pm 0,02$	0,29	$\pm 0,02$
CY 1450/1150 0h	0,52	$\pm 0,06$	0,29	$\pm 0,02$	0,38	$\pm 0,03$
CY 1450/1150 5h	0,25	$\pm 0,01$	0,19	$\pm 0,02$	0,25	$\pm 0,02$
CY 1450/1150 10h	0,33	$\pm 0,04$	0,24	$\pm 0,01$	0,32	$\pm 0,02$

Amostra	Diâmetro máximo (μm)		Diâmetro mínimo (μm)		Diâmetro médio (μm)	
CY 1450/1150 20h	0,36	$\pm 0,02$	0,27	$\pm 0,01$	0,36	$\pm 0,01$
CY 1500 2h	1,17	$\pm 0,03$	0,89	$\pm 0,05$	1,18	$\pm 0,05$

Tabela 4.10 Tamanho de grão de CGd em função do programa de sinterização

Amostra	Diâmetro máximo (μm)		Diâmetro mínimo (μm)		Diâmetro médio (μm)	
CGd 1250/1150 0h	0,165	$\pm 0,005$	0,123	$\pm 0,002$	0,165	$\pm 0,003$
CGd 1250/1150 5h	0,17	$\pm 0,01$	0,130	$\pm 0,003$	0,169	$\pm 0,003$
CGd 1250/1150 10h	0,19	$\pm 0,02$	0,15	$\pm 0,01$	0,19	$\pm 0,01$
CGd 1250/1150 20h	0,23	$\pm 0,02$	0,17	$\pm 0,02$	0,22	$\pm 0,02$
CGd 1300/1150 0h	0,17	$\pm 0,02$	0,13	$\pm 0,01$	0,17	$\pm 0,01$
CGd 1300/1150 5h	0,18	$\pm 0,01$	0,133	$\pm 0,004$	0,175	$\pm 0,007$
CGd 1300/1150 10h	0,190	$\pm 0,004$	0,148	$\pm 0,003$	0,194	$\pm 0,003$
CGd 1300/1150 20h	0,22	$\pm 0,02$	0,175	$\pm 0,005$	0,227	$\pm 0,007$
CGd 1400/1150 0h	0,21	$\pm 0,03$	0,168	$\pm 0,02$	0,22	$\pm 0,03$
CGd 1400/1150 5h	0,26	$\pm 0,02$	0,197	$\pm 0,005$	0,259	$\pm 0,007$
CGd 1400/1150 10h	0,29	$\pm 0,01$	0,21	$\pm 0,01$	0,281	$\pm 0,009$
CGd 1400/1150 20h	0,42	$\pm 0,04$	0,23	$\pm 0,02$	0,30	$\pm 0,03$
CGd 1450/1150 0h	0,51	$\pm 0,03$	0,266	$\pm 0,007$	0,36	$\pm 0,02$
CGd 1450/1150 5h	0,31	$\pm 0,06$	0,23	$\pm 0,04$	0,31	$\pm 0,05$
CGd 1450/1150 10h	0,35	$\pm 0,01$	0,282	$\pm 0,007$	0,367	$\pm 0,008$
CGd 1450/1150 20h	0,35	$\pm 0,04$	0,27	$\pm 0,01$	0,36	$\pm 0,02$
CGd 1500 2h	1,04	$\pm 0,08$	0,75	$\pm 0,02$	1,04	$\pm 0,05$

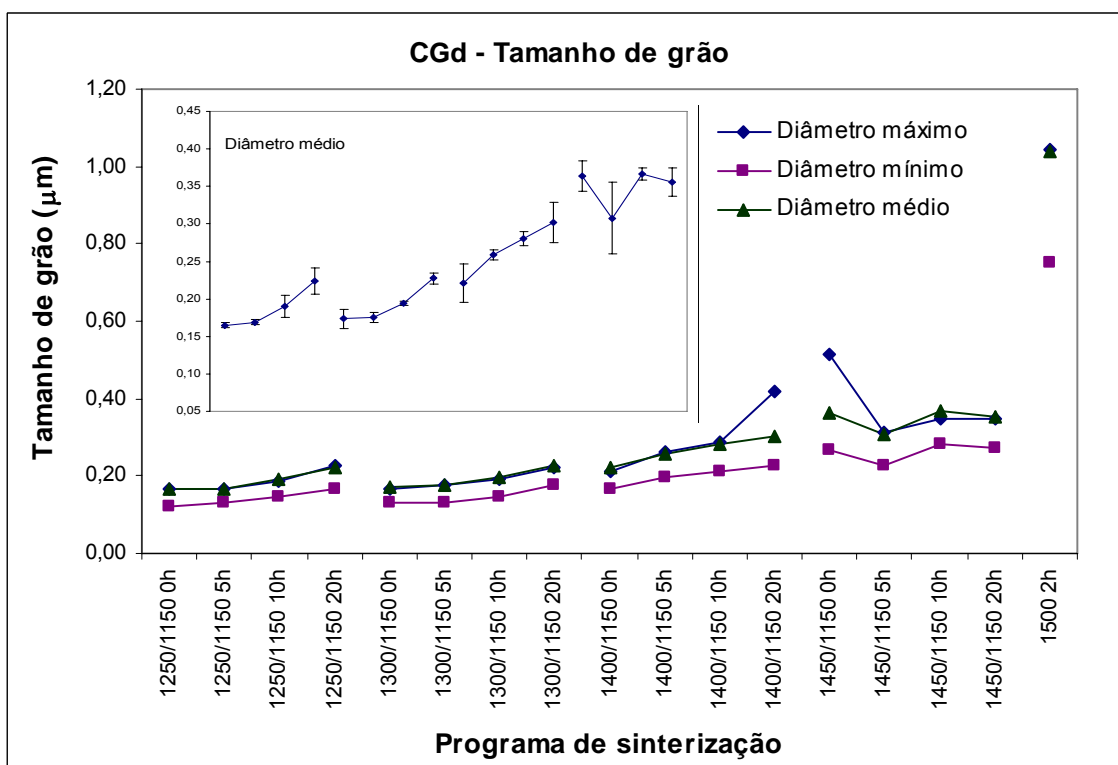
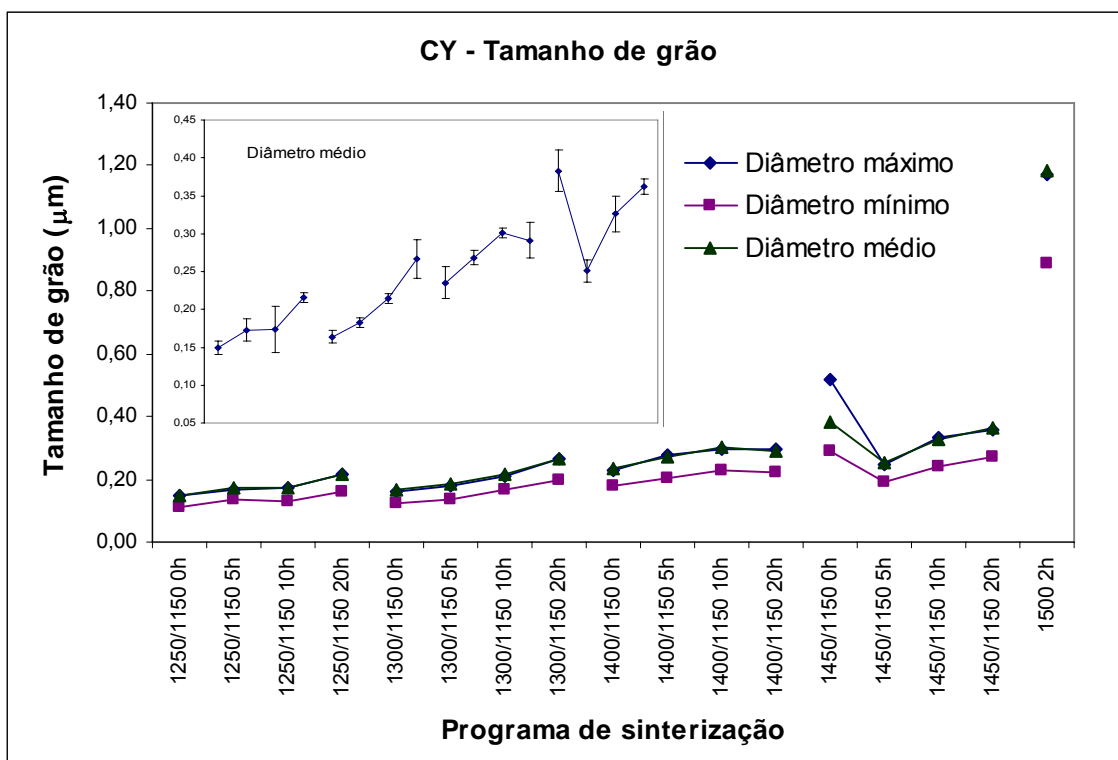


Figura 4.35 Tamanho de grão de CY e CGd em função do programa de sinterização

O método utilizado permite a determinação do tamanho médio de grão com pequenos erros. O fato de os diâmetros médio e máximo serem semelhantes mostra que os grãos são aproximadamente equiaxiais.

Com exceção das amostras sinterizadas a 1500 °C por 2 h, as demais apresentam tamanho de grão numa faixa que não pode ser considerada nanométrica – embora alguns resultados estejam próximos a isto -, tampouco podem ser considerados microcristalinos, de modo que devem ser, mais adequadamente considerados submicrométricos.

A definição do programa de sinterização a ser usado baseou-se em parte nos valores de T/T_F (razão entre temperatura e temperatura de fusão do material) usados por Chen e Wang [70] e em parte em tentativa e erro, a começar pelas temperaturas mais baixas usadas. Considerando 2400 °C como sendo o ponto de fusão do CeO_2 [98], os valores de 1250 e 1150 °C correspondem, respectivamente, a 0,52 e 0,48 deste valor. A impossibilidade de usar temperaturas mais baixas ou razões T/T_F menores deve-se, provavelmente, ao estado de agregação do pó, que impediria, desta forma, a obtenção dos valores de densidade desejados. Por outro lado, os diferentes programas de sinterização usados permitiram obter uma faixa de tamanho de grão que vai de aproximadamente 160 a 360 nm, permitindo-se avaliar a variação de comportamento do material com a variação de tamanho de grão.

Para uma mesma temperatura de pico, aumentando – se o tempo de patamar, o tamanho de grão cresce aparentemente de forma linear, com exceção de 1450 °C, para o qual 0 h de patamar promove um súbito crescimento de grão que não se observa nos demais tempos de patamar. Ao se dobrar o tempo de patamar, o aumento porcentual do tamanho de grão também aumenta, mostrando que, na verdade, o crescimento não é linear como afirmado anteriormente. Para exemplificar, em CGd, pico de 1250 °C, de 0 para 5 h de patamar há um incremento de 2,4% no tamanho de grão. Dobrando este tempo para 10 h, o incremento é de 11,1% e, dobrando-se mais uma vez, o incremento é de 14,8%. Com um pico de 1300 °C, os incrementos das mudanças equivalentes são, respectivamente, 0,6; 9,8 e 13,0%. A diminuição da taxa de crescimento de grão é natural devido ao fato de que com

maior temperatura de pico, o tamanho médio de grãos já é inicialmente maior, como se pode observar na Figura 4.35.

Outra informação que se pode obter da Figura 4.35 é que, mais uma vez com exceção de 1450/1150 0h, o tamanho de grão das amostras sinterizadas apenas com um pico de temperatura, isto é, patamar a 1150 °C de 0 h, é menor que o da amostra sinterizada com pico menor e mais longo tempo de patamar (dado imediatamente anterior no gráfico, 1150 °C, 20 h), o que dá um aspecto de onda ascendente ao gráfico de tamanho de grão em função do programa de sinterização, organizando-os por ordem crescente de pico e de tempo de patamar. Naturalmente, com o aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de pico a diferença porcentual diminui e, exemplificando com CY, tem-se 23,7% de diminuição no tamanho de grão de CY 1250/1150 20h para CY 1300/1150 0h e 11,1% de CY 1300/1150 20h para CY 1400/1150 0h.

Uma nova organização dos dados está apresentada na Figura 4.36, onde é possível notar que não há uma grande disparidade de comportamento e de tamanho de grão entre CY e CGd e que não é possível estabelecer uma forma simples de correlacionar o comportamento de ambos os sistemas, dado que as propriedades de ambos são diferentes em função do cátion dopante.

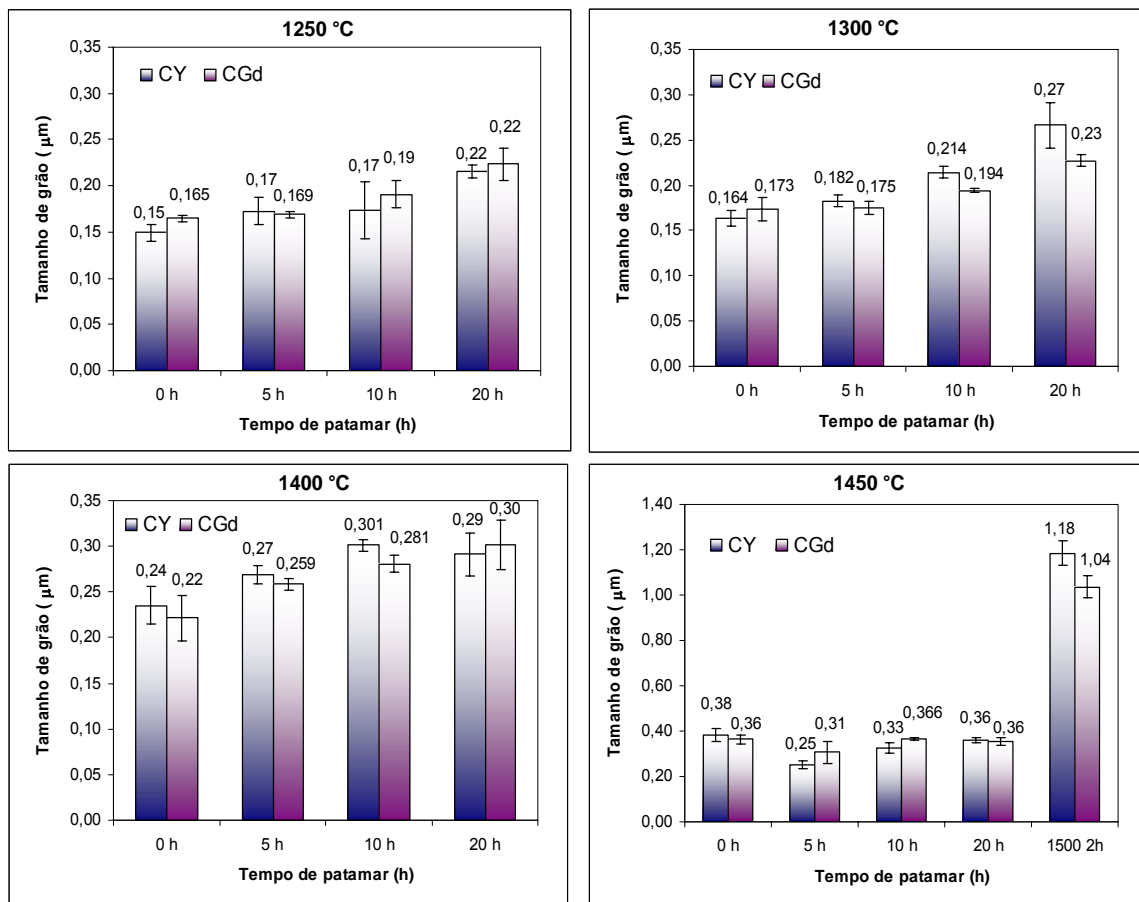


Figura 4.36 Comparação de tamanho de grão de CY e CGd em função da condição de sinterização

Enquanto a densidade apresentou uma variação apenas discreta em função do programa de sinterização, o tamanho de grão mostrou-se mais sensível às variações dos programas. Isso indica que o processo de sinterização em duas etapas foi eficiente em controlar o tamanho de grão, mantendo-o dentro de uma faixa submicrométrica, porém foi falho se for considerado o balanço entre ganho na densificação e inibição do crescimento do grão. Uma possível razão para isto pode ser o valor da temperatura de patamar, que pode ter sido demasiadamente alta.

4.5 Caracterização Elétrica

Conforme descrito no item 3.5.5, a caracterização elétrica de amostras sinterizadas foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz e temperatura entre 200 e 800 °C.

Christie e Berkel [5] descrevem de forma objetiva o modelo de Bauerle [99] para ajuste de espectros de eletrólitos condutores iônicos policristalinos, que é adotado freqüentemente para representar o comportamento destes eletrólitos. A Figura 4.37, extraída da referência acima citada mostra um espectro idealizado de espectroscopia de impedância de um eletrólito condutor iônico policristalino obtido em baixa temperatura e o circuito equivalente associado. Na Figura 4.37, os arcos 1, 2 e 3 correspondem às polarizações do eletrodo, do contorno de grão e do grão, respectivamente.

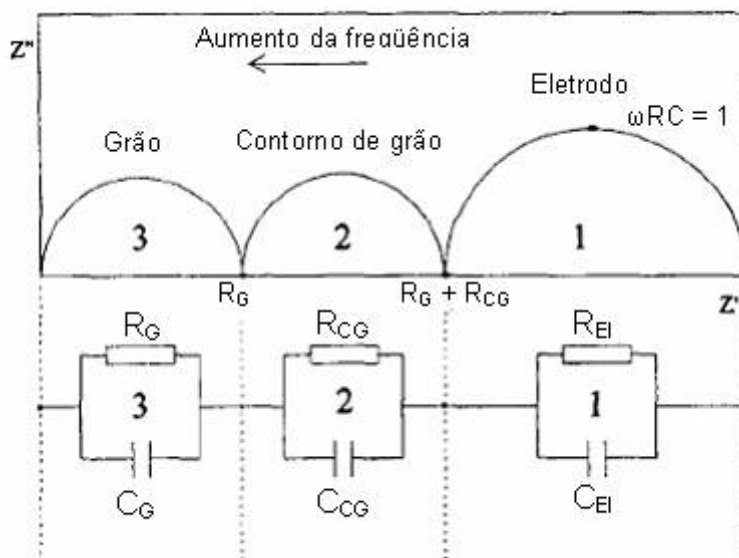


Figura 4.37 Esquema de um espectro de impedância idealizado e o circuito equivalente associado (R_G = resistência do interior do grão, R_{CG} = resistência do contorno de grão, R_{EI} = resistência da interface amostra-eletrodo, C_G = capacitância do interior do grão, C_{CG} = capacitância do contorno de grão, C_{EI} = capacitância da dupla camada) [5]

Na prática, porém, o elemento de fase constante (CPE, sigla em inglês) representa melhor o comportamento do eletrólito, uma vez que representa uma distribuição de tempos de relaxação em oposição a um único tempo de relaxação representado por um capacitor [5, 15].

Numa interpretação mais detalhada, Hara et al. [100] desmembram a contribuição referente ao eletrodo nos espectros de baixas temperaturas como sendo 2: 1) um circuito formado por um resistor em paralelo a um capacitor, associado com as reações químicas entre moléculas de O_2 adsorvidas e elétrons para formar íons óxido (O^{2-}) na interface entre o eletrodo e a amostra ($O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$); 2) um elemento de Warburg (caracterizado pela inclinação de 45° da linha do espectro na faixa de frequências mais baixas), referente ao processo difusivo dos íons oxigênio partindo do eletrólito CGd ou em direção à sua superfície na interface com o eletrodo. Contudo, neste trabalho a contribuição de baixa frequência não foi analisada. Deste modo, no software ZView utilizado para análise dos espectros de impedância obtidos em baixas temperaturas (inferiores a $375^\circ C$) foi utilizado o circuito equivalente mostrado na Figura 4.38.

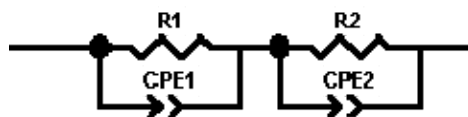


Figura 4.38 Circuito equivalente para ajuste dos espectros de impedância (extraído do software ZView ®)

4.5.1. Apresentação dos espectros obtidos neste trabalho

Para apresentação dos espectros de impedância característicos de cada composição foram escolhidas três temperaturas intermediárias de análise e os espectros foram reunidos em função da temperatura de pico de sinterização. As Figura 4.39 a Figura 4.43 mostram os espectros das composições CY e CGd. Os espectros apresentados estão corrigidos quanto ao fator geométrico (dimensões) das amostras para que sejam comparativos.

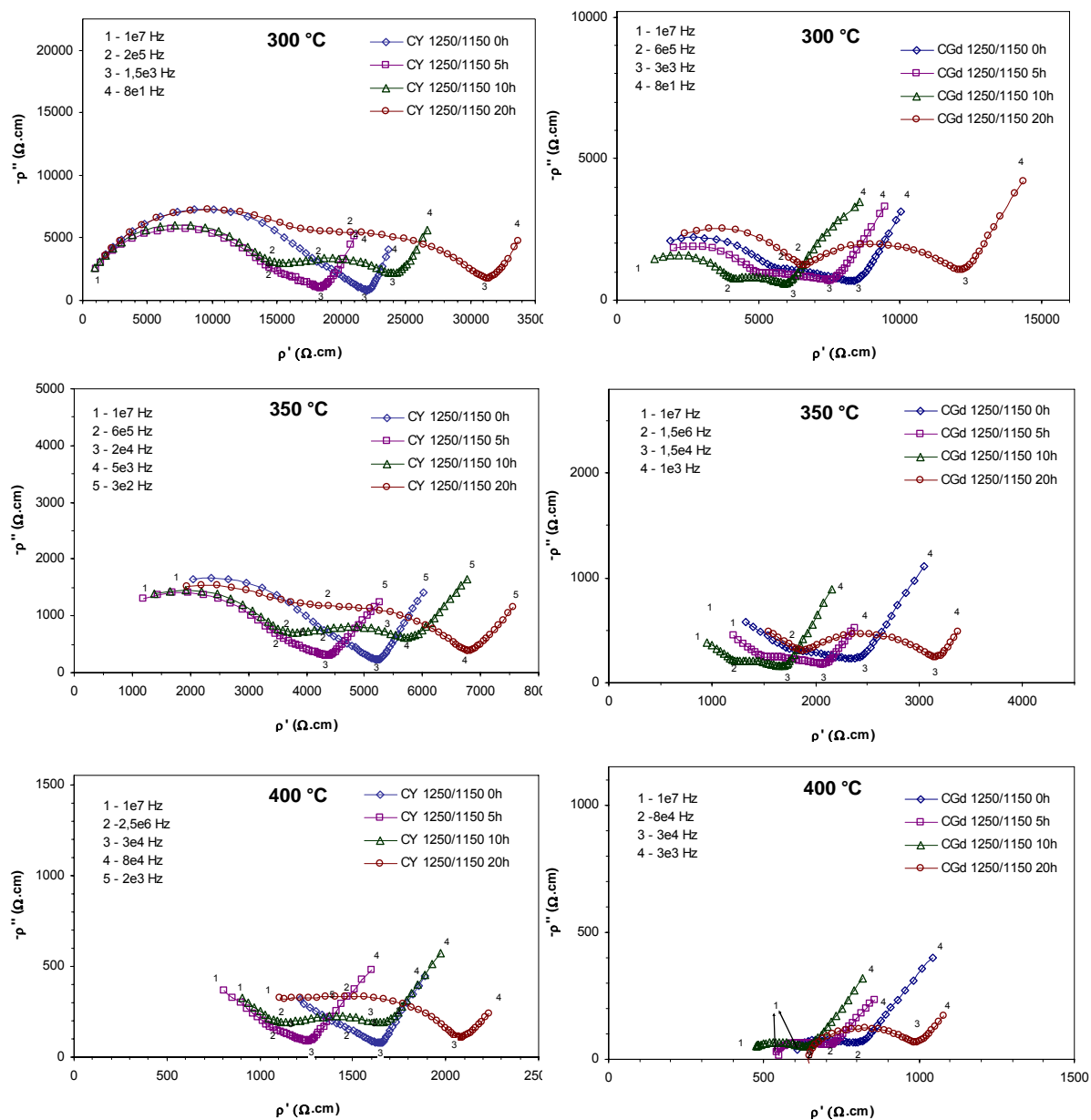


Figura 4.39 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1250 °C

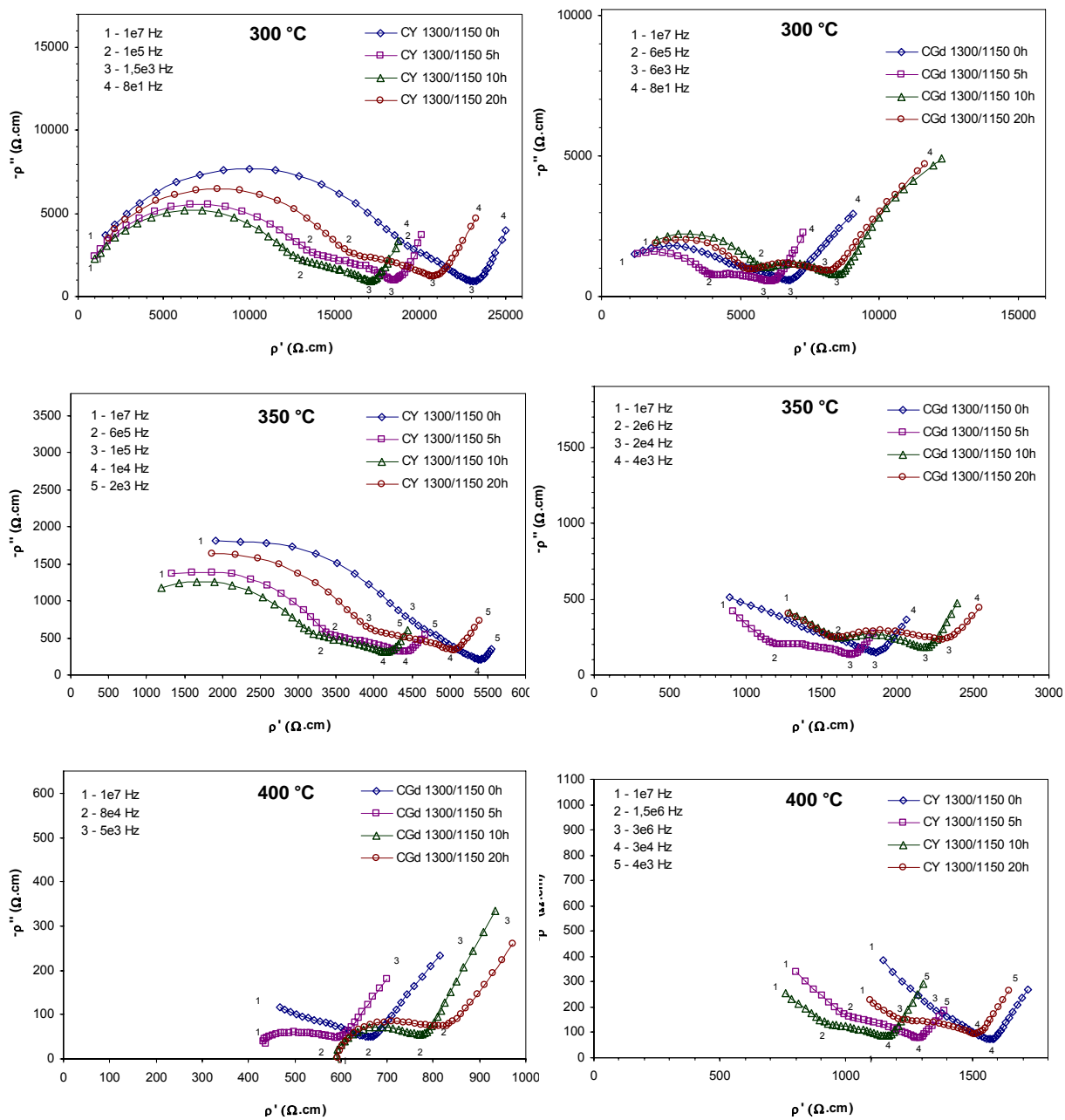


Figura 4.40 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1300 °C

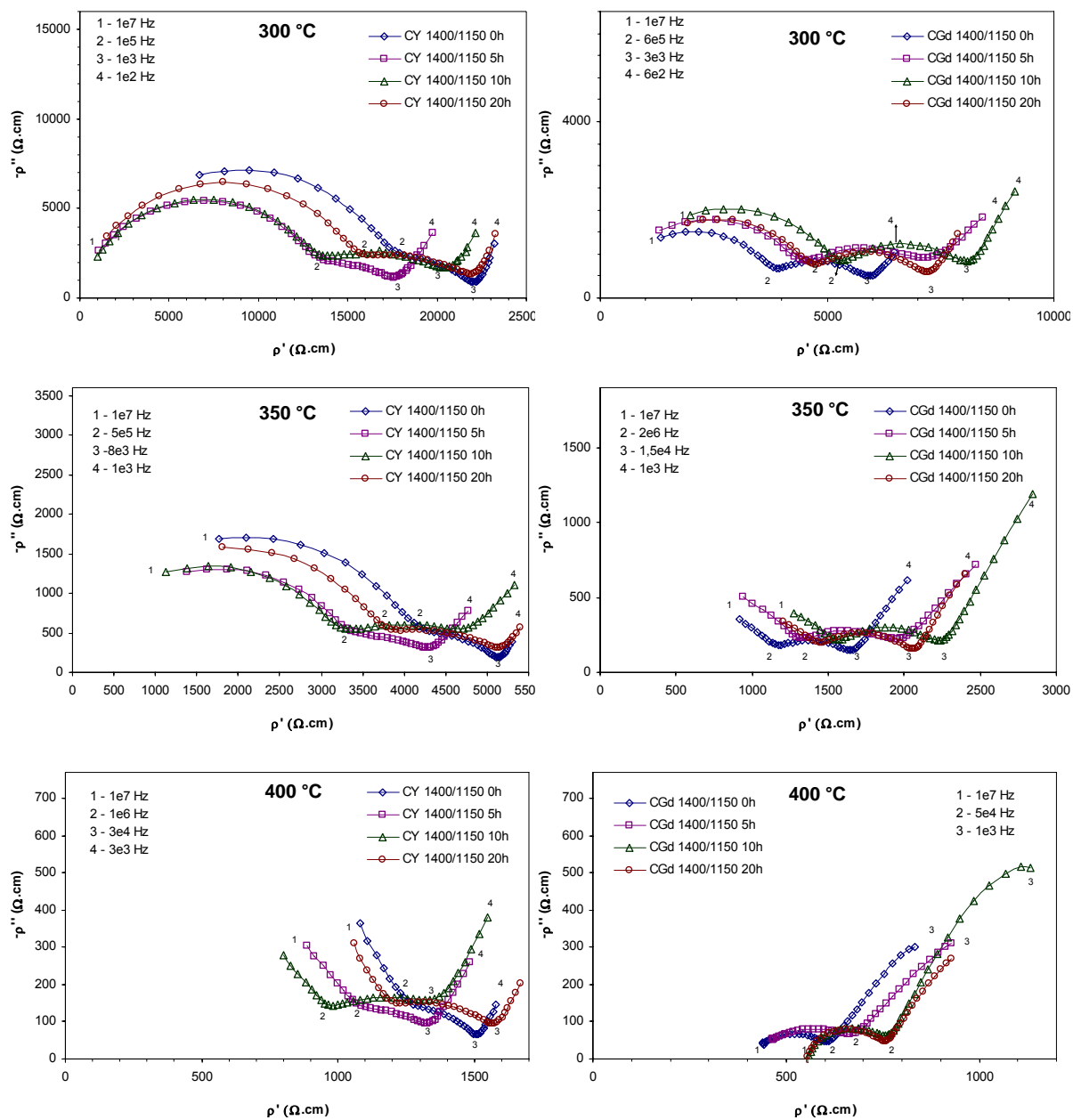


Figura 4.41 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1400 °C

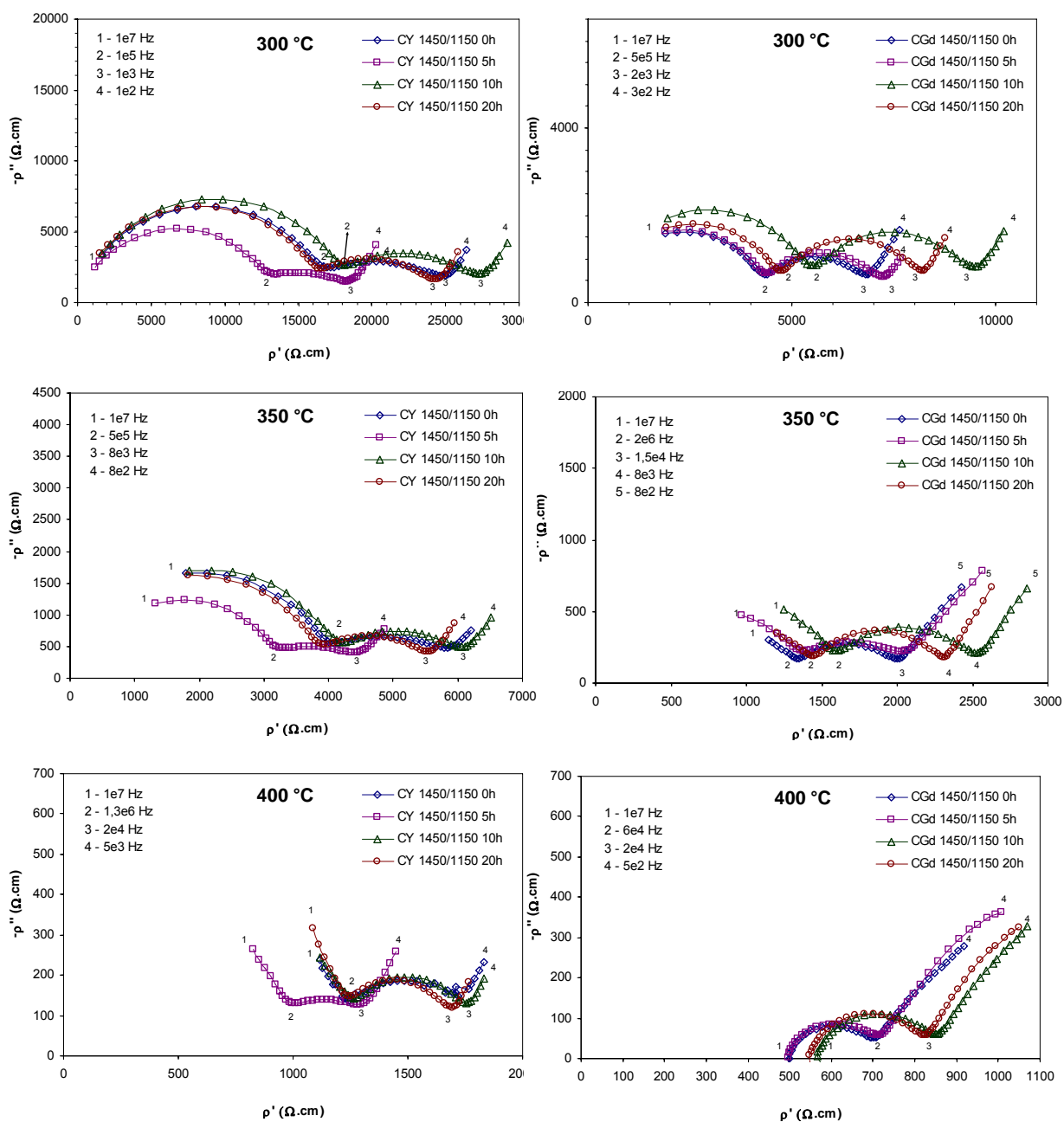


Figura 4.42 Espectros de impedância de CY e CGd com pico a 1450 °C

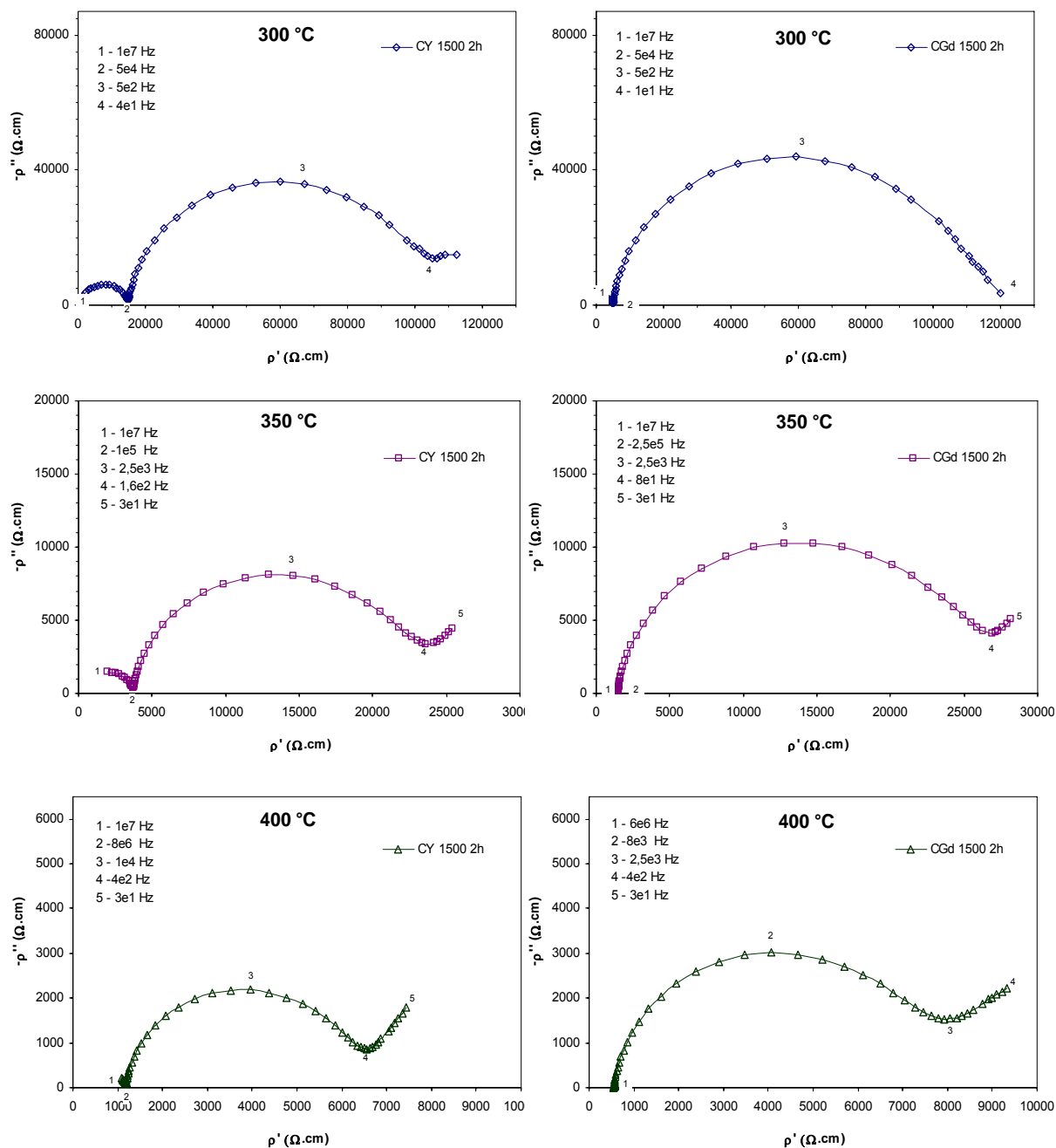


Figura 4.43 Espectros de impedância de CY e CGd sinterizadas a 1500 °C por 2 h

4.5.2 Análise dos Espectros

Os espectros de impedância de amostras sinterizadas a 1250 °C caracterizam-se por dois arcos não muito definidos, Figura 4.39. A composição CY apresenta um grão dominante mediante um arco deprimido de contorno de grão. Com 20 h de patamar a 1150 °C, tanto CY quanto CGd são bastante resistivos e seus espectros tornam-se ainda menos definidos. Esta característica de depressão (achatamento) do arco de contorno de grão é marcante em praticamente todos os espectros das amostras sinterizadas com pico a 1250 e 1300 °C. A partir de 350 °C para composição CGd e 375 °C para composição CY o arco referente ao grão não é mais visível e o espectro se resume ao arco, por vezes deformado, do contorno de grão e a contribuição do eletrodo. Em 450 °C, 500 °C, o que se vê dos espectros é apenas um resíduo da contribuição do contorno de grão e a contribuição do eletrodo. Em temperaturas acima destas, apenas o arco do eletrodo é visível nos espectros.

Com o aumento da temperatura de pico de sinterização os espectros tornam-se melhor definidos e os arcos do contorno de grão ligeiramente menos deprimidos, sobretudo para CGd.

Em temperaturas acima de 375 °C (ou mesmo 350 °C, a depender da amostra), torna-se difícil o ajuste dos espectros e apenas a condutividade total é tomada pela interseção do arco com o eixo Z' . Uma peculiaridade da maioria dos espectros de impedância obtidos para as amostras sinterizadas em dois passos é que a resistividade é dominada pelo grão, o que está em acordo com um grande número de publicações referentes a eletrólitos à base de céria [5, 18, 47, 97, 100, 101]. Utilizando a razão $R_{CG}/(R_G+R_{CG})$ (onde R_G é a resistência do grão e R_{CG} é a resistência do contorno de grão) foi construída a Tabela 4.11 para CY e a Tabela 4.12 para CGd. Os valores em vermelho nas tabelas ($\geq 0,5$) indicam as condições para as quais a resistência do contorno de grão é igual à do grão ou dominante.

Na busca de uma correlação entre o comportamento elétrico e o tamanho de grão obtido em cada condição de sinterização, foi construída a Figura 4.44 que permite uma visualização geral do comportamento da razão $R_{CG}/(R_G+R_{CG})$ em função do tamanho de grão. A composição CGd apresenta valores mais

altos para a razão $R_{CG}/(R_G+R_{CG})$ em comparação a CY. Isto se deve não somente a um contorno de grão mais resistivo, mas sobretudo a um grão mais condutivo em comparação a CY (estes valores serão quantificados posteriormente).

Tabela 4.11 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para CY para baixas temperaturas de medida, em função do perfil de sinterização

Temperatura (°C)	200	225	250	275	300	325	350	375
CY 1250/1150 0h	0,24	0,27	0,28	0,31	0,32	0,37	0,36	
CY 1250/1150 5h			0,32	0,29	0,29	0,31	0,31	
CY 1250/1150 10h			0,52	0,50	0,50	0,51	0,46	
CY 1250/1150 20h	0,57	0,58	0,58	0,59	0,57	0,55	0,52	
CY 1300/1150 0h	0,20	0,22	0,25	0,26	0,28		0,28	
CY 1300/1150 5h			0,33	0,35	0,34	0,35	0,33	0,31
CY 1300/1150 10h			0,37	0,35	0,34	0,32	0,32	
CY 1300/1150 20h	0,29	0,33	0,35	0,34	0,33	0,30	0,32	
CY 1400/1150 0h			0,26	0,25	0,21	0,23	0,22	
CY 1400/1150 5h		0,36	0,34	0,33	0,32	0,31	0,33	
CY 1400/1150 10h		0,42	0,50	0,45	0,43	0,41	0,45	
CY 1400/1150 20h		0,39	0,39	0,36	0,36	0,35	0,34	
CY 1450/1150 0h			0,44	0,41	0,40	0,38	0,39	
CY 1450/1150 5h			0,37	0,40	0,37	0,33	0,34	0,33
CY 1450/1150 10h			0,41	0,40	0,36	0,37	0,37	0,35
CY 1450/1150 20h		0,34	0,39	0,38	0,37	0,36	0,36	0,35
CY 1500 2h	0,86	0,86	0,87	0,86	0,85	0,85	0,84	0,83

Tabela 4.12 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para CGd para baixas temperaturas de medida, em função do perfil de sinterização

Temperatura (°C)	200	225	250	275	300	325	350	375
CGd 1250/1150 0h	0,57	0,47	0,54	0,54	0,55			0,57
CGd 1250/1150 5h	0,49	0,57	0,54	0,57	0,46	0,52		0,49
CGd 1250/1150 10h		0,30	0,30	0,30	0,27	0,25		

Temperatura (°C)	200	225	250	275	300	325	350	375
CGd 1250/1150 20h	0,58	0,59	0,57	0,55	0,52	0,51		0,58
CGd 1300/1150 0h	0,49	0,51	0,48	0,47	0,48			0,49
CGd 1300/1150 5h	0,51	0,58	0,56	0,51	0,53	0,51	0,57	0,51
CGd 1300/1150 10h	0,46	0,45	0,43	0,40	0,35	0,33	0,36	0,46
CGd 1300/1150 20h	0,47	0,49	0,47	0,46	0,37	0,39	0,40	0,47
CGd 1400/1150 0h	0,45	0,45	0,44	0,41	0,38	0,37	0,38	0,45
CGd 1400/1150 5h	0,49	0,52	0,51	0,46	0,45	0,47		0,49
CGd 1400/1150 10h	0,47	0,46	0,43	0,41	0,37	0,36	0,35	0,47
CGd 1400/1150 20h	0,47	0,45	0,44	0,38	0,37	0,34	0,34	0,47
CGd 1450/1150 0h	0,47	0,46	0,43	0,41	0,39	0,37		0,47
CGd 1450/1150 5h	0,50	0,49	0,47	0,44	0,40	0,41	0,40	0,50
CGd 1450/1150 10h	0,51	0,50	0,49	0,45	0,43	0,41	0,41	0,51
CGd 1450/1150 20h	0,52		0,49	0,45	0,43	0,41	0,39	0,52
CGd 1500 2h	0,96	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,94	0,96

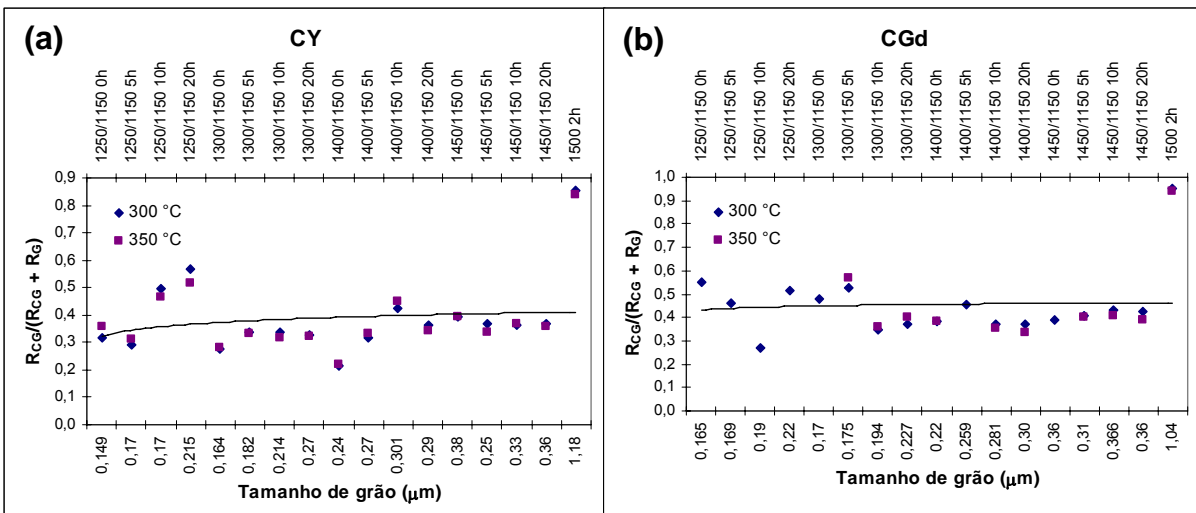


Figura 4.44 Razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ para (a) CY e (b) CGd em função do tamanho de grão

Os resultados da Figura 4.44B, discordam dos obtidos por Hara et al [100], que encontraram que a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ em composição CGd aumenta com a redução do tamanho de grão na faixa de 290 nm a 5,6 μm . Os autores obtêm um valor de 0,5 para um tamanho de grão de 290 nm, a 300 °C,

quando da Figura 4.44B é possível observar que para este mesmo tamanho de grão o valor encontrado foi de 0,39 para a composição CGd. Esta mesma figura permite observar que uma maior redução no tamanho de grão, até 190 nm não afeta a razão. Somente reduzindo ainda mais o tamanho de grão para 165 – 175 nm é que razão tem uma tendência de aumento, com valores em torno de 0,5 ou pouco mais que isso. A composição CY, Figura 4.44A, mantém os valores de $R_{CG}/(R_G+R_{CG})$ aproximadamente constante para toda a faixa de tamanho de grãos estudada, com uma ligeira tendência de aumento com o aumento do tamanho de grão e uma leve diminuição na faixa de 149 a 214 nm.

É amplamente reportada na literatura a existência do chamado efeito de contorno de grão [3, 5, 18 (artigo de revisão), 27, 31, 46, 47, 56, 97, 100 - 102], referindo-se à elevada resistência observada no contorno de grão de cerâmicas baseadas em zircônia. Christie e Berkel [5] atribuem a tipicamente observada maior resistividade do contorno em relação ao interior dos grãos (em amostras microcristalinas, ao menos) à existência de uma camada de cargas espaciais e ao efeito de segregação de impurezas no contorno de grão. Ma et al [97] ressaltam ainda a importância da distribuição heterogênea do dopante que, bloqueando o movimento de vacâncias, aumenta a resistência dos contornos de grão. Em um amplo estudo de revisão, Kharton e Marques [3] citam como causas: segregação de impurezas, dopantes e fases secundárias, aprisionamento de poros, formação de fase vítrea durante sinterização e ordem local induzida nos contornos de grão. Neste estudo de revisão, Kharton e Marques [3] observam que, no atual estado da arte, a engenharia de materiais nanocristalinos, a despeito de todas as previsões de melhoria de suas propriedades em função da maior área de contorno de grãos (isso reduziria a concentração específica de impurezas, elevando a condutividade iônica no contorno de grão), mostra-se ineficiente no desenvolvimento de materiais com melhorada condutividade iônica. Apenas quando da drástica redução da resistência dos contornos de grão (supressão do efeito bloqueante) é que se poderá beneficiar de tal elevada condutividade iônica ou mesmo da microestrutura nanocristalina.

A sinterização realizada de modo convencional, isto é, com patamar na temperatura de pico e em temperatura elevada, 1500 °C por 2 h, promoveu notável aumento da resistência do contorno de grão em relação ao grão, particularmente para CGd, que tem um grão muito mais condutivo que CY e, por conta desta peculiaridade, a resistência total dos dois sistemas torna-se comparável. Nas amostras sinterizadas em duas etapas – com pico em temperaturas mais baixas – a resistência total de CY é, via de regra, o dobro da de CGd. A resistência total das amostras sinterizadas de modo convencional pode chegar a 5 vezes para CY e 10 vezes para CGd, em relação às amostras sinterizadas em dois passos. O valor da relação $R_{CG}/(R_G+R_{CG})$ do sistema CY continua a ser inferior ao de CGd, ficando em torno de 0,86, enquanto o de CGd fica em torno de 0,96.

4.5.3 Cálculo da condutividade Elétrica

A condutividade elétrica do grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) do material podem ser obtidas a partir dos valores de resistência R_G e R_{CG} , obtidas a partir da análise do espectro de impedância, pela correlação:

$$\sigma_j = \frac{L}{A} \frac{1}{R_j} \quad (4.3)$$

onde L é a espessura da amostra, A é a área do eletrodo e j representa o grão (R_G) ou contorno de grão (R_{CG}).

A condutividade é um processo termicamente ativado e segue a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial, T é a temperatura (em K) e R é a constante molar dos gases.

Em face ao grande número de amostras analisadas, os valores de condutividade de grão (σ_G) e de contorno de grão (σ_{CG}) calculados como descrito acima, estão reunidos em forma de tabelas no Apêndice 1. Para análise e apresentação, as condutividades do grão e contorno de grão obtidas

a 300 °C estão reunidas em gráficos em função do tamanho de grão. Os valores da condutividade foram agrupados de duas formas distintas: agrupadas pela temperatura de pico de sinterização e pelo tempo de patamar.

A Tabela 4.13 resume os valores das condutividades do grão e contorno de grão obtidas a 300 °C para a amostras da composição CY sinterizadas em diferentes condições. A Figura 4.45 e a Figura 4.46 mostram os gráficos de condutividade versus tamanho de grão nos quais os resultados foram agrupados pela temperatura do pico de sinterização e pelo tempo de patamar a 1150 °C, respectivamente.

Tabela 4.13 Resumo das condutividades de grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) 300 °C da composição CY

Amostra	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)
CY 1250/1150 0h	0,149	6,45E-05	1,40E-04
CY 1250/1150 5h	0,17	3,15E-05	7,63E-05
CY 1250/1150 10h	0,17	7,57E-05	7,68E-05
CY 1250/1150 20h	0,215	1,84E-04	1,39E-04
CY 1300/1150 0h	0,164	5,79E-05	1,52E-04
CY 1300/1150 5h	0,182	7,86E-05	1,53E-04
CY 1300/1150 10h	0,214	8,39E-05	1,65E-04
CY 1300/1150 20h	0,27	6,78E-05	1,39E-04
CY 1400/1150 0h	0,24	5,67E-05	2,09E-04
CY 1400/1150 5h	0,27	7,89E-05	1,68E-04
CY 1400/1150 10h	0,301	7,96E-05	1,07E-04
CY 1400/1150 20h	0,29	6,80E-05	1,20E-04
CY 1450/1150 0h	0,38	6,27E-05	9,56E-05
CY 1450/1150 5h	0,25	8,05E-05	1,37E-04
CY 1450/1150 10h	0,33	5,60E-05	9,74E-05
CY 1450/1150 20h	0,36	6,31E-05	1,07E-04
CY 1500 2h	1,18	6,70E-05	1,15E-05

A Figura 4.45 mostra a influência da temperatura de pico na condutividade do grão e contorno de grão em função do tamanho de grão da composição CY. Nota-se que as condutividades de grão agrupam-se em torno de dois valores, aproximadamente $6 \cdot 10^{-5}$ e $8 \cdot 10^{-5}$ S/cm, mostrados pelas linhas pontilhadas, sem, no entanto, demonstrar relação deste comportamento com o tamanho de grão. Dois pontos fogem completamente a esta tendência, CY 1250/1150 5h e CY 1250/1150 20h, o primeiro, com valor inferior e o segundo, com valor muito superior de condutividade em relação às demais amostras. A condutividade do contorno de grão aparece distribuída em torno de três valores próximos entre si: $1 \cdot 10^{-4}$, $1,4 \cdot 10^{-4}$ e $1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. A condutividade de contorno de grão das amostras sinterizadas com pico a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ está localizada em torno do valor máximo indicado e a das amostras sinterizadas com pico a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, em torno do valor mínimo. Duas das amostras sinterizadas com pico a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, com 5 e 10 h de patamar, têm condutividade de contorno de grão inferior a $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm, sendo este o valor mínimo observado dentre todas as amostras. Na outra extremidade está a amostra CY 1400/1150 0h, com condutividade de contorno de grão de $2,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

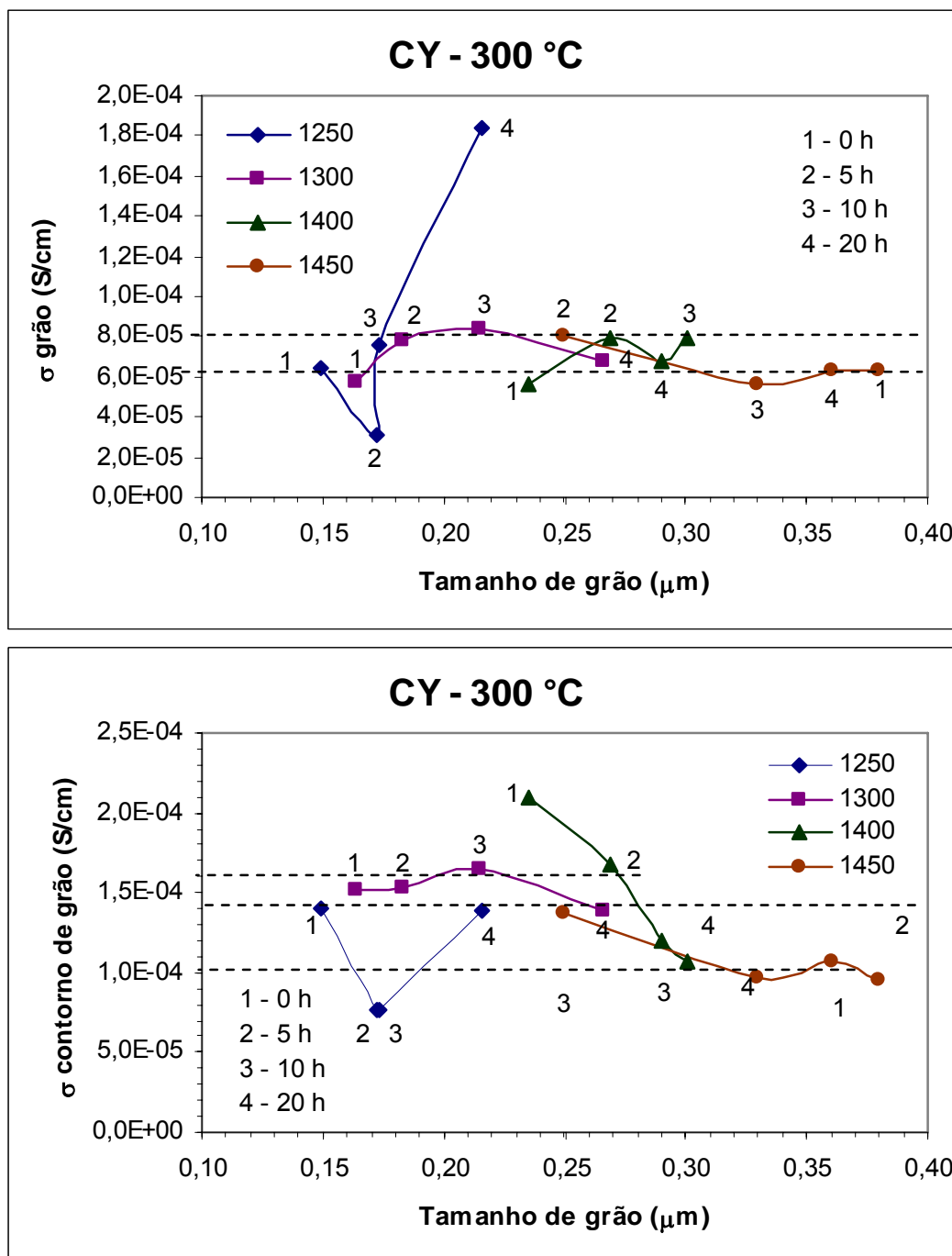


Figura 4.45 Condutividade do grão e do contorno de grão da composição CY a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas pela temperatura de pico)

Analisando a influência do tempo de patamar a 1150 °C na condutividade do grão e contorno de grão em função do tamanho de grão da composição CY,

Figura 4.46, observa-se que a temperatura de pico, sem patamar, pouco interfere na condutividade do grão, mas tem uma influência mais forte na condutividade do contorno de grão. Tempos intermediários de patamar a 1150 °C, isto é, 5 e 10 h, levam a valores semelhantes de condutividade de grão, com pouca dependência da temperatura de pico, com exceção apenas de dois pontos: CY 1300/1150 5h e 1400/1150 10h, cuja condutividade de grão é inferior à das demais amostras.

Por outro lado, os contornos de grão apresentam um valor máximo (desconsiderando a amostra CY 1400/1150 5h), em 1400 °C para 0 h e 1300 °C para 5 e 10 h. Para 20 h, o valor máximo é compartilhado entre 1250 e 1300 °C. Ao contrário do que acontece com o grão, com 0 h de patamar obtêm-se valores de condutividade entre os maiores para o contorno de grão.

A linha tracejada divide os gráficos de condutividade de contorno de grão em duas regiões. A região de maiores tamanhos de grão, acima de 0,29 µm apresenta valores mais baixos de condutividade. As amostras sinterizadas com pico a 1400 °C encontram-se divididas entre as duas regiões. Amostras sinterizadas com pico a 1250 °C e patamar a 1150 °C por 5 e 10 h têm mesmo tamanho de grão e os menores valores de condutividade de contorno de grão.

É importante ressaltar que as Figura 4.45 e Figura 4.46 mostram que amostras com grãos de tamanho semelhantes obtidas por processamento diferentes não têm, necessariamente a condutividade semelhante. Por exemplo, as amostras: CY 1250/1150 5h e CY 1300/1150 0h, cujos tamanhos de grão são 170 e 164 nm (diferença de 5%) respectivamente e as respectivas condutividades de grão, $3,15 \cdot 10^{-5}$ e $5,79 \cdot 10^{-5}$ S/cm diferem em 45%; CY 1250/1150 20h e 1300/1150 10h, cujos tamanhos de grão são 215 e 214 nm (diferença de 0,47%) respectivamente e as respectivas condutividades de contorno de grão, $1,84 \cdot 10^{-4}$ e $8,39 \cdot 10^{-5}$ S/cm diferem em 54%.

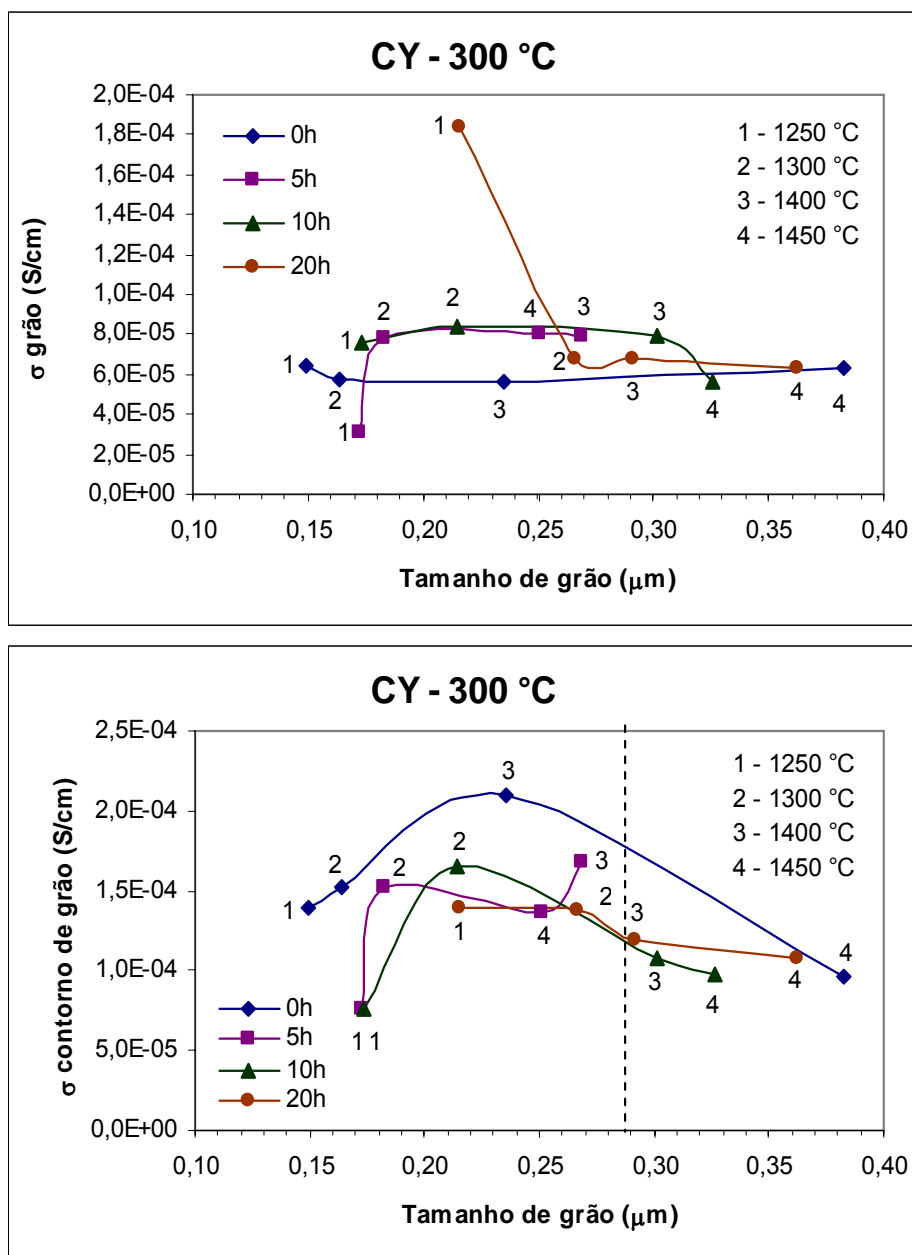


Figura 4.46 Condutividade do grão e do contorno de grão de CY a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas por tempo de patamar a 1150 °C)

A Tabela 4.14 resume os valores das condutividades do grão e contorno de grão obtidas a 300 °C para as amostras da composição CGd sinterizadas em diferentes condições. As Figura 4.47 e Figura 4.48 mostram os gráficos de condutividade versus tamanho de grão nos quais os resultados foram

agrupados pela temperatura do pico de sinterização e pelo tempo de patamar a 1150 °C, respectivamente.

Tabela 4.14 Condutividades elétricas do grão (σ_G) e contorno de grão (σ_{CG}) a 300 °C da composição CGd

Amostra	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)
CGd 1250/1150 0h	0,165	2,41E-04	1,95E-04
CGd 1250/1150 5h	0,169	2,21E-04	2,59E-04
CGd 1250/1150 10h	0,19	1,50E-04	4,05E-04
CGd 1250/1150 20h	0,22	6,66E-05	6,21E-05
CGd 1300/1150 0h	0,17	2,62E-04	2,83E-04
CGd 1300/1150 5h	0,175	3,10E-04	2,80E-04
CGd 1300/1150 10h	0,194	1,73E-04	3,26E-04
CGd 1300/1150 20h	0,227	1,88E-04	3,17E-04
CGd 1400/1150 0h	0,22	2,62E-04	4,24E-04
CGd 1400/1150 5h	0,259	2,32E-04	2,79E-04
CGd 1400/1150 10h	0,281	1,88E-04	3,16E-04
CGd 1400/1150 20h	0,30	2,14E-04	3,63E-04
CGd 1450/1150 0h	0,36	2,31E-04	3,66E-04
CGd 1450/1150 5h	0,31	2,28E-04	3,36E-04
CGd 1450/1150 10h	0,366	1,81E-04	2,37E-04
CGd 1450/1150 20h	0,36	2,08E-04	2,81E-04
CGd 1500 2h	1,04	2 E-04	1 E-05

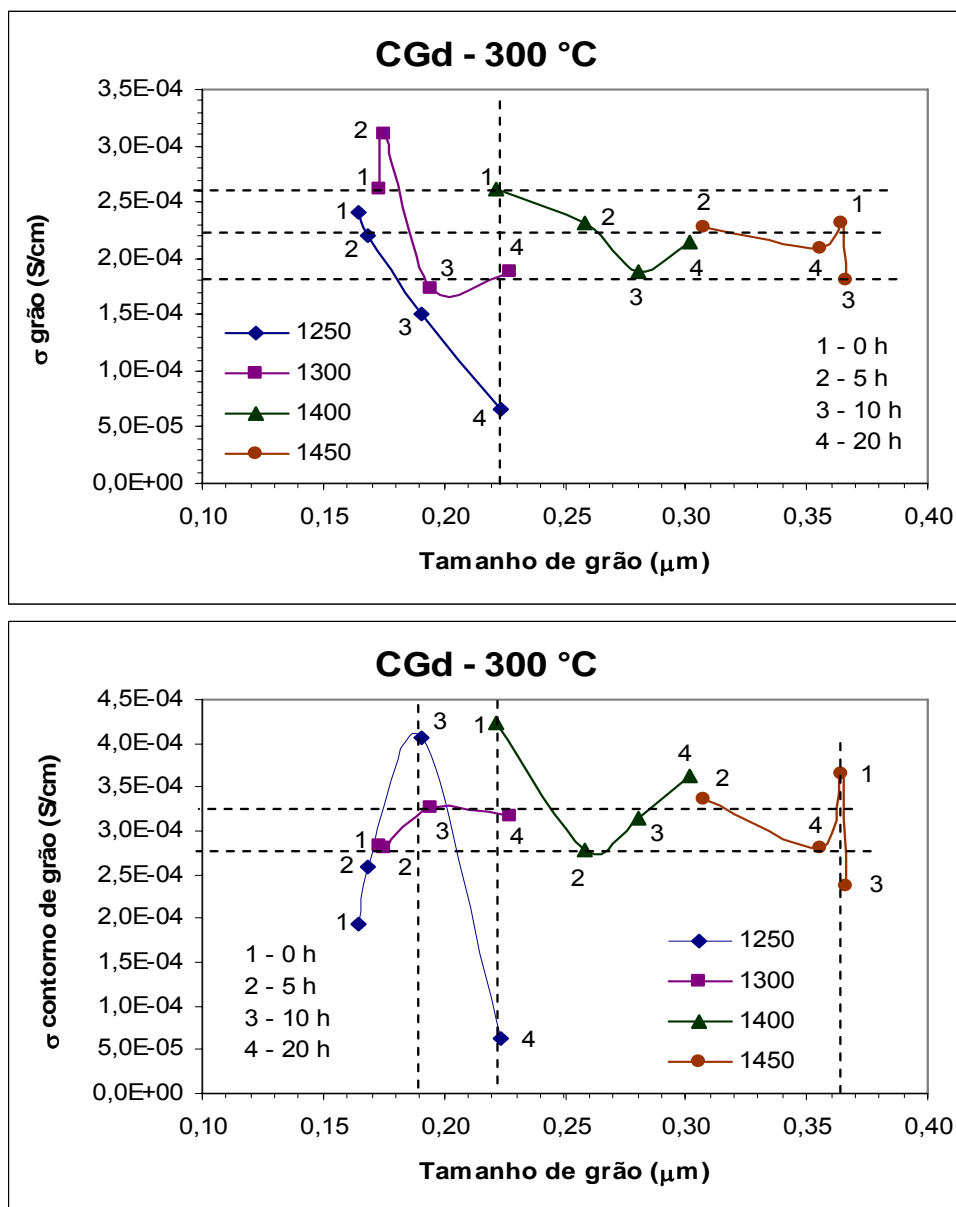


Figura 4.47 Condutividade do grão e do contorno de grão de CGd a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas pela temperatura de pico)

Agrupando a condutividade de grão por temperatura de pico (Figura 4.47), pode-se observar que de modo semelhante ao que ocorre com a composição CY, as amostras distribuem-se em torno de três valores para a condutividade do grão, $1,8 \cdot 10^{-4}$, $2,2 \cdot 10^{-4}$ e $2,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Não há nenhuma correlação com o tamanho de grão. A amostra CGd 1300/1150 5h apresenta uma condutividade de grão excepcionalmente alta em comparação às demais e as amostras

sinterizadas com pico a 1250 °C e patamar a 1150 °C por 10 e 20 h, pelo contrário, apresentam condutividade de grão menor. A linha tracejada vertical destaca o fato de que amostras com mesmo tamanho de grão, neste caso 220 nm, podem apresentar condutividade de grão muito distintas a depender do perfil de sinterização usado (diferentes temperaturas de pico e tempo de patamar a 1150 °C).

A condutividade de contorno de grão apresenta um comportamento mais irregular que a condutividade do grão. É possível identificar dois valores em torno dos quais estão distribuídas várias amostras, de diferentes tamanhos de grão: $2,75 \cdot 10^{-4}$ e $3,25 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Existem, porém, muitos pontos afastados destes valores. A curva das amostras sinterizadas com pico a 1250 °C tem um comportamento bem distinto para condutividade de grão e de contorno de grão. Enquanto a curva de condutividade de grão é quase uma linha decrescente, a condutividade de contorno de grão apresenta um valor máximo de $4,05 \cdot 10^{-4}$ S/cm para um patamar a 1150 °C de 10 h e depois cai vertiginosamente, apresentando um mínimo de $6,21 \cdot 10^{-5}$ S/cm para um patamar de 20 h. As linhas tracejadas verticais mostram que assim como acontece com a condutividade do grão, amostras com mesmo tamanho de grão sinterizadas por diferentes programas (diferentes temperaturas de pico e diferentes tempos de patamar a 1150 °C) podem apresentar condutividades de contorno de grão distintas.

A Figura 4.48 mostra os valores de condutividade de grão e de contorno de grão da composição CGd agrupadas em função do tempo de patamar a 1150 °C. A temperatura de pico tem pouca influência na condutividade do grão. Apenas as amostras CGd 1300/1150 5h e CGd 1250/1150 20h distinguem-se das demais. 0h de patamar a 1150 °C parece ser mais favorável à condutividade do grão que um patamar de 10 h, visto que estas curvas são praticamente paralelas entre si e que a primeira está acima da curva de 10 h de patamar. A condutividade de contorno de grão mostra um comportamento mais sensível ao tempo de patamar a 1150 °C.

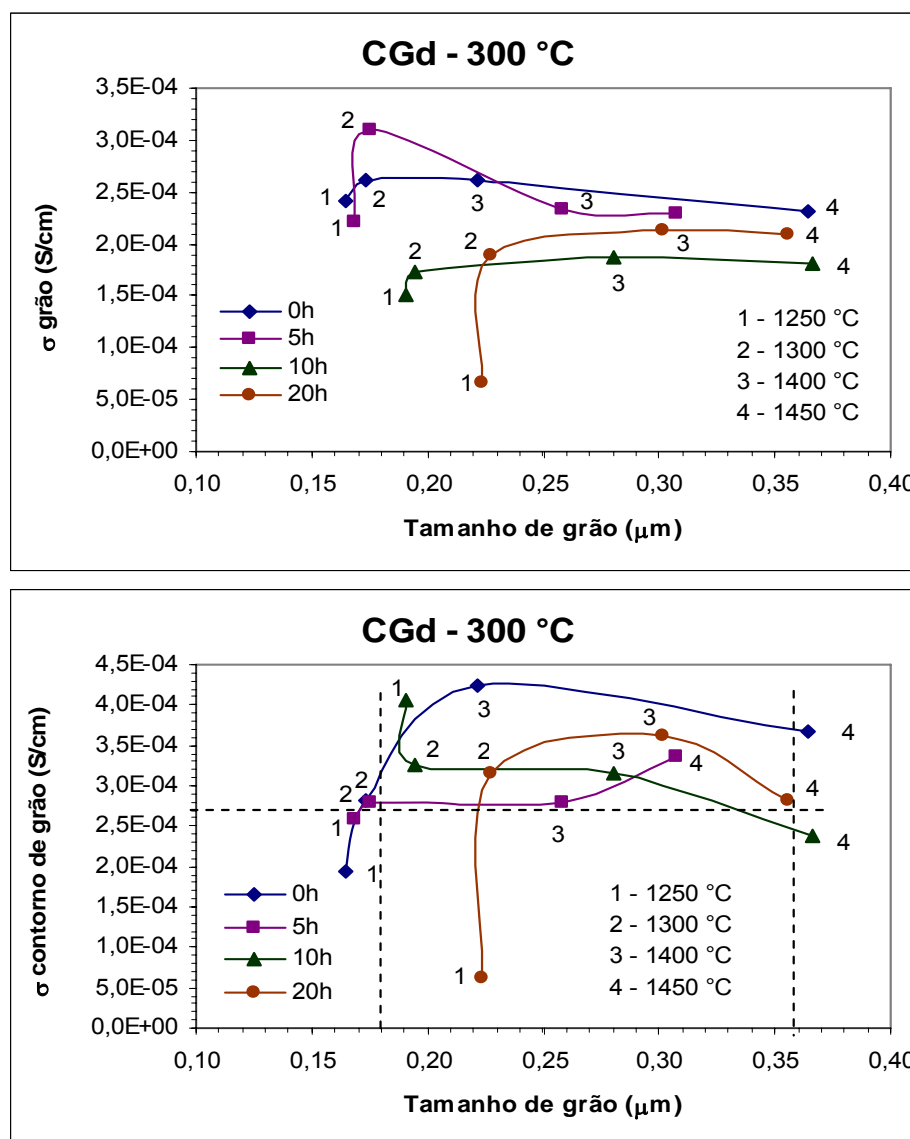


Figura 4.48 Condutividade do grão e do contorno de grão de CGd a 300 °C em função do tamanho de grão (agrupadas por tempo de patamar a 1150 °C)

O apêndice B reúne os gráficos de Arrhenius das composições CY e CGd. Nestes, estão exibidas as equações das retas de regressão linear dos pontos, a partir das quais foram obtidos os valores de energia de ativação para a condução no grão (E_{aG}) e no contorno de grão (E_{aCG}) e também para a condutividade total (E_{aT}), que estão mostrados nas Tabela 4.15 e Tabela 4.16 para a composição CY e CGd, respectivamente. No Apêndice B estão,

também, gráficos onde as curvas de Arrhenius das composições CY e CGd são comparadas com as da zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8ZEI).

Tabela 4.15. Energia de ativação para a condutividade do grão e contorno de grão da composição CY

Amostra	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	E_{aT} (eV)	
			200 – 400 °C	450 – 800 °C
CY 1250/1150 0h	1,00	0,90	0,97	0,75
CY 1250/1150 5h	0,97	0,97	0,97	0,73
CY 1250/1150 10h	0,94	0,94	0,92	0,77
CY 1250/1150 20h	1,02	1,05	1,04	0,77
CY 1300/1150 0h	0,97	0,90	0,95	0,75
CY 1300/1150 5h	0,94	0,95	0,94	0,75
CY 1300/1150 10h	0,98	1,02	0,98	0,77
CY 1300/1150 20h	0,95	0,94	0,95	0,71
CY 1400/1150 0h	0,99	0,99	0,95	0,71
CY 1400/1150 5h	0,94	0,95	0,93	0,76
CY 1400/1150 10h	0,97	0,97	0,96	0,77
CY 1400/1150 20h	1,02	1,04	1,00	0,75
CY 1450/1150 0h	0,96	0,99	0,96	0,70
CY 1450/1150 5h	0,99	1,01	0,96	0,77
CY 1450/1150 10h	0,98	1,02	0,99	0,70
CY 1450/1150 20h	1,01	0,99	0,99	0,75
CY 1500CY 2h	0,90	0,94	0,93	0,63

Tabela 4.16. Energia de ativação para a condutividade do grão e contorno de grão da composição CGd

Amostra	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	E_{aT} (eV)	
			200 – 400 °C	450 – 800 °C
CGd 1250/1150 0h	0,88	0,87	0,89	0,62
CGd 1250/1150 5h	0,88	0,90	0,89	0,62
CGd 1250/1150 10h	0,86	0,92	0,89	0,63

Amostra	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	E_{aT} (eV)	
			200 – 400 °C	450 – 800 °C
CGd 1250/1150 20h	0,90	0,96	0,93	0,74
CGd 1300/1150 0h	0,86	0,88	0,87	0,71
CGd 1300/1150 5h	0,85	0,85	0,85	0,64
CGd 1300/1150 10h	0,89	0,99	0,93	0,61
CGd 1300/1150 20h	0,87	0,94	0,90	0,61
CGd 1400/1150 0h	0,84	0,91	0,87	0,63
CGd 1400/1150 5h	0,86	0,91	0,89	0,54
CGd 1400/1150 10h	0,86	0,95	0,90	0,62
CGd 1400/1150 20h	0,83	0,94	0,86	0,63
CGd 1450/1150 0h	0,78	0,86	0,81	0,64
CGd 1450/1150 5h	0,75	0,83	0,78	0,63
CGd 1450/1150 10h	0,84	0,92	0,88	0,63
CGd 1450/1150 20h	0,84	0,94	0,89	0,62
CGd 1500 2h	0,84	0,93	0,93	0,60

De modo semelhante à condutividade, as energias de ativação para condutividade de grão e de contorno de grão foram graficadas em função do tempo de patamar a 1150 °C e em função da temperatura de pico, Figura 4.49 e Figura 4.50.

Para a composição CY, a energia de ativação da condutividade do grão tem aproximadamente o mesmo comportamento para todas as temperaturas de pico, com exceção da curva de pico a 1250 °C, com 10 e 20 h de patamar a 1150 °C. As curvas de energia de ativação da condutividade de contorno de grão de CY com pico a 1300 e 1400 °C são paralelas e muito próximas na faixa de tempo de patamar de 5 a 20 h. As curvas referentes às temperaturas de pico de 1250 e 1450 °C são paralelas entre 0 e 10 h, porém afastadas entre si. O patamar de 20 h a 1150 °C é o tempo que provoca maiores alterações na energia de ativação da condutividade de grão de CY.

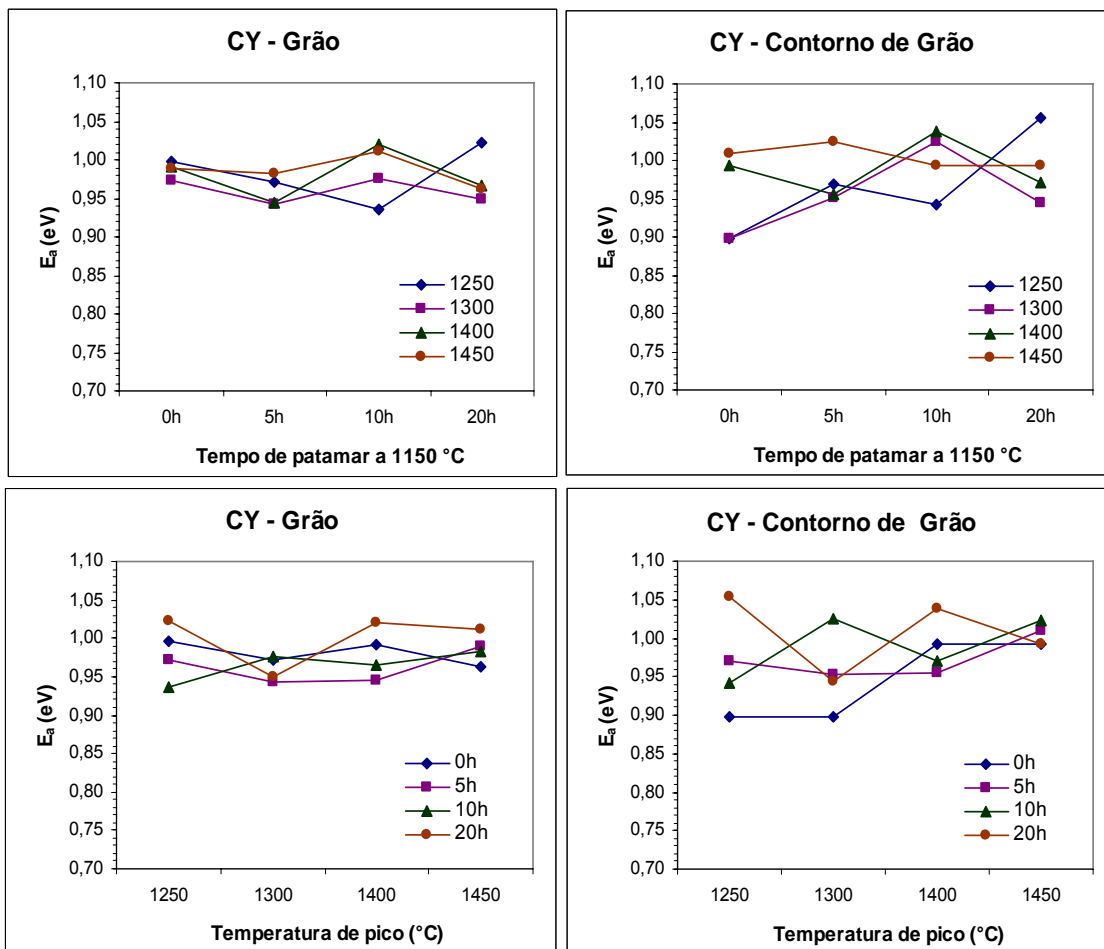


Figura 4.49 Energia de ativação de condutividade de grão e contorno de grão da composição CY em função do tempo de patamar a 1150 °C e da temperatura de pico

Em comparação com a composição CY, o comportamento da energia de ativação para condutividade do grão da composição CGd é mais regular, em função de tempo de patamar a 1150 °C e da temperatura de pico, com exceção de 1450 °C. Com esta temperatura de pico a energia de ativação da condutividade do grão e do contorno de grão sofrem significativas mudanças com variações no tempo de patamar. Com a temperatura de pico de 1300 °C, a energia de ativação da condutividade de contorno de grão também sofre grandes mudanças em função do tempo de patamar a 1150 °C. Enquanto isso, E_{aCG} de 1250 e 1400 °C aumenta suavemente com o aumento do tempo de permanência a 1150 °C.

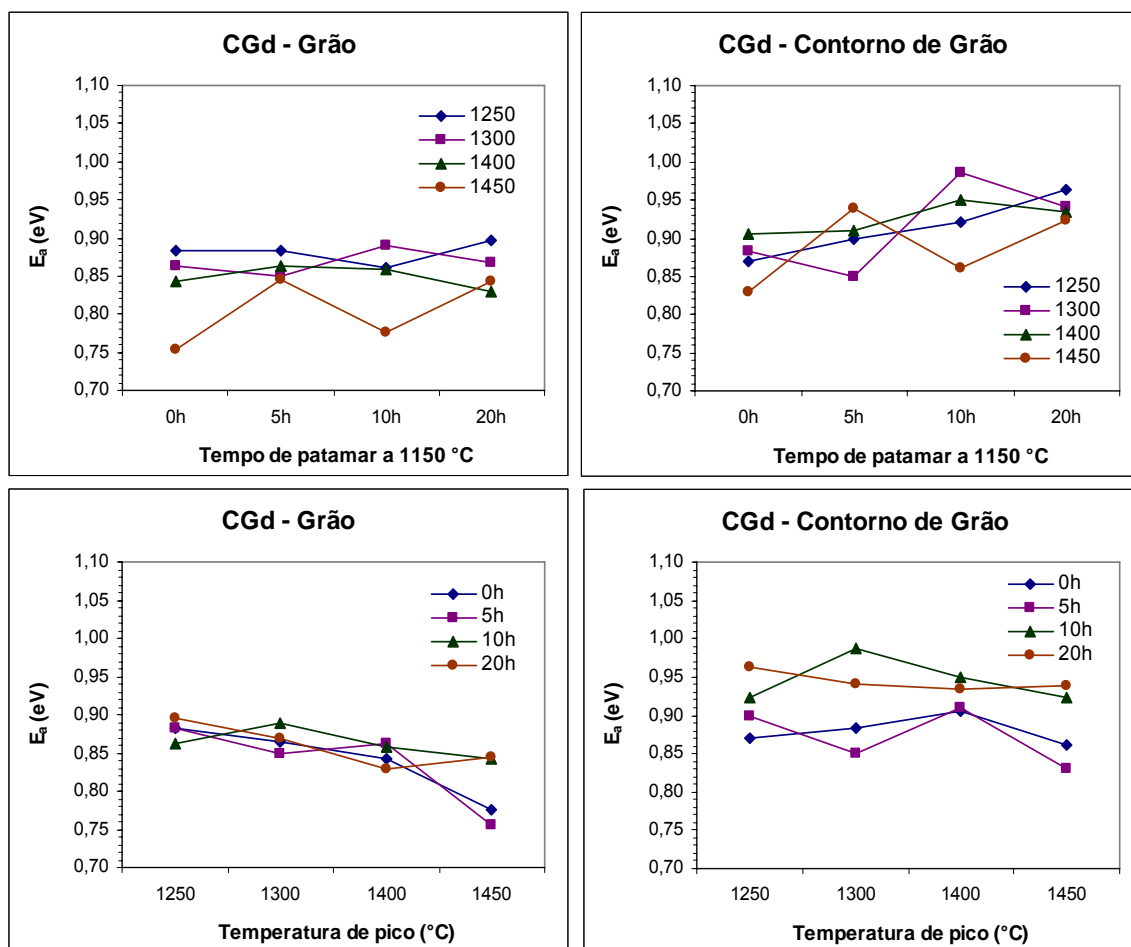


Figura 4.50 Energia de ativação de condutividade de grão e contorno de grão da composição CGd em função do tempo de patamar a 1150 °C e da temperatura de pico

Estas observações mostram que não há uma forma simples ou linear de correlacionar efeitos do tempo de patamar a 1150 °C e temperatura de pico na energia de ativação da condutividade do grão e do contorno de grão de ambos os sistemas.

A Figura 4.51 mostra a condutividade de grão e contorno de grão medida a 300 °C dos sistemas CY e CGd em toda a faixa de tamanho de grão obtida e a Figura 4.52 mostra as respectivas energias de ativação. Como já apontado anteriormente, a condutividade, bem como a energia de ativação, não tem uma relação simples com o tamanho de grão. Os valores dependem, sobretudo, do perfil de sinterização pelo qual o tamanho de grão foi obtido.

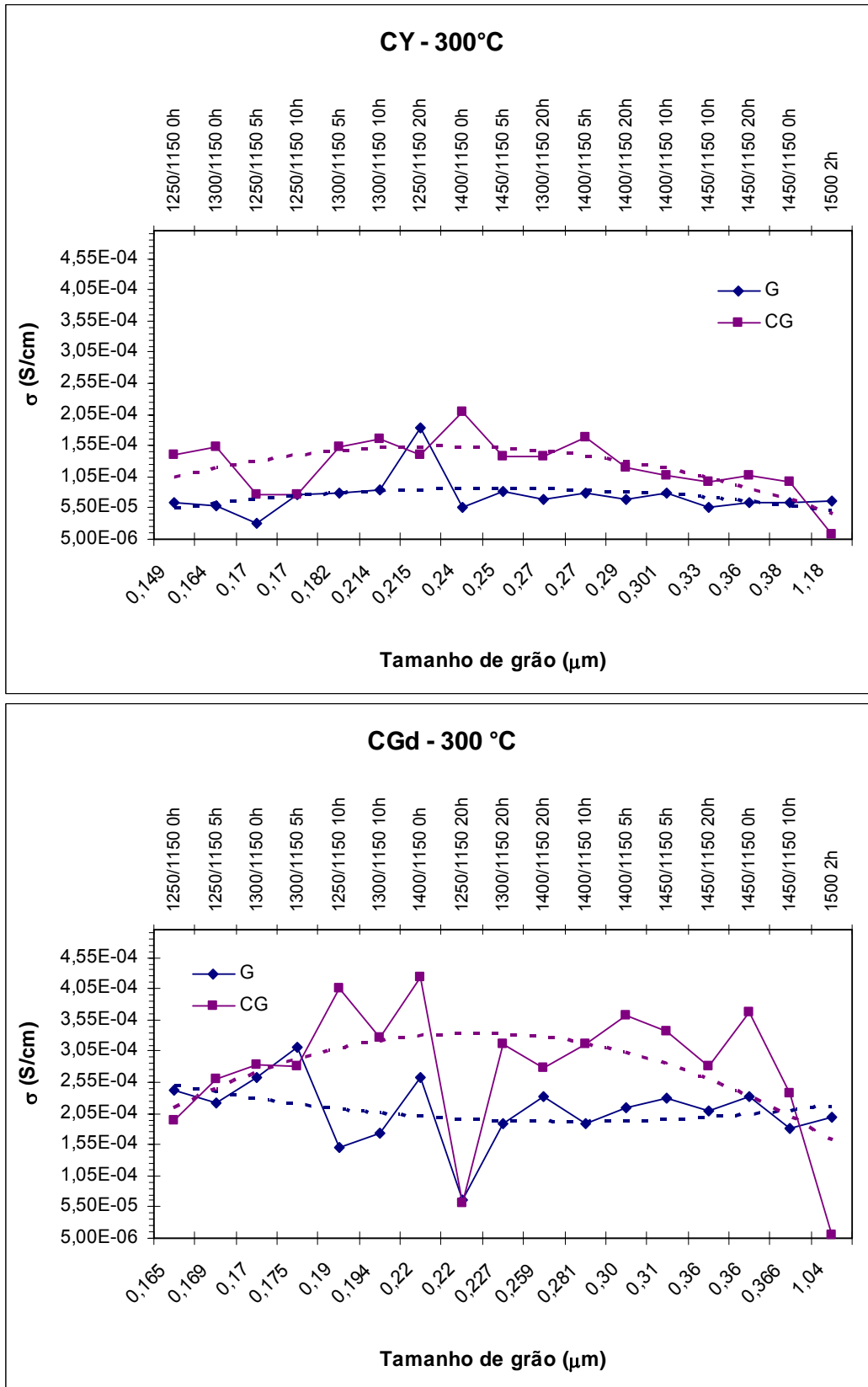


Figura 4.51 Condutividade de grão e contorno de grão medida a 300 °C para as composições CY e CGd em função do tamanho de grão

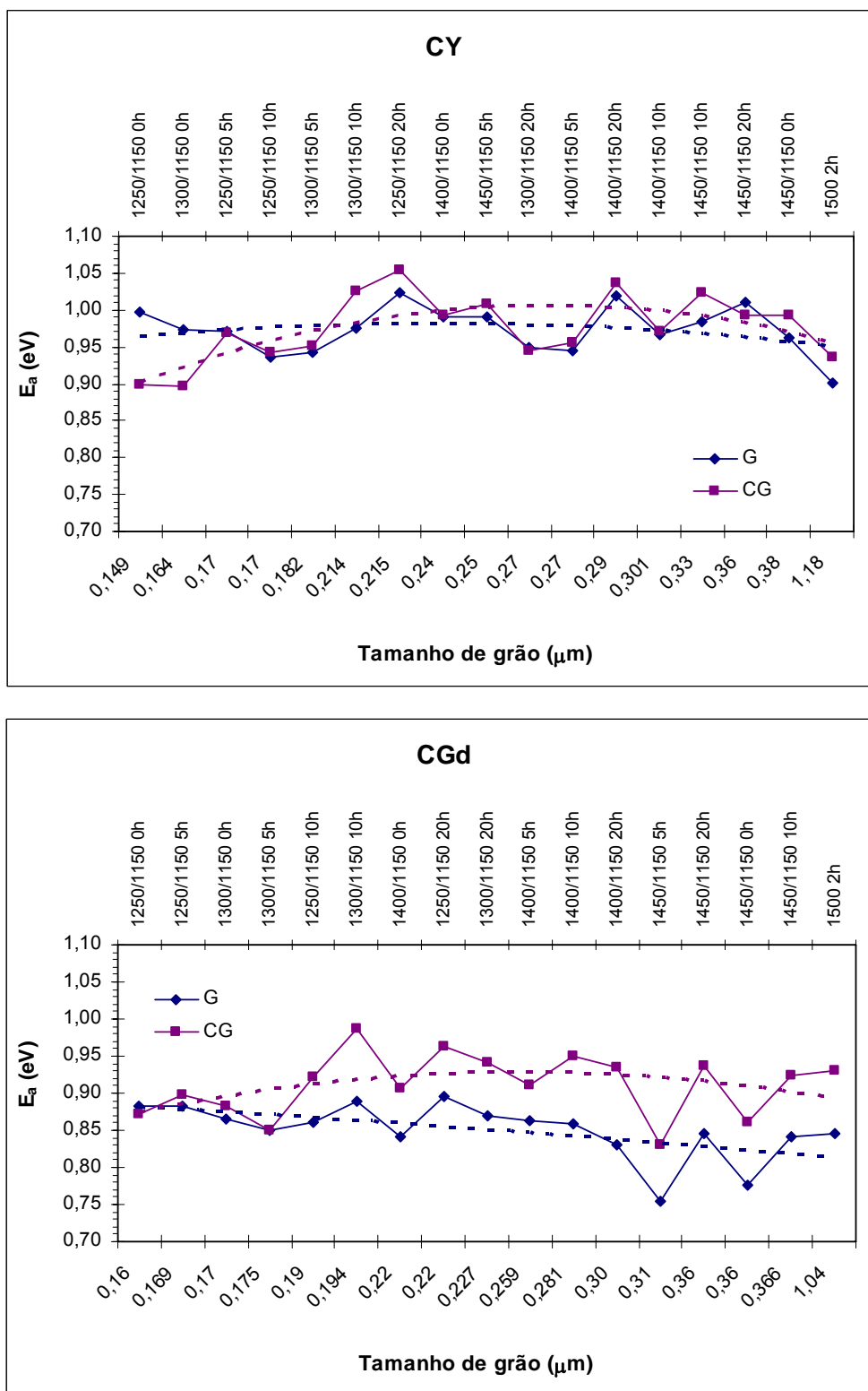


Figura 4.52 Energia de ativação da condutividade de grão e contorno de grão das composições CY e CGd em função do tamanho de grão

A discussão deste assunto não fica completa sem situar estes resultados no contexto da literatura disponível sobre o assunto. A Tabela 4.17 e a Tabela 4.18 mostram dados extraídos da literatura (com unidades convertidas para uniformização dos resultados) e os obtidos neste trabalho.

Tabela 4.17 Comparação entre a literatura e este trabalho para a composição CY (quando não indicado o contrário, σ e E_a referem-se à condutividade e energia de ativação total

Tamanho de grão	σ (S/cm)	E_a (eV)	Ref.	Este trabalho			
				Tamanho de grão	Sinterização	σ (S/cm)	E_a (eV)
125 nm	$3,09 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,73	38				
171 nm	$2,82 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,73	38	170 nm	1250/1150 °C 5 h	$1,45 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,73
				174 nm	1250/1150 °C 10 h	$3,14 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,77
				164 nm	1300/1150 °C 0 h	$4,07 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,75
250 nm	$2,47 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,76	38	270 nm	1300/1150 °C 20 h	$4,22 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,71
				270 nm	1400/1150 °C 5 h	$5,13 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,76
				240 nm	1400/1150 °C 0 h	$3,044 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,71
				250 nm	1450/1150 °C 5 h	$5,71 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,78
383 nm	$2,69 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,75	38	380 nm	1450/1150 °C 0 h	$4,37 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,70
				360 nm	1450/1150 °C 20 h	$4,21 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,75
1,1 μ m	$2,089 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,75	38	1,18 μ m	1500 °C 2 h	$4,67 \cdot 10^{-3}$ (500 °C)	0,63
2,81 μ m	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (750 °C)	0,78	31				
3 μ m	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (750 °C)	0,78	7				

Tabela 4.18 Comparação entre a literatura e este trabalho para a composição CGd (quando não indicado o contrário, σ e E_a referem-se a valores totais)

Tamanho de grão	σ (S/cm)	E_a (eV)	Ref.	Este trabalho			
				Tamanho de grão	Sinterização	σ (S/cm)	E_a (eV)
500 nm	$6,8 \cdot 10^{-9}$ (σ_{CG}) (200 °C) $8,2 \cdot 10^{-7}$ (σ_{CG}) (300 °C)	0,9 (E_{aG})	5				
1 μ m	$4,2 \cdot 10^{-7}$ (σ_{CG}) (300 °C) $4,3 \cdot 10^{-9}$ (σ_{CG}) (200 °C)		5	1,04 μ m	1500 °C 2 h	$1 \cdot 10^{-4}$ (σ_{CG}) (300 °C) $2,22 \cdot 10^{-7}$ (σ_{CG}) (200 °C)	0,93
290 nm	$9,7 \cdot 10^{-3}$ (600 °C)	0,87	100	281 nm	1400/1150 °C 10 h	$1,83 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,62
				300 nm	1400/1150 °C 20 h	$1,91 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,63
				310 nm	1450/1150 °C 5 h	$1,87 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,63
300 nm	$1,95 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,77	23	300 nm	1400/1150 °C 20 h	$1,91 \cdot 10^{-3}$ (600 °C)	0,63
				310 nm	1450/1150 °C 5 h	$1,87 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,63
220 nm	$1,95 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,76	23	220 nm	1250/1150 °C 20 h	$5,12 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,74
				227 nm	1300/1150 °C 20 h	$1,68 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,61
				220 nm	1400/1150 °C 0 h	$2,48 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,63
190 nm	$1,35 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,8	23	190 nm	1250/1150 °C 10 h	$3,99 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,63
				194 nm	1300/1150 °C 10 h	$1,82 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,61
90 nm	$1 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,81	23				
510 nm	$1,10 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,85	100				

Tamanho de grão	σ (S/cm)	E_a (eV)	Ref.	Este trabalho			
				Tamanho de grão	Sinterização	σ (S/cm)	E_a (eV)
5,6 μm	$2,01 \cdot 10^{-2}$ (600 °C)	0,83	100				
36 nm		1,3	48				
?	$5,1 \cdot 10^{-3}$ (σ_G) (500 °C) $4,9 \cdot 10^{-3}$ (σ_{CG}) (500 °C) $4,1 \cdot 10^{-3}$ (600 °C)	0,81 ($E_{a G}$) 1,3 ($E_{a CG}$) 0,88	27				
entre 0,5 e 1 μm		1,021 ($E_{a G}$) 0,965 ($E_{a CG}$) 0,983 (150-300 °C) 0,782 (>500 °C)	15				
?	$2,5 \cdot 10^{-5}$ (853 °C)		3				
89 nm	$1,27 \cdot 10^{-1}$ (900 °C)	0,81	49				
107 nm	$1,66 \cdot 10^{-1}$ (900 °C)	0,794	49				
200 nm	$1,70 \cdot 10^{-1}$ (900 °C)	0,798	49	194	1300/1150 °C 10 h	$1,80 \cdot 10^{-1}$ (900 °C)	0,61
?	$1,64 \cdot 10^{-4}$ (350 °C)	0,986 ($E_{a t}$) 0,978 ($E_{a G}$) 1,028 ($E_{a CG}$)	97				
500 nm	$2,25 \cdot 10^{-3}$ (750 °C)	1,37	32				
72 nm	$1,67 \cdot 10^{-3}$ (400 °C)	0,65	22				
286 nm	$2,03 \cdot 10^{-3}$ (400 °C)	0,62	22	281	1400/1150 °C 10 h	$1,42 \cdot 10^{-3}$ (400 °C)	0,63

Esta comparação permite observar uma compatibilidade entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles reportados na literatura, sendo que os primeiros tendem a ser maiores que os segundos com freqüência, sobretudo

para CY. Pelo discutido anteriormente, muito provavelmente isto se deve a uma maior participação do contorno de grão na condutividade proporcionalmente ao observado por outros autores.

É de grande importância ressaltar a proximidade dos valores encontrados neste trabalho e aqueles encontrados por Ivanov et al [23] (Tabela 4.18). Também é relevante destacar o processo de sinterização utilizado por estes autores: as amostras com 300 nm de tamanho foram sinterizadas apenas com um pico a 1300 °C; amostras com 220 nm, foram obtidas por sinterização a 1100 °C por 108 h; as de 190 nm, com um pico a 1200 °C e as de 90 nm com pico a 1100 °C, todas com taxas de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min. O pó de partida foi caracterizado por um tamanho de partícula de 9,4 nm e por possuir aglomerados fracos. Por outro lado, mesmo os valores da condutividade total sendo superiores, os valores obtidos para a condutividade do contorno de grão não são mais altos por um incremento significativo. Assim sendo, comparando-se com os valores coletados na literatura, no presente trabalho foram obtidos, em proporção, valores mais altos para a condutividade de contorno de grão, mas esta, em detrimento da condutividade do grão.

Em seu artigo de revisão, Hui et al [18] reforçam que mesmo em eletrólitos livres de impurezas, os contornos de grão continuam a apresentar condutividade inferior à dos grãos.

Christie e Berkel [5] observaram no contorno de grão áreas de contaminação (predominantemente Ca e Si) e, por outro lado, não fizeram semelhante constatação no interior dos grãos. Trabalhando na faixa de tamanho de grão de 3 a 16 μm , observaram que a condutividade do grão (e a capacitância) sofre pouca influência do tamanho de grão, enquanto a condutividade do contorno de grão é extremamente sensível a esta propriedade. Esta opinião é compartilhada por Hara et al [100], fazendo observações na faixa de 290 nm a 5,6 μm e ainda por Ma et al [91]. Os autores também concordam no fato de que a resistência aparente do contorno de grão é fortemente dependente das condições de sinterização [5, 100]. Diferentes condições de sinterização resultarão em características diversas na

microestrutura: tamanho de grão, fases de contorno de grão e segregação de fases no contorno de grão, aglomeração, densidade relativa [18, 32].

A afirmação de que a condutividade do grão é praticamente independente do tamanho de grão é parcialmente verdadeira para os resultados obtidos no presente trabalho no sentido de que o grão, sofre uma influência do tamanho de grão um pouco mais forte do que a prevista. Por outro lado, o contorno é absolutamente dependente das condições de sinterização, mais do que o tamanho de grão propriamente dito, conforme discutido anteriormente.

Com a redução do tamanho de grão para valores submicrométricos, Christie e Berkel [5] e outros autores, no caso do CeO_2 [5, 101, 104], observaram um significativo aumento da condutividade. No entanto, não observaram diferenças na natureza do contorno de grão entre os dois grupos de amostras (com grãos de tamanho submicrométrico e micrométrico). Em ambos, não observaram fases secundárias e por isso sugerem como resposta uma possível influência do ângulo de intercessão entre os planos de rede no contorno de grão e efeitos de segregação de dopantes, bem como uma menor resistência nos contornos de grãos de amostras submicrométrica devido a um menor efeito de resistência de polarização do eletrodo. Com isso, concluem que existe uma relação entre a natureza do contorno de grão, a distribuição de tamanho de grãos e a resistência do eletrodo para eletrólitos de céria dopada nos quais não há fase secundária controlando a resistência de contorno de grão.

Contrário a esta tendência, Suzuki et al [48] com suas amostras com tamanho de grão 20 – 30 nm, observaram que a condutividade total na CGd pode ser atribuída à contribuição do contorno de grão, dado o aumento de seu volume mediante esta redução de tamanho de grão. Eles ainda observaram um aumento da condutividade iônica com redução da energia de ativação. Por fim, atribuem este comportamento, justamente à segregação de impurezas nos contornos de grão.

Embora ainda não consensualmente, muito se estudou e muitas são as explicações para o efeito bloqueante do contorno de grão na condutividade das soluções sólidas de céria dopada com terras raras. Este efeito, por ser limitante

à condutividade dos eletrólitos baseados em céria, torna-se diretamente responsável por uma das limitações tecnológicas destes eletrólitos. Pouco se fala, proporcionalmente ao que se observa, em como este problema poderia ser contornado. Entretanto o presente trabalho traz resultados que, embora discretos e não totalmente controlados, podem contribuir na busca de soluções para este problema.

A Tabela 4.19 e a Tabela 4.20, fazem uma reunião de todas as características obtidas para as amostras CY e CGd sinterizadas, na temperatura de 300 °C. A idéia é permitir um confronto direto de todas elas, para facilitar o acompanhamento da análise geral.

Tabela 4.19 Resumo geral da caracterização das amostras sinterizadas de CY (temperatura de medida, quando pertinente: 300 °C) (S = sim, N = não)

Sinterização	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)	$R_{CG} / (R_G + R_{CG})$	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	Densificação (%)	a (Å)	Picos secundários na DRX?	Fases secundárias na MEV?
1250/1150 0h	0,149	6,45E-05	1,40E-04	0,32	1,00	0,90	91,12	5,396	S	N
1250/1150 5h	0,17	3,15E-05	7,63E-05	0,29	0,97	0,90	92,05	5,392	N	N
1250/1150 10h	0,17	7,57E-05	7,68E-05	0,50	0,97	0,97	92,04	5,402	N	S
1250/1150 20h	0,215	1,84E-04	1,39E-04	0,57	0,94	0,94	89,41	5,396	S	N
1300/1150 0h	0,164	5,79E-05	1,52E-04	0,28	0,94	0,95	91,61	5,403	N	N
1300/1150 5h	0,182	7,86E-05	1,53E-04	0,34	0,98	1,02	91,65	5,393	N	S
1300/1150 10h	0,214	8,39E-05	1,65E-04	0,34	1,02	1,05	93,61	5,396	N	N
1300/1150 20h	0,27	6,78E-05	1,39E-04	0,33	0,99	0,99	90,92	5,393	N	S
1400/1150 0h	0,24	5,67E-05	2,09E-04	0,21	0,99	1,01	94,06	5,395	N	N
1400/1150 5h	0,27	7,89E-05	1,68E-04	0,32	0,95	0,94	92,62			S

Sinterização	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)	$R_{CG}/(R_G + R_{CG})$	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	Densificação (%)	a (\AA)	Picos secundários na DRX?	Fases secundárias na MEV?
1400/1150 10h	0,290	6,80E-05	1,20E-04	0,43	0,94	0,95	93,27	5,403	N	S
1400/1150 20h	0,301	7,96E-05	1,07E-04	0,36	1,02	1,04	92,21	5,396	N	S
1450/1150 0h	0,25	8,05E-05	1,37E-04	0,40	0,97	0,97	93,85	5,397	N	N
1450/1150 5h	0,33	5,60E-05	9,74E-05	0,37	0,98	1,02	93,76	5,382	N	S
1450/1150 10h	0,36	6,31E-05	1,07E-04	0,36	1,01	0,99	92,17	5,397	S	N
1450/1150 20h	0,38	6,27E-05	9,56E-05	0,37	0,96	0,99	94,36	5,391	N	S
1500 2h	1,18	6,70E-05	1,15E-05	0,85	0,90	0,94	93,38	5,377	N	S

Tabela 4.20 Resumo geral da caracterização das amostras sinterizadas de CGd (temperatura de medida, quando pertinente: 300 °C)

Sinterização	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)	$R_{CG}/(R_G + R_{CG})$	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	Densificação (%)	a (\AA)	Picos secundários na DRX?	Fases secundárias na MEV?
1250/1150 0h	0,165	2,41E-04	1,95E-04	0,55	0,88	0,87	90,82	5,415	N	N
1250/1150 5h	0,169	2,21E-04	2,59E-04	0,46	0,88	0,90	93,64	5,401	N	N
1250/1150 10h	0,19	1,50E-04	4,05E-04	0,27	0,86	0,88	91,86	5,419	S	S
1250/1150 20h	0,22	6,66E-05	6,21E-05	0,52	0,85	0,85	93,67	5,412	S	N

Sinterização	Tamanho de grão (μm)	σ_G (S/cm)	σ_{CG} (S/cm)	$R_{CG}/(R_G + R_{CG})$	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	Densificação (%)	a (Å)	Picos secundários na DRX?	Fases secundárias na MEV?
1300/1150 0h	0,17	2,62E-04	2,83E-04	0,48	0,86	0,92	93,04	5,411	S	S
1300/1150 5h	0,175	3,10E-04	2,80E-04	0,53	0,89	0,99	93,52	5,412	N	S
1300/1150 10h	0,194	1,73E-04	3,26E-04	0,35	0,84	0,91	94,4	5,418	S	N
1300/1150 20h	0,227	1,88E-04	3,17E-04	0,37	0,90	0,96	95,1	5,413	N	N
1400/1150 0h	0,22	2,62E-04	4,24E-04	0,38	0,87	0,94	94,83	5,417	N	S
1400/1150 5h	0,259	2,32E-04	2,79E-04	0,45	0,86	0,91	94,07	5,412	N	N
1400/1150 10h	0,281	1,88E-04	3,16E-04	0,37	0,86	0,95	95,4	5,411	N	N
1400/1150 20h	0,30	2,14E-04	3,63E-04	0,37	0,83	0,94	95,47	5,410	S	S
1450/1150 0h	0,36	2,31E-04	3,66E-04	0,39	0,75	0,83	94,89	5,417	N	S
1450/1150 5h	0,31	2,28E-04	3,36E-04	0,40	0,84	0,94	94,53	5,413	N	S
1450/1150 10h	0,366	1,81E-04	2,37E-04	0,43	0,78	0,86	93,26	5,412	N	N
1450/1150 20h	0,36	2,08E-04	2,81E-04	0,43	0,84	0,92	93,75	5,406	N	S
1500 2h	1,04	2,00E-04	1,00E-05	0,95	0,84	0,93	92,36	5,414	N	S

Para a maioria das amostras, de CY e CGd, fases secundárias foram detectadas por ao menos uma das técnicas DRX ou MEV.

Ma et al [97] observaram, através do aumento do parâmetro de rede determinado por DRX, que a completa dissolução de Gd_2O_3 em CeO_2 acontece a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que eles trabalharam com amostras sinterizadas por 5 h enquanto que Chourashiya et al [32], com tempo de sinterização de 2 h, apontam $1500\text{ }^\circ\text{C}$ como sendo a temperatura necessária para a completa formação da fase CGd. No presente trabalho foram adotados perfis de sinterização diferentes dos mencionados por Ma et al [97] e, mesmo as amostras que foram sinterizadas da mesma forma que as de Chourashiya et al [32], apresentaram parâmetro de rede menor que os apontados na literatura. O

parâmetro de rede das amostras sinterizadas a 1500 °C por 2h não difere do das amostras sinterizadas em dois estágios, mesmo considerando que foi usado apenas um pico a uma temperatura abaixo de 1500 °C. Na verdade, em todos os casos, os valores do parâmetro de rede das amostras sinterizadas foram inferiores aos determinados para os respectivos pós calcinados.

Já foi feita anteriormente uma observação quanto à semelhança entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles obtidos por Ivanov et al [23], ambos apresentados na Tabela 4.18. Os autores observaram uma correlação entre a condutividade (e a energia de ativação da condutividade total) e a densidade das amostras e descartaram uma correlação entre a condutividade e o tamanho de grão das amostras (aqui se faz necessário um esclarecimento quanto aos valores da densidade das amostras: 300 nm, densificação de 100%, 220 nm, densificação de 99%, 190 nm, densificação de 98% e 90 nm, densificação de 94%). Eles atribuem o aumento da condutividade com a densificação ao que chamam de papel essencial da densificação com uma boa qualidade de contornos de grão, formando condições para a condutividade. Contradizendo estes autores, Jo et al [22] concluíram a partir de uma comparação entre amostras verdadeiramente nanométricas densas (93% densidade relativa, 72 nm tamanho de grão) e porosas (74% densidade relativa, 30 nm tamanho de grão) e amostras submicrométricas, também densas (94% densidade relativa, 286 nm tamanho de grão) e porosas (77% densidade teórica, 176 nm tamanho de grão), que a energia de ativação para condutividade elétrica não é significativamente afetada pela variação de densificação, porém o é pelo tamanho de grão. Dentre estas, a menos condutiva foi a nanométrica e porosa. Eles atribuíram este efeito muito mais ao tamanho de grão (já na faixa chamanda crítica para os quais efeitos do tamanho nanométrico são verdadeiramente observados) do que à estrutura de poros.

No presente trabalho, tanto a faixa de densificação quanto a faixa de tamanho de grão diferem das obtidas por Ivanov et al [23] e por Jo et al [22]. Na tentativa de estabelecer uma possível correlação entre densificação e energia de ativação, foram traçados gráficos da energia de ativação total em

função da densificação para as duas composições, CY e CGd, mostrados na Figura 4.53. As linhas tracejadas mostram que existem algumas regiões da curva onde se pode notar uma tendência de aumento ou diminuição ou mesmo de estabilidade.

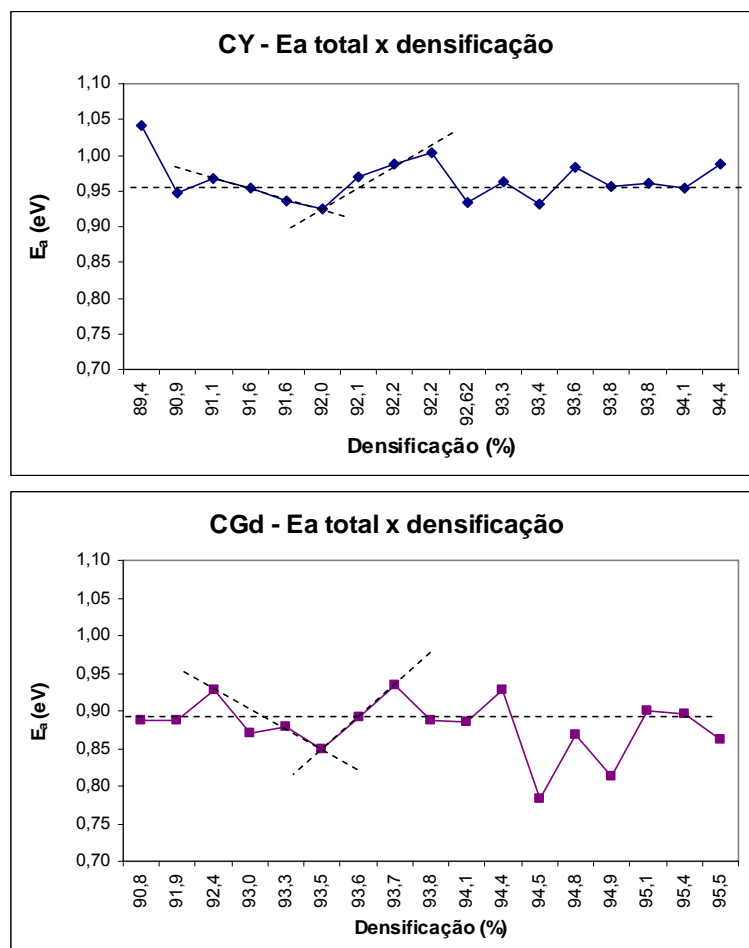


Figura 4.53 Energia de ativação da condutividade total em função da densificação para as composições CY e CGd

No entanto, estas tendências são muito localizadas e, observando-se a Figura 4.52, vê-se que não é possível estabelecer uma relação simples da energia de ativação com o tamanho de grão, de modo que não se pode dissociar a influência de ambos os fatores. É interessante guardar a diferença de faixa de tamanho de grão e de densificação analisada por estes autores. Para Jo et al [22], amostras com 94% de densificação são consideradas

densas, enquanto este é o valor mínimo de densificação estudado por Gorelov et al [49] e Ivanov et al [23].

Para a maioria dos autores, independente da faixa de tamanho de grão observada, o efeito de tamanho de grão na condutividade é explicado pela teoria da camada de cargas espaciais e pelos efeitos de contorno de grão. Para a maioria dos autores também, a condutividade do grão é independente do tamanho de grão. Para Ou et al [38] e Mori et al [30], no entanto, efeitos de composição e de tamanho de grão não são de todo independentes e a teoria da camada de carga espacial seria insuficiente para explicar estas relações. Outros fatores microestruturais no interior dos grãos são importantes no desenvolvimento das propriedades elétricas dos eletrólitos à base de céria. Tanto a espessura da camada de cargas espacial em torno do contorno de grão quanto a estrutura de microdomínios no interior dos grãos pode levar a diferentes tendências da condutividade em função do tamanho de grão em cada composição.

Deste modo, aspectos relevante na formação da microestrutura tornam-se fundamentais na compreensão do efeito da microestrutura nas propriedades elétricas do material. Rahaman e Zhou [102] estudaram o comportamento de sinterização de pós nanométricos de soluções sólidas de céria com diferentes tipos e quantidades de dopantes e constataram uma substancial diferença na concentração de Y^{+3} em partículas com diferentes tamanhos, sendo esta substancialmente maior em partículas de menor tamanho. Observaram, ainda, que com uma dopagem de 20 % atômico de Y^{+3} , a densificação ocorre apenas acima de 1300 °C. Eles correlacionam as duas informações e crêem que a densificação ocorre após a concentração de ítrio entre as partículas de maior e menor tamanho estar equilibrada. Segundo estes autores, a difusão no contorno de grão é o mecanismo que controla a taxa de densificação dos pós de CeO_2 nanocristalinos. No caso dos pós nanométricos de céria dopada com cátions di - ou tri - valentes, estes reduzem a taxa de difusão no contorno de grão em comparação com a céria não dopada e, assim, modificam a estrutura do contorno de grão. Esta modificação e a conseqüente alteração na mobilidade dos contornos se dá por dois processos: 1) os dopantes podem

formar uma fase distinta no contorno por precipitação ou reação química, podendo esta fase ser sólida ou líquida na temperatura de sinterização; 2) os dopantes podem ter concentração maior ou menor no contorno, mesmo sem a formação de uma segunda fase (segregação).

O fundamento da sinterização em duas etapas em promover a densificação sem o crescimento de grão está na supressão da migração do contorno de grão, mantendo-se a difusão no contorno de grão ativa [68, 105]. Isso pode, prontamente, provocar substanciais diferenças microestruturais em termos de equilíbrio, em se tratando de céria dopada. Os autores não reportam, entretanto, para os materiais dopados estudados, o comportamento deste na microestrutura final. A caracterização se reduz à densificação dos materiais. Estes aspectos podem justificar a formação das fases secundárias detectadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. No presente trabalho as amostras foram sinterizadas em temperatura inferior a 1300 °C (1250 °C), a 1300 °C e em temperaturas superiores, 1400 – 1450 °C, mas sem permanência nestas temperaturas. Os programas de sinterização em duas etapas, associado às características do pó inicial podem ter afetado a cinética de difusão e formação das soluções sólidas.

Por outro lado, porém, Van herle et al [31] observaram em amostras de céria dopada com ítria sinterizadas em temperaturas superiores a 1400 °C por 4 h uma significativa diferença de porosidade e de composição, nomeadamente proporção Ce:Y, entre o topo e a base da amostra: de 2:3 para 2:1, para 1400 °C, 1:1 para 1500 °C e Ce:Y = 0,4 para 1600 °C. A prova da perda de Ce vem com a supressão do efeito quando a mesma amostra é sinterizada sobre o pó de partida e coberta com o mesmo pó. Deste modo, é possível que para as amostras sinterizadas com pico de temperatura a 1400 e 1450 °C, bem como as amostras sinterizadas a 1500 °C por 2 h, a perda de Ce tenha uma parcela de contribuição no desvio da cinética de formação da solução sólida.

É possível que todas estas observações possam ser, de outro modo, explicadas pela formação de microdomínios de estrutura, conforme detalhado por Ou, Mori e colaboradores [15, 21, 38], uma vez que estes podem ser formados em temperaturas tão baixas quanto 1000 °C [30]. Segundo esta

proposição, o tamanho de grão tem dois impactos nas propriedades elétricas da céria dopada com cátions trivalentes como Y^{+3} e Gd^{+3} e resultado dependem de um balanço entre estes dois efeitos. O primeiro deles é o já conhecido efeito de camada de cargas espaciais, que leva a um decréscimo na condutividade com a redução do tamanho de grão. O segundo tem a ver com a redução da densidade de domínios com a diminuição do tamanho de grão: a condutividade elétrica melhora com a redução do tamanho dos microdomínios presentes na microestrutura. Assim, as propriedades elétricas do material podem ser melhoradas através de um cuidadoso controle da formação dos domínios e do tamanho de grãos.

Hara et al [100] apresentam um modelo esquemático muito didático para a condução de íons oxigênio ao longo de eletrólitos de CeO_2 dopada com Gd_2O_3 (extensível a CeO_2 dopada com Y_2O_3), (Figura 4.54), baseado no modelo de “camada de tijolos”.

O modelo microestrutural de camada de tijolos é o mais amplamente adotado para correlacionar o comportamento elétrico com a microestrutura de eletrólitos baseados em céria e em zircônia dopados [5]. Neste modelo, o material é considerado como sendo composto por um feixe de grãos cúbicos, com arestas de comprimento d_G , separados por uma camada fina, plana e homogênea de contornos de grão de espessura δ_{CG} , sendo $\delta_{CG} \ll d_G$ [5, 103]. O fluxo de corrente é considerado como sendo unidimensional e a curvatura no caminho da corrente situada nos vértices dos grãos pode ser desprezada [5, 103]

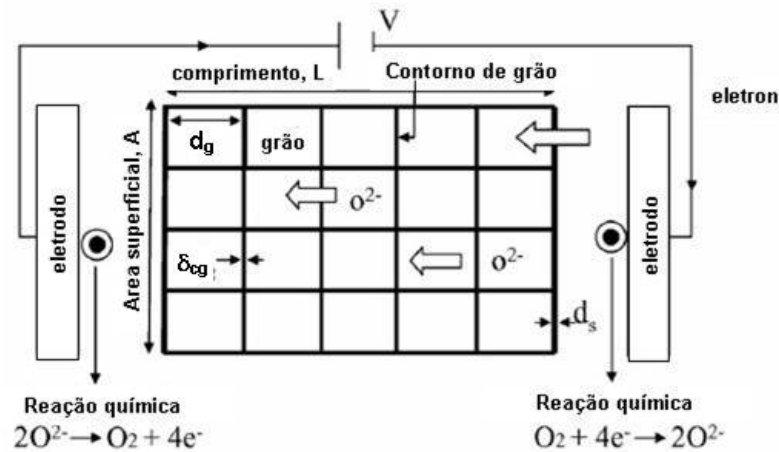


Figura 4.54 Modelo de condução dos íons oxigênio em CGd [100]

Em sendo L a espessura da amostra, a espessura efetiva dos grãos nesta (L_G) pode ser aproximada por:

$$L_G = L - (n - 1)\delta_{CG} - 2d_s \quad (4.5)$$

Onde d_s é a espessura efetiva da camada superficial e n é o número de grãos localizados ao longo do caminho unidimensional (espessura da amostra, L). n pode ser aproximado como sendo a razão da espessura da amostra pelo tamanho médio dos grãos. Levando em conta que $\delta_{CG} \ll d_G$, conforme dito anteriormente, e que $L \gg \delta_{CG}$ e $L \gg d_s$, a equação (4.5) torna-se [100, 103]

$$L_G = L \left(1 - \frac{\delta_{CG}}{d_G} \right) + \frac{\delta_{CG}}{d_G} - 2d_s \approx L \quad (4.6)$$

Reforçando o caráter unidimensional do caminho da corrente, de modo análogo ao da dedução da equação (4.6), Gödickemeier et al [103] mostram as condutividades microscópicas específicas de grão e contorno de grão (σ'_G, σ'_{CG} , respectivamente) como sendo:

$$\sigma'_G = \sigma_G \quad (4.7)$$

$$\sigma'_{CG} = \sigma_{CG} \frac{\delta_{CG}}{d_G} \quad (4.8)$$

σ_{CG} obtida diretamente dos experimentos de espectroscopia de impedância é apenas um valor aparente da condutividade do contorno de grão

e o valor real, é obtido levando-se em conta a espessura dos contornos de grão perpendiculares ao campo aplicado [5]

A equação básica do modelo de camada de tijolo é apresentada por Christie e Berkel [5] sem dedução:

$$C_{CG} \frac{L}{A} = \varepsilon_0 \varepsilon_{CG} \frac{d_G}{\delta_{CG}} \quad (4.9)$$

Onde ε_0 e ε_{CG} são as permissividades dielétricas do vácuo (8,85 pF/m) e do contorno de grão do material. Sendo ainda ε_G a permissividade dielétrica dos grãos do material, vem:

$$\frac{\delta_{CG}}{d_G} = \frac{C_G}{C_{CG}} \frac{\varepsilon_{CG}}{\varepsilon_G} \quad (4.10)$$

Juntando a equação (4.8) com a (4.10) resulta:

$$\sigma'_{CG} \approx \frac{C_G}{C_{CG}} \sigma_{CG} \quad (4.11)$$

A equação (4.10) permite uma correlação direta entre as propriedades microestruturais e elétricas do material. Christie e Berkel [5], confirmados por Hara et al [100], consideram que $\varepsilon_G = \varepsilon_{CG}$. Isso permite que a espessura do contorno de grão seja determinada, conhecendo-se os parâmetros C_G , C_{CG} e d_G através de técnicas experimentais, através da relação da equação (4.12) obtida das equações anteriores com estas considerações:

$$\delta_{CG} = \left(\frac{C_G}{C_{CG}} \right) d_G \quad (4.12)$$

Para a determinação precisa de C_G e C_{CG} , levando em conta as considerações feitas para se chegar à equação (4.12), o circuito do modelo apresentado na Figura 4.38 sofre uma modificação, proposta por Christie e Berkel [5]: capacitores puros voltam a ser usados no lugar das CPEs e a capacitância referente ao grão fica em paralelo com o restante do circuito. O novo circuito fica, então, como mostrado na Figura 4.55.

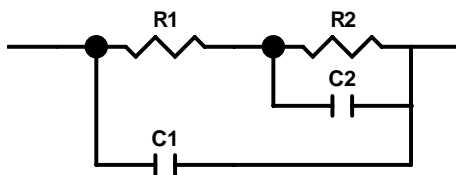


Figura 4.55 Circuito equivalente para determinação precisa de C_G e C_{CG} (extraído do software ZView ®)

Neste circuito, R1 e C1 referem-se ao grão e R2 e C2 referem-se ao contorno de grão. Para esta determinação de C_G e C_{CG} , neste circuito foram fixados os valores das resistências de grão e contorno de grão obtidos do ajuste anterior (R1 e R2), utilizando o circuito da Figura 4.38. Para permitir uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho e os apresentados na literatura, o mesmo modelo e o mesmo circuito equivalente foram usados para o cálculo da espessura do contorno de grão. É necessário mencionar que, devido à presença de fases secundárias, no presente trabalho é possível que a consideração de que $\varepsilon_G = \varepsilon_{CG}$ deixe de ser totalmente válida, de modo que o que se obtêm são apenas valores aproximados para a espessura do contorno de grão, apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Espessura do contorno de grão (δ_{CG}) dos sistemas CY e CGd em função do tamanho de grão (d_G , diâmetro médio)

Amostra	d_G (μm)	δ_{CG} (nm)	Amostra	d_G (μm)	δ_{CG} (nm)
CY 1250/1150 0h	0,149	2,85	CGd 1250/1150 0h	0,16	2,11
CY 1250/1150 5h	0,17	1,52	CGd 1250/1150 5h	0,169	0,86
CY 1250/1150 10h	0,17	1,07	CGd 1250/1150 10h	0,19	1,17
CY 1250/1150 20h	0,215	5,44	CGd 1250/1150 20h	0,22	10,64
CY 1300/1150 0h	0,164	2,0	CGd 1300/1150 0h	0,17	3,22
CY 1300/1150 5h	0,182	1,5	CGd 1300/1150 5h	0,175	1,26
CY 1300/1150 10h	0,214	1,49	CGd 1300/1150 10h	0,194	0,96
CY 1300/1150 20h	0,27	1,59	CGd 1300/1150 20h	0,227	0,92
CY 1400/1150 0h	0,24	0,8	CGd 1400/1150 0h	0,22	1,01

Amostra	d_G (μm)	δ_{CG} (nm)	Amostra	d_G (μm)	δ_{CG} (nm)
CY 1400/1150 5h	0,27	2,09	CGd 1400/1150 5h	0,259	1,26
CY 1400/1150 10h	0,301	1,38	CGd 1400/1150 10h	0,281	1,03
CY 1400/1150 20h	0,29	1,21	CGd 1400/1150 20h	0,30	1,18
CY 1450/1150 0h	0,38	1,15	CGd 1450/1150 0h	0,36	0,88
CY 1450/1150 5h	0,25	0,87	CGd 1450/1150 5h	0,31	0,93
CY 1450/1150 10h	0,33	0,95	CGd 1450/1150 10h	0,366	1,15
CY 1450/1150 20h	0,36	1,16	CGd 1450/1150 20h	0,36	1,09
CY 1500 2h	1,18	1,56	CGd 1500 2h	1,037	1,46

Estes valores calculados são coerentes com os valores calculados por Hara [100] ($\delta_{CG} = 6,95$ nm para $d_G = 290$ nm, $\delta_{CG} = 2,85$ nm para $d_G = 510$, $\delta_{CG} = 2,41$ nm para $d_G = 5,6$ μm) e por Christie e Berkel [5] ($\delta_{CG} = 3 \pm 0,5$ nm para $d_G = 0,7-17$ μm), embora menores. Estes valores menores podem justificar em parte a proporcionalmente maior condutividade do contorno de grão encontradas neste trabalho e estão em acordo com Verkerk et al, que afirma que a espessura do contorno de grão é independente do tamanho de grão [45], como pode ser visto na Figura 4.56. Esta figura mostra que, para o sistema CY, uma tendência geral é que a condutividade de contorno de grão cresce com a espessura do contorno de grão, com exceção de alguns pontos. Na faixa de tamanho de grão de 214 a 270 nm a relação se inverte e se comporta como esperado, com o aumento da condutividade do contorno de grão com a redução da espessura do contorno de grão. Para o sistema CGd, a variação da espessura do contorno de grão é menor, de modo que fica mais difícil perceber que a condutividade de contorno de grão aumenta com a redução de sua espessura. No entanto, os pontos anômalos ao comportamento geral indicam que a condutividade de contorno de grão não é unicamente dependente da espessura do contorno.

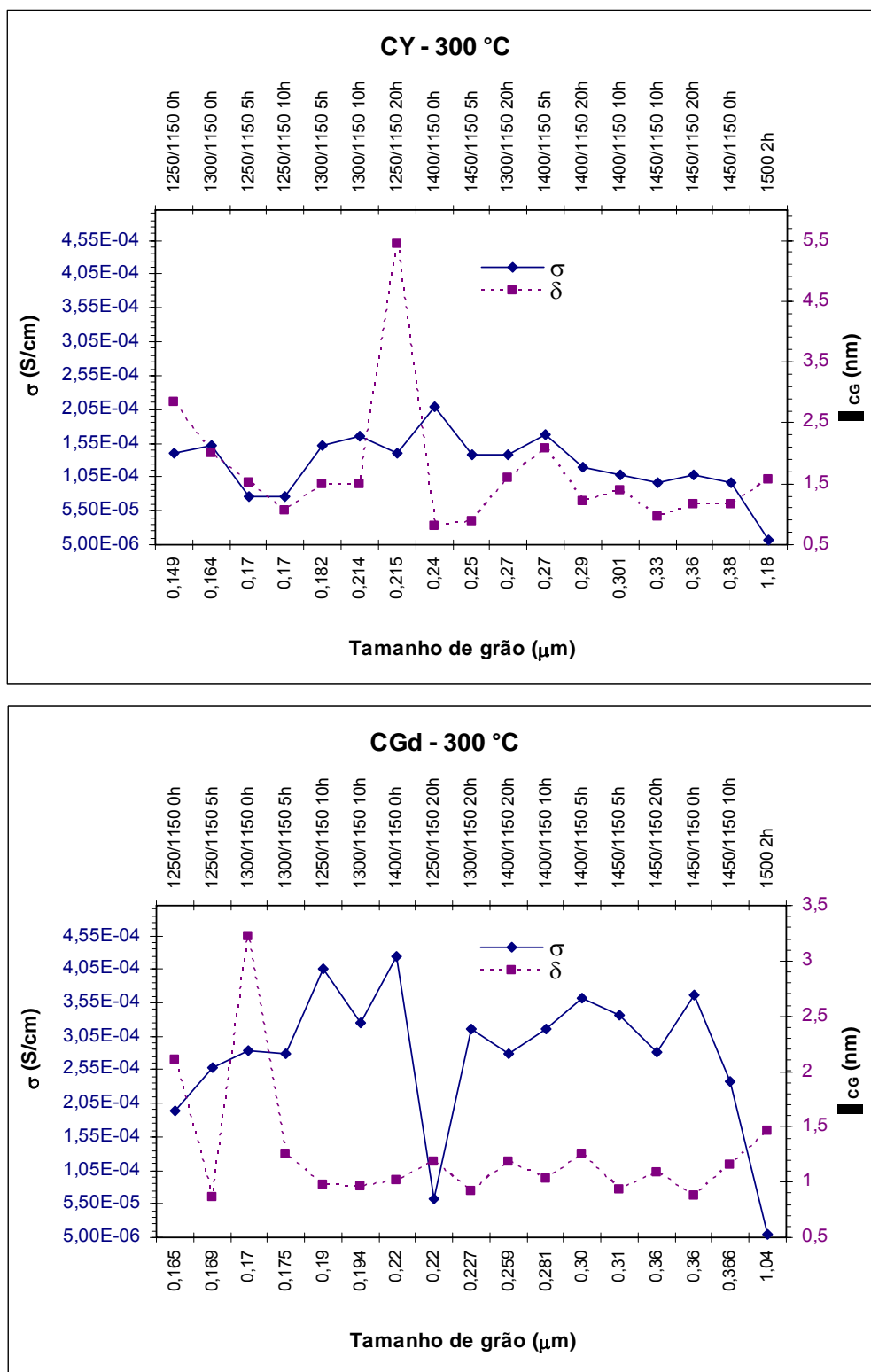


Figura 4.56 Espessura do contorno de grão e condutividade do contorno de grão medida a 300 °C em função do tamanho de grão para as composições CY e CGd

A condutividade elétrica total das amostras estudadas neste trabalho mostrou-se coerente com os valores apresentados na literatura e em algumas situações foram obtidos valores de condutividade total superior a estes. A principal diferença encontrada em relação aos dados apresentados na literatura está na relação entre as condutividades de grão e contorno de grão.

A condutividade do grão não se mostrou totalmente independente do tamanho de grão e a condutividade do contorno de grão não apresentou uma simples correlação nem como o tamanho de grão nem com a espessura do contorno de grão. Estes resultados mostram que o modelo de camada de cargas espaciais não é suficiente para explicar as correlações entre microestrutura e propriedades elétricas. Outros resultados apresentados neste trabalho, como a presença de fases secundárias, descartando-se em princípio a presença de contaminações, indicam que as diferentes condições adotadas para a sinterização no processo em duas etapas provocaram alterações microestruturais com efeitos na condutividade elétrica. Tais alterações podem estar relacionadas à dinâmica de formação de microdomínios de estrutura e alteração da cinética de formação da solução sólida céria – dopante, o que explicaria o surgimento de fases secundárias de composição não muito distinta da matriz.

Embora sejam necessários estudos mais aprofundados para uma melhor compreensão destas alterações microestruturais e seus efeitos nas propriedades elétricas, estes resultados indicam que a condutividade elétrica pode, de fato, ser manipulada pelo processamento e que esta depende não somente do tamanho de grão, mas sobretudo das características do pó de partida e da história térmica do material.

A condutividade do contorno de grão foi melhorada, mas em detrimento da condutividade do grão, resultando em condutividade total não muito maior que os valores já conhecidos. Disso, pode-se concluir que existem limitações intrínsecas à natureza do material e que, portanto, outros aspectos devam ser levados em conta para se chegar a uma condutividade iônica verdadeiramente superior, que possibilite a operação das pilhas a combustível em temperaturas intermediárias.

4.6 Caracterização das amostras aditivadas com Ga_2O_3

Uma forma de melhorar a densificação das cerâmicas baseada em céria é o uso de pequenas quantidades de aditivos de sinterização. No presente trabalho estudou-se o efeito da adição de pequena quantidade (0,5% mol) de Ga_2O_3 às composições Cy e CGd. Para este estudo foram usados perfis de sinterização semelhantes aos adotados para as amostras sem aditivo, envolvendo baixa temperatura de pico e curto tempo de patamar a 1150 °C.

As amostras que receberam Ga_2O_3 como aditivo de sinterização foram caracterizadas de forma semelhante às amostras sem aditivo. A denominação utilizada para identificar as amostras aditivadas está mostrada na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 Denominação das amostras aditivadas com Ga_2O_3

Amostra	Sinterização	Denominação
CY + Ga	1250/1150 10h	CY + Ga 1250 10h
	1300/1150 0h	CY + Ga 1300 0h
	1300/1150 10h	CY Ga + 1300 10h
CGd + Ga	1250/1150 10h	CGd Ga + 1250 10h
	1300/1150 0h	CGd Ga + 1300 0h
	1300/1150 10h	CGd Ga + 1300 10h

A Tabela 4.23 mostra os valores de densidade geométrica de amostras a verde e sinterizadas de CY+Ga e CGd+Ga. A porcentagem de densificação foi calculada usando os valores de densidade teórica apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.23 Densidade geométrica a verde e após sinterização e percentual de densificação das amostras aditivadas com Ga_2O_3

Amostra	Densidade a verde (g/cm^3)	Sinterização	Densidade geométrica (g/cm^3)	Densificação (%)
CY + Ga	3,82	1250/1150 10h	6,20	92,8
	3,69	1300/1150 0h	6,20	92,7
	3,73	1300/1150 10h	6,20	92,8
CGd + Ga	4,11	1250/1150 10h	6,55	91,2
	4,14	1300/1150 0h	6,64	92,4
	4,08	1300/1150 10h	6,64	92,3

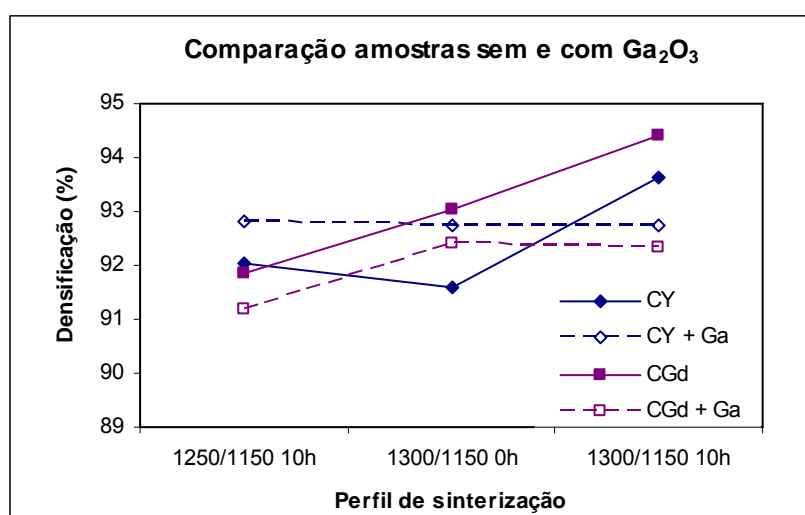


Figura 4.57 Comparação da densificação das amostras com e sem adição de Ga_2O_3 em função do perfil de sinterização

A adição de Ga_2O_3 favoreceu a densificação de amostras da composição CY, a não ser em 1300/1150 10h, quando apresenta uma densidade inferior à das amostras equivalentes sem o aditivo. Para as amostras da composição CGd, o Ga_2O_3 mostra efetivo negativo à densificação.

As Figura 4.58 e Figura 4.59 mostram os difratogramas das composições CY e CGd aditivadas com Gália. Em CY+Ga 1300/1150 0h observam-se os

mesmos picos de fase secundária próximos a 29 e 31 ° também observados em CY 1250/1150 0h e em CY+Ga 1300/1150 10h vê-se um discreto pico próximo a 36 ° assim como em CY 1250/1150 20h e CY 1450/1150 0h.

Com exceção de CY+Ga 1300/1150 10h, todas as amostras que receberam gália como aditivo apresentam um ligeiro deslocamento dos picos em direção a ângulos mais altos, mostrando uma diminuição do parâmetro pela entrada do cátion Ga^{+3} (menor que os demais: 0,77 Å [73]) na rede. A quantificação desta afirmação está apresentada na Tabela 4.24 e na Tabela 4.25, que comparam os ângulos de difração dos picos de DRX de CY + Ga e CGd + Ga com os das respectivas amostras de CY e CGd sem aditivo.

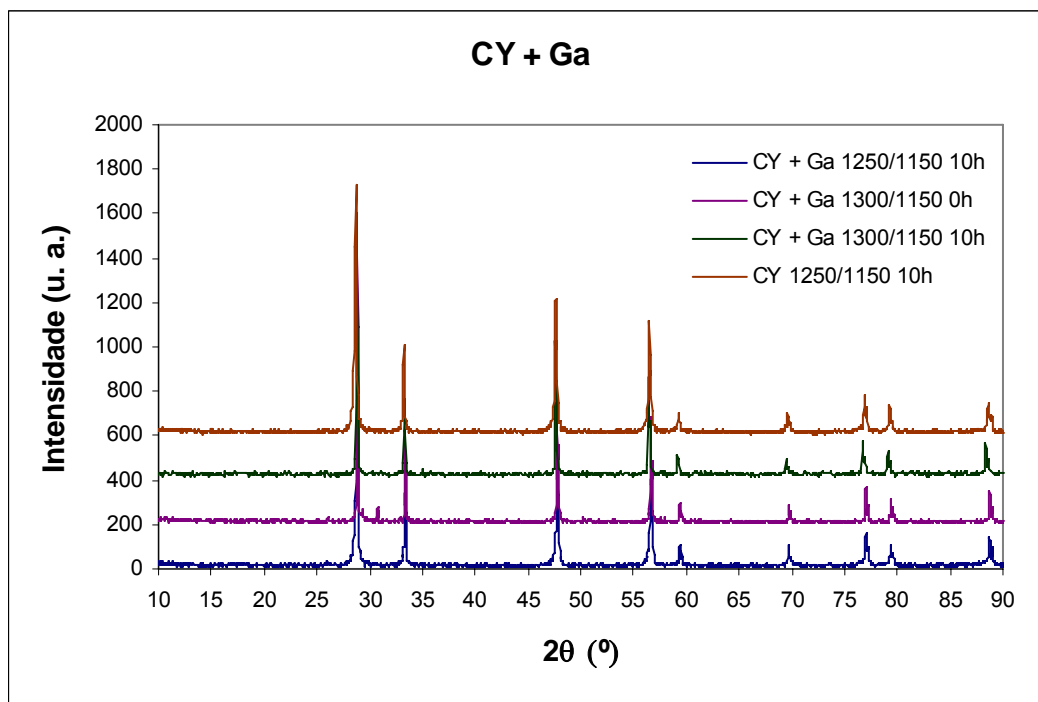


Figura 4.58 Difratoograma de raios X de CY+Ga

Tabela 4.25 Descrição dos picos de DRX de CGd + Ga, comparadas a amostras de CGd

Amostra	2 θ (°)								
	CGd+Ga 1250/1150 10h	28,635	33,238	47,532	56,348	59,120	69,381	76,690	79,044
CGd 1250/1150 10h	28,608	33,143	47,532	56,250	59,015	69,274	76,539	78,911	88,261
CGd+Ga 1300/1150 0h	28,729	33,273	47,700	56,535	59,309	69,649	76,954	79,331	88,705
CGd 1300/1150 0h	28,682	33,195	47,486	56,372	59,253	69,357	76,522	78,972	88,313
CGd+Ga 1300/1150 10h	28,574	33,140	47,499	56,343	59,050	69,339	76,622	78,952	88,438
CGd 1300/1150 10h	28,624	33,188	47,508	56,308		69,499	76,739	79,161	88,379

Os parâmetros de rede das amostras com gália foram calculados a partir dos parâmetros dos difratogramas de raios X e estão exibidos na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 Parâmetros de rede (a) das composições CY e CGd com adição de Ga₂O₃

Sinterização	a (Å)			
	CY + Ga	CY	CGd + Ga	CGd
1250/1150 10h	5,393	5,402	5,412	5,419
1300/1150 0h	5,385	5,403	5,394	5,411
1300/1150 10h	5,400	5,396	5,410	5,418

Nas Figura 4.60 e Figura 4.61 estão mostradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de CY+Ga e CGd+Ga sinterizadas em diferentes condições. Comparando com as respectivas amostras sem adição de Ga₂O₃ (Figura 4.20, Figura 4.21, Figura 4.24, Figura 4.25) pode-se notar menos freqüente a fase exudada e uma maior quantidade de “macro” defeitos, possivelmente defeitos de conformação.

As micrografias mostram superfícies das amostras polidas e termicamente atacadas a 1150 °C por 30 minutos.

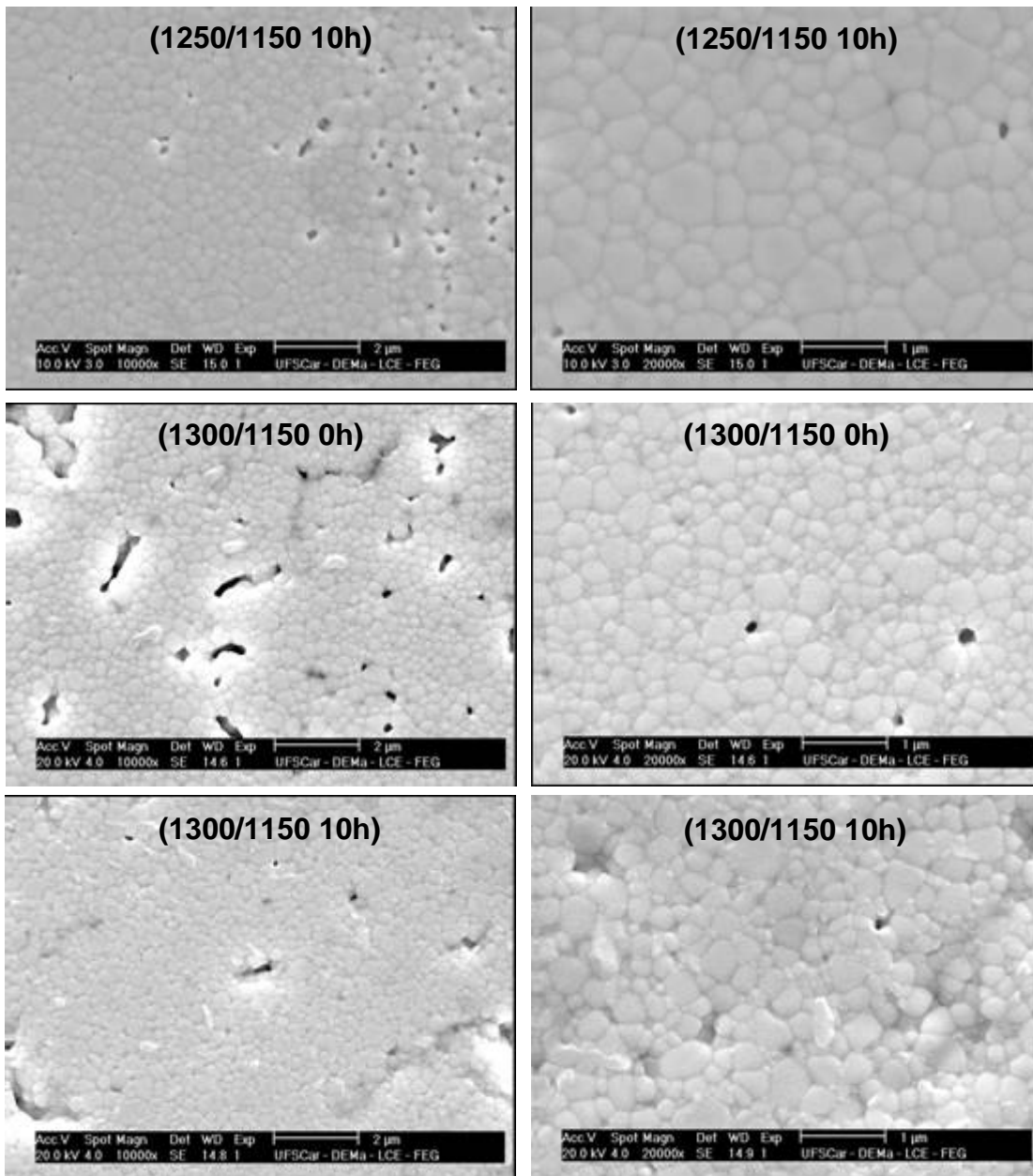


Figura 4.60 Micrografias de superfície polida e termicamente atacadas de CY+Ga

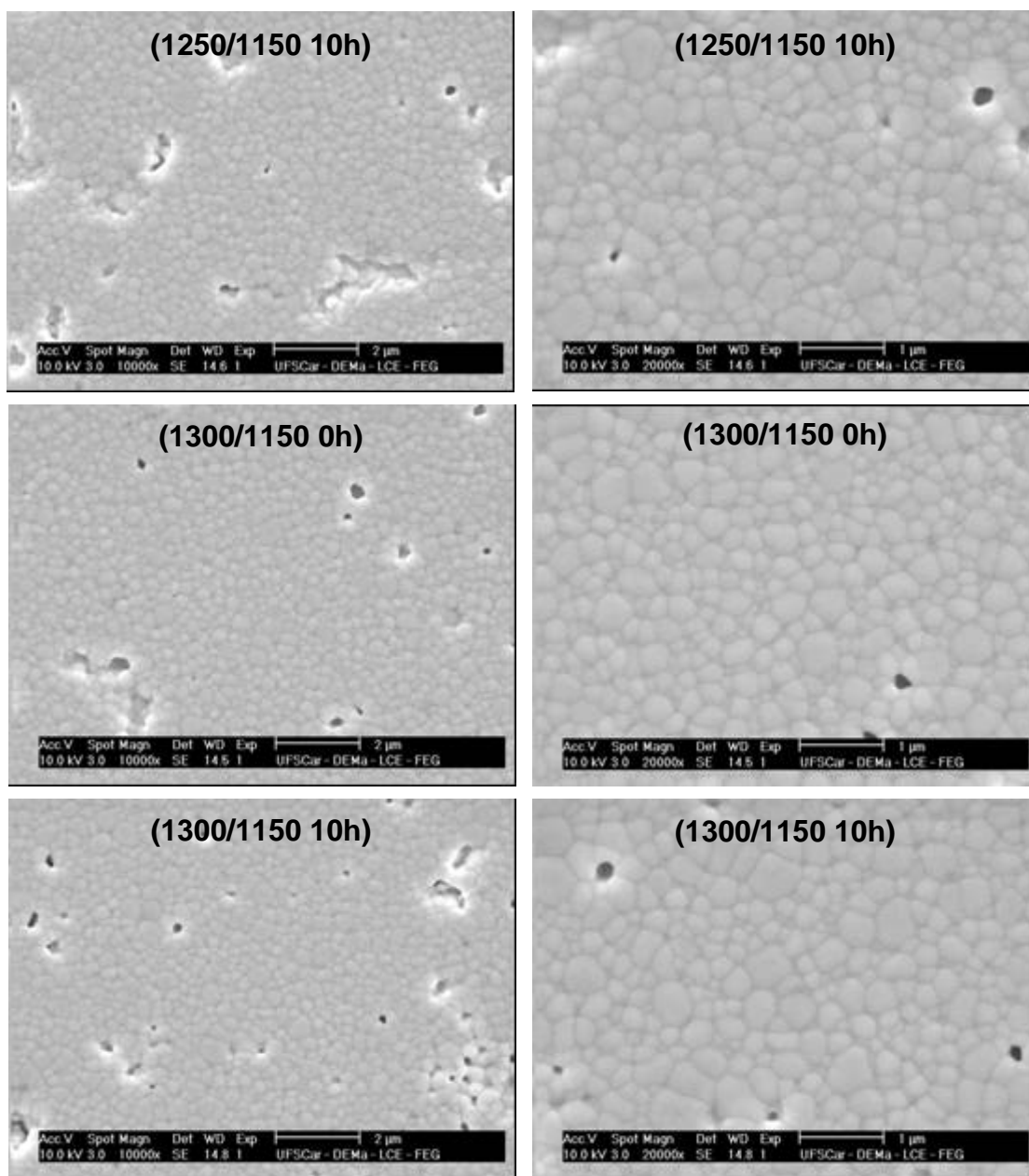


Figura 4.61 Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGd+Ga

Em concordância com os difratogramas de raios X e de modo semelhante ao ocorrido com CY e CGd em diversas condições de sinterização, em CY+Ga 1300/1150 0h e em CY+Ga 1300/1150 10h, é observada a presença de fase secundária. As Figura 4.62 e Figura 4.63 mostram detalhamentos das micrografias mostradas anteriormente, permitindo ver que, imagens geradas

por elétrons retroespalhados (ERE) não revelam diferenças composicionais significativas entre a fase exudada e a matriz, a morfologia desta fase e ainda que CGd+Ga mostra-se aparentemente livre de tal fase secundária, particularmente no contorno de grão (aumentos maiores):

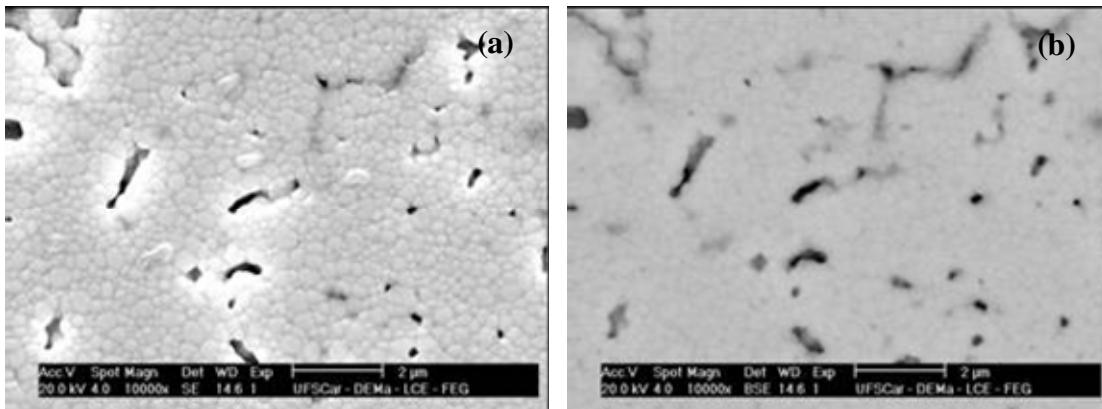


Figura 4.62 Detalhamento de CY+Ga 1300/1150 0h (a) Elétrons secundários (ES), (b) elétrons retroespalhados (ERE)

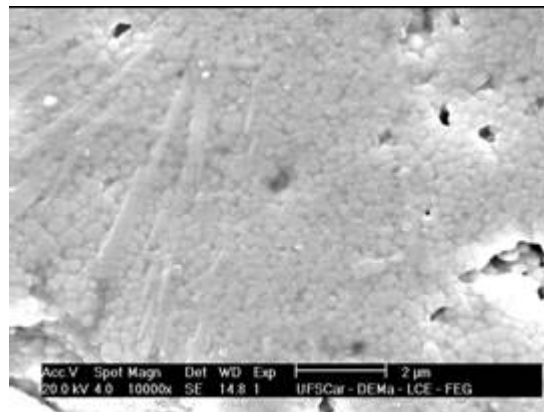


Figura 4.63 Detalhamento de CY+Ga 1300/1150 10h

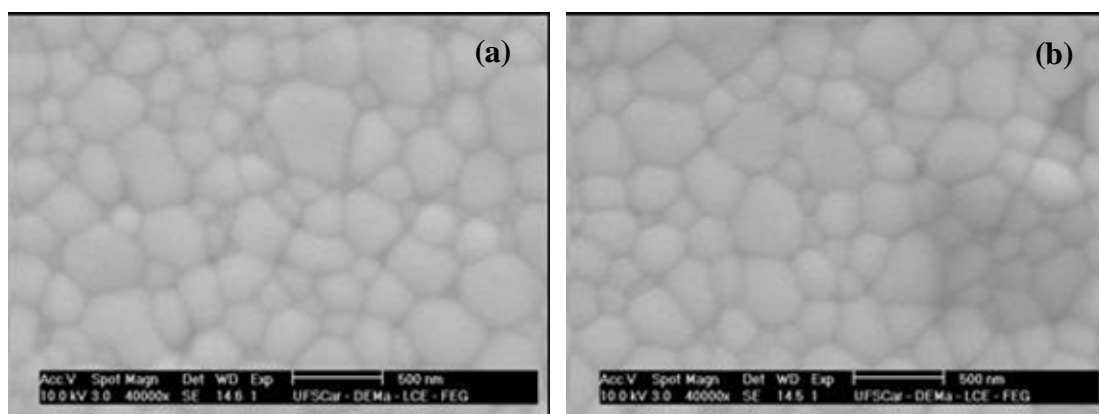


Figura 4.64 Detalhamento de CGd+Ga (a) 1250/1150 10h, (b) 1300/1150 0h

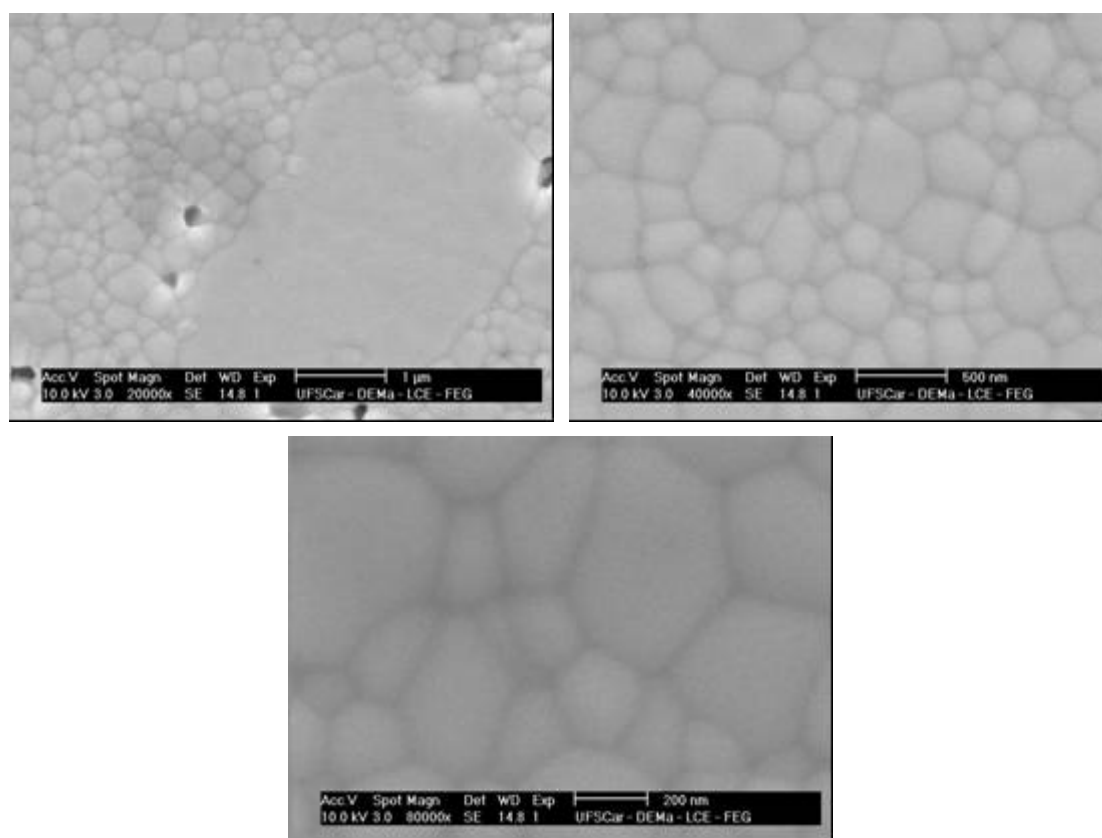


Figura 4.65 Detalhamento de CGd+Ga 1300/1150 10h

O tamanho de grão foi medido seguindo o mesmo procedimento adotado para as amostras sem a adição de gálio, cujos resultados estão mostrados nas Tabela 4.9 e Tabela 4.10. A Tabela 4.27 mostra as medidas de tamanho de grão das composições CY e CGd aditivadas.

Tabela 4.27 Tamanho de grão de CY + Ga e CGd + Ga em função do perfil de sinterização

Amostra	Diâmetro máximo (μm)		Diâmetro mínimo (μm)		Diâmetro médio (μm)	
CY+Ga 1250/1150 10h	0,26	$\pm 0,01$	0,1537	$\pm 0,005$	0,200	$\pm 0,006$
CY+Ga 1300/1150 0h	0,270	$\pm 0,006$	0,1589	$\pm 0,004$	0,208	$\pm 0,002$
CY+Ga 1300/1150 10h	0,26	$\pm 0,01$	0,1525	$\pm 0,005$	0,201	$\pm 0,007$
CGd+Ga 1250/1150 10h	0,26	$\pm 0,02$	0,1550	$\pm 0,009$	0,20	$\pm 0,01$
CGd+Ga 1300/1150 0h	0,24	$\pm 0,02$	0,147	$\pm 0,004$	0,189	$\pm 0,007$
CGd+Ga 1300/1150 10h	0,27	$\pm 0,02$	0,16	$\pm 0,01$	0,21	$\pm 0,02$

As Figura 4.66 e Figura 4.67 comparam o tamanho médio de grão das amostras contendo Ga_2O_3 com os de amostras sem o aditivo sinterizadas com pico a 1250 e 1300 °C respectivamente.

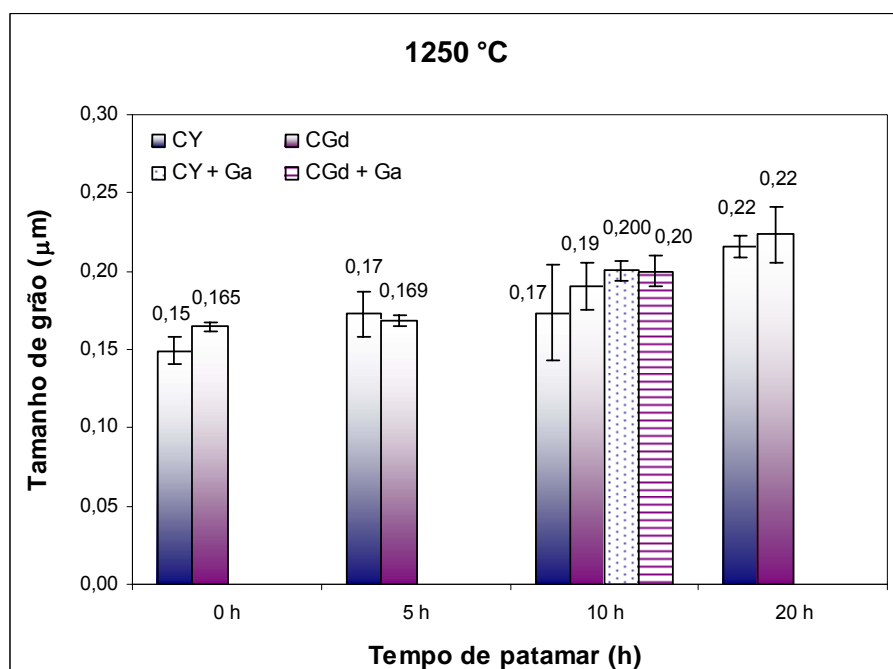


Figura 4.66 Comparação de tamanho de grão de amostras com e sem Ga_2O_3 com pico de sinterização a 1250 °C

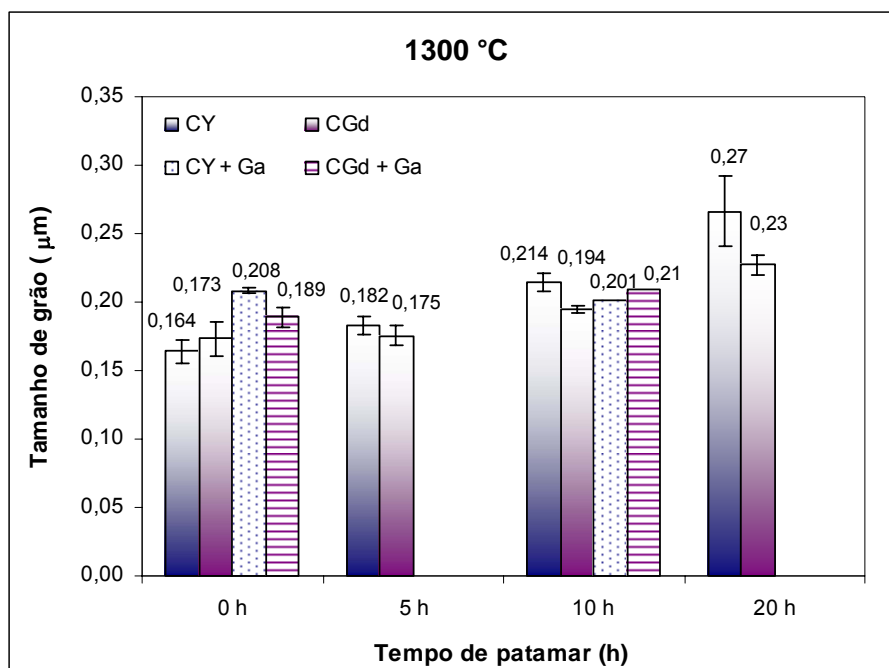


Figura 4.67 Comparação de tamanho de grão de amostras com e sem Ga_2O_3 com pico de sinterização a 1300 °C

O tamanho de grão de CY permanece bastante estável, não variando mais que 4%. A 1300/1150 10h é a única condição para a qual uma amostra sem aditivo tem tamanho de grão maior que uma amostra aditivada (CY maior que CY+Ga). Mesmo assim, muito mais por um comportamento anômalo de CY do que por parte de CY+Ga. A 1300/1150 0h é a única condição para a qual CY+Ga tem grãos maiores que CGd+Ga. A estabilidade de CGd+Ga é observada quanto ao seu comportamento em relação a CGd: a amostra aditivada tem sempre um grão maior, ainda assim por uma diferença sempre inferior a 10%.

A caracterização elétrica das amostras CY+Ga e CGd+Ga por espectroscopia de impedância está mostrada, respectivamente, nas Figura 4.68 e Figura 4.69 para 3 temperaturas de medidas representativas: 300, 350 e 400 °C. As Figura 4.70 e Figura 4.71 comparam os espectros das composições com e sem a adição de Gália obtidos a 300, 350 e 400 °C. Os espectros foram analisados como descrito na sessão anterior.

Tanto para CY+Ga quanto para CGd+Ga, é notório o papel do tempo de patamar a 1150 °C no comportamento elétrico das amostras. Em CY+Ga, mudando a condição de sinterização de 1250/1150 10h para 1300/1150 0h aumenta a impedância tanto do grão quanto do contorno de grão, aumentando a resistência total da amostra. Entretanto, a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ não se altera (0,56 e 0,55, respectivamente) enquanto o parâmetro de rede diminui. No passo seguinte, mudando a condição de sinterização de 1300/1150 0h para 1300/1150 10h, a resistência total da amostra volta a ser praticamente igual à da amostra sinterizada com pico a 1250 °C e patamar a 1150 °C por 10 h, bem como o parâmetro de rede. O que muda substancialmente é a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$, que agora passa a ser de 0,75.

Para a composição CGd+Ga, grão e contorno de grão contribuem eqüitativamente para a resistência total da amostra (a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$ é 0,54) quando sinterizada a 1250/1150 10h. Mudando a sinterização para 1300/1150 0h, a contribuição do contorno de grão aumenta substancialmente, com a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$, para 0,73 enquanto o parâmetro de rede aumenta. Sinterizando com pico a 1300 °C, mas fazendo 10 h de patamar a 1150 °c, a razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$, não se altera e o parâmetro de rede torna a aumentar ligeiramente.

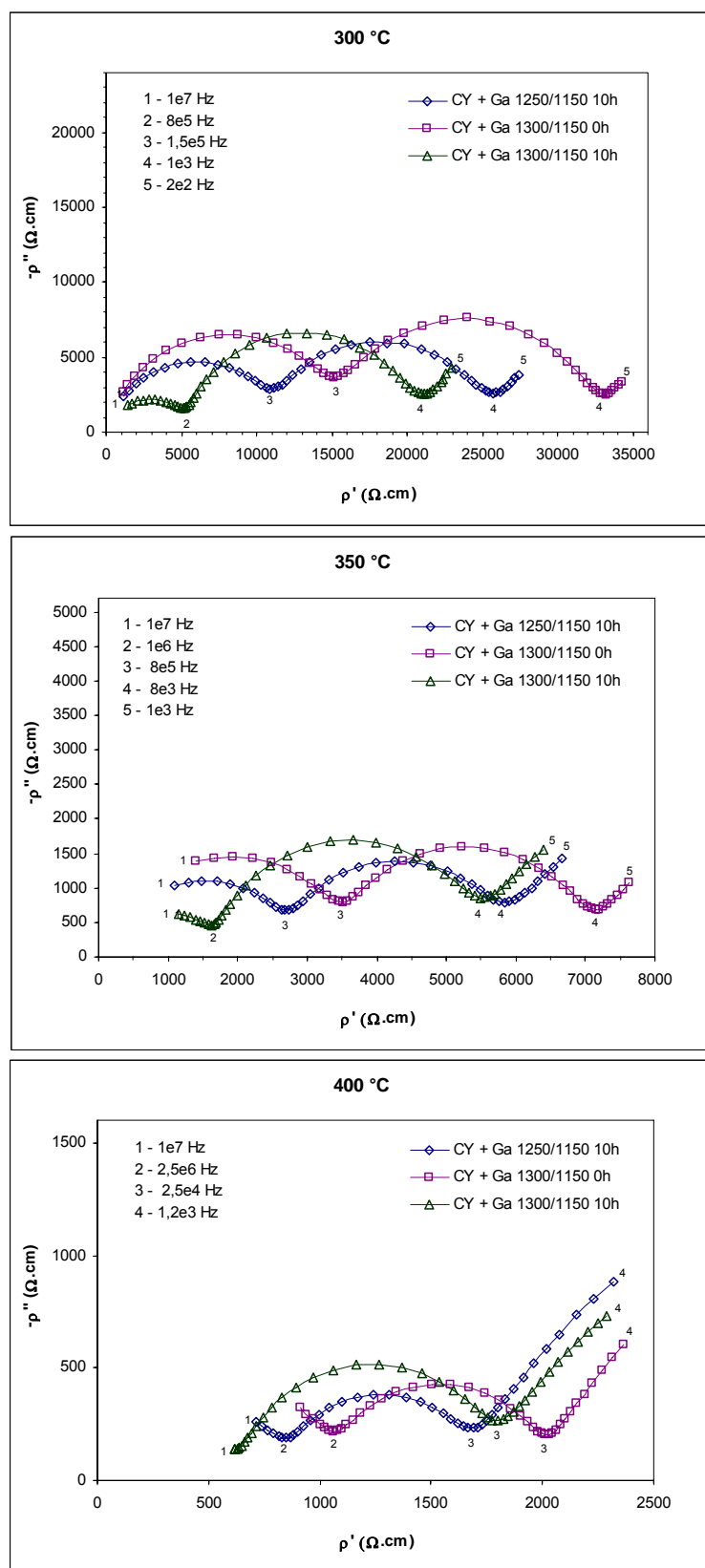


Figura 4.68 Espectros de impedância de CY+Ga obtidos a 300, 350 e 400 °C

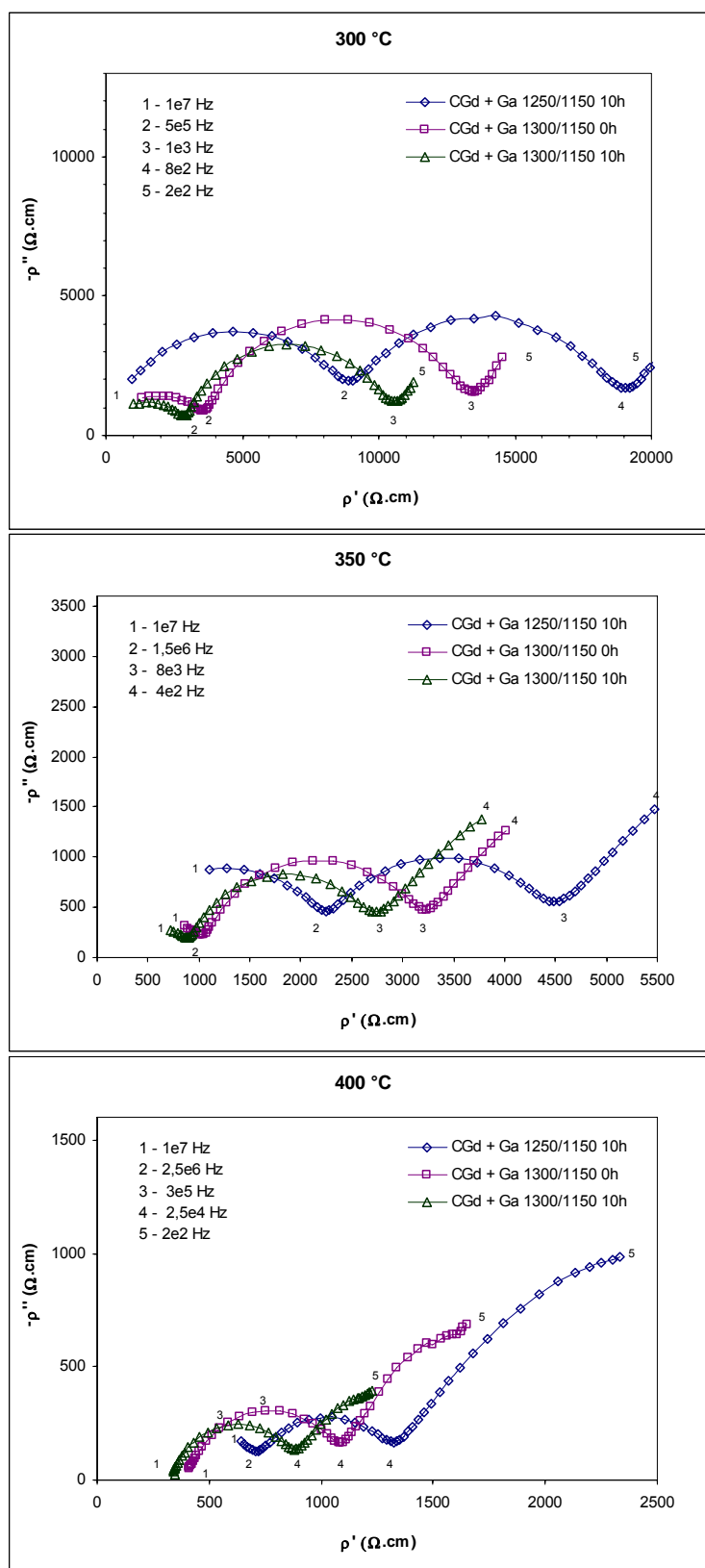


Figura 4.69 Espectros de impedância de CGd+Ga obtidos a 300, 350 e 400 °C

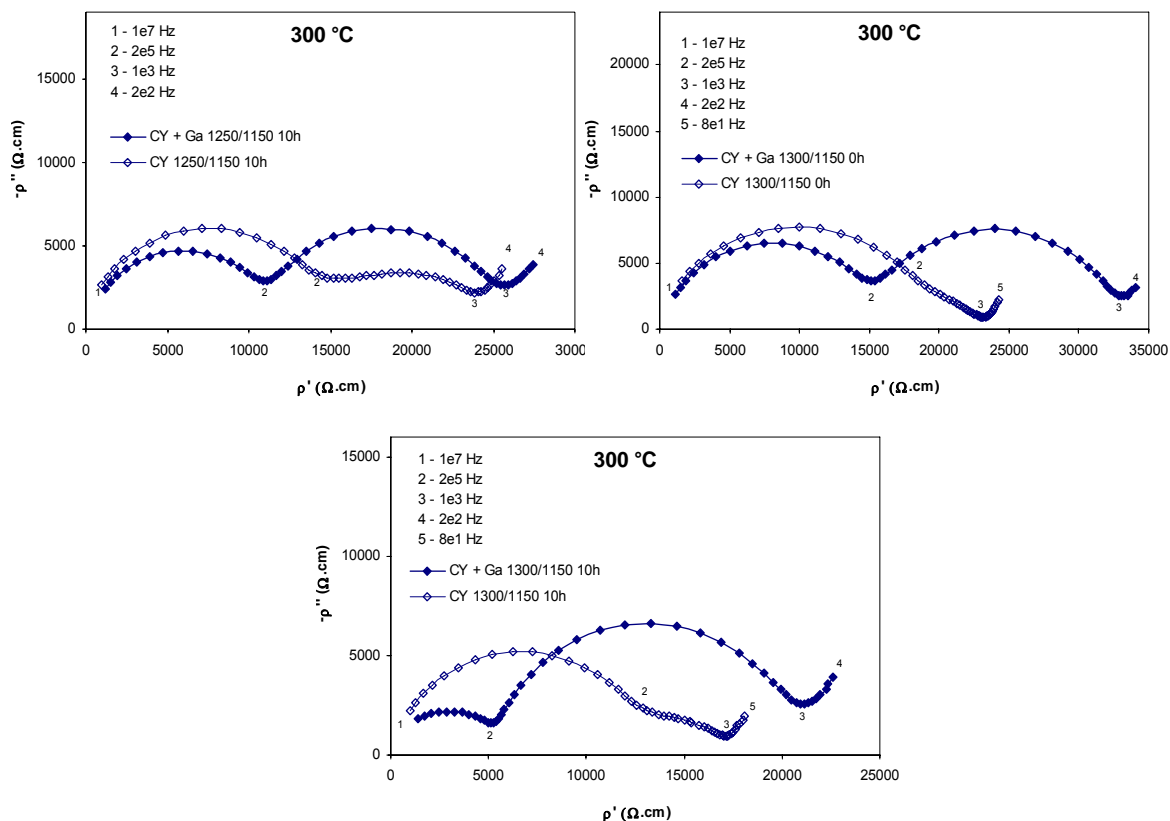


Figura 4.70 Comparação entre os espectros de impedância de CY e CY + Ga obtidos a 300 °C

Uma comparação direta entre os espectros das amostras CY com e sem Ga_2O_3 , mostra que o aditivo melhora a condutividade do grão, em contrapartida prejudica substancialmente a condutividade do contorno de grão, sobretudo com pico de temperatura a 1300 °C e 10 h de patamar a 1150 °C.

Para a condição de sinterização de 1250/1150 10h a amostra contendo Ga tem grão ligeiramente mais condutivo e contorno de grão ligeiramente mais resistivo. A grande diferença está em que a amostra não contendo Ga apresenta um contorno de grão com menor componente imaginária da impedância. A diminuição do parâmetro de rede quando da adição de Ga_2O_3 indica a dissolução do cátion Ga^{+3} na rede da céria. A mudança ocorrida no espectro de impedância, contudo, indica que isto afeta também o contorno de grão do material.

Quando a temperatura de pico de sinterização aumenta para 1300 °C, a diminuição do parâmetro de rede indica uma maior dissolução do Ga^{+3} em relação à condição anterior, pelo que se deduz que o Ga^{+3} restante, que não se dissolveu na CY segregou no contorno de grão, sendo esta segregação a responsável pela mudança observada na polarização do contorno de grão em comparação à amostra sem dopante quando sinterizada a 1250/1150 10h. Embora aumentando a dissolução do Ga na rede, a temperatura de 1300 °C provoca alterações microestruturais no material que prejudicam a condutividade do contorno de grão severamente e o torna menos capacitivo em comparação à composição CY. Se ainda um patamar a 1150 °C é adicionado ao pico de 1300 °C, o parâmetro de rede aumenta e o grão se torna cerca de 2,5 vezes mais condutivo em comparação com as amostras não dopadas enquanto o contorno torna-se 2,5 vezes mais resistivo. Lembrando que Y^{+3} é também um cátion considerado pequeno em comparação ao Ce, a dissolução de Ga na rede pode induzir uma segregação do Y^{+3} para o contorno de grão ou mesmo uma associação entre os cátions e vacâncias pode causar toda uma modificação na microestrutura de ambos, grão e contorno de grão, conforme propõe a teoria de formação de microdomínios, discutida anteriormente, responsáveis pelas mudanças de comportamento observadas quando se comparam amostras dopadas e não dopadas. Essa possível substituição parcial do Y^{+3} pelo Ga^{+3} seria facilitada pelo tempo de patamar a 1150 °C e justificaria o aumento do parâmetro de rede em relação à sinterização com apenas um pico a 1300 °C (de 5,385 para 5,400 Å).

Fenômenos semelhantes podem ocorrer para o sistema CGd + Ga, mas com algumas diferenças. No caso da sinterização a 1300 °C sem patamar, a maior dissolução do Ga na rede, suposta pela redução do parâmetro de rede, teve um efeito positivo na condutividade do grão, mas deletério à condutividade do contorno de grão, resultando numa resistência total quase 2 vezes maior que à da amostra sem Ga. A principal diferença entre o efeito da adição de Ga na CY e na CGd ocorre na sinterização a 1300/1150 10h. Este programa de sinterização causa uma grande melhoria na condutividade de CGd + Ga, de modo que a resistência total da amostra é quase metade da amostra

sinterizada a 1250/1150 10h e se aproxima da resistência total da amostra equivalente sem Ga. Entre essas duas, a principal diferença está na razão $R_{CG}/(R_G + R_{CG})$.

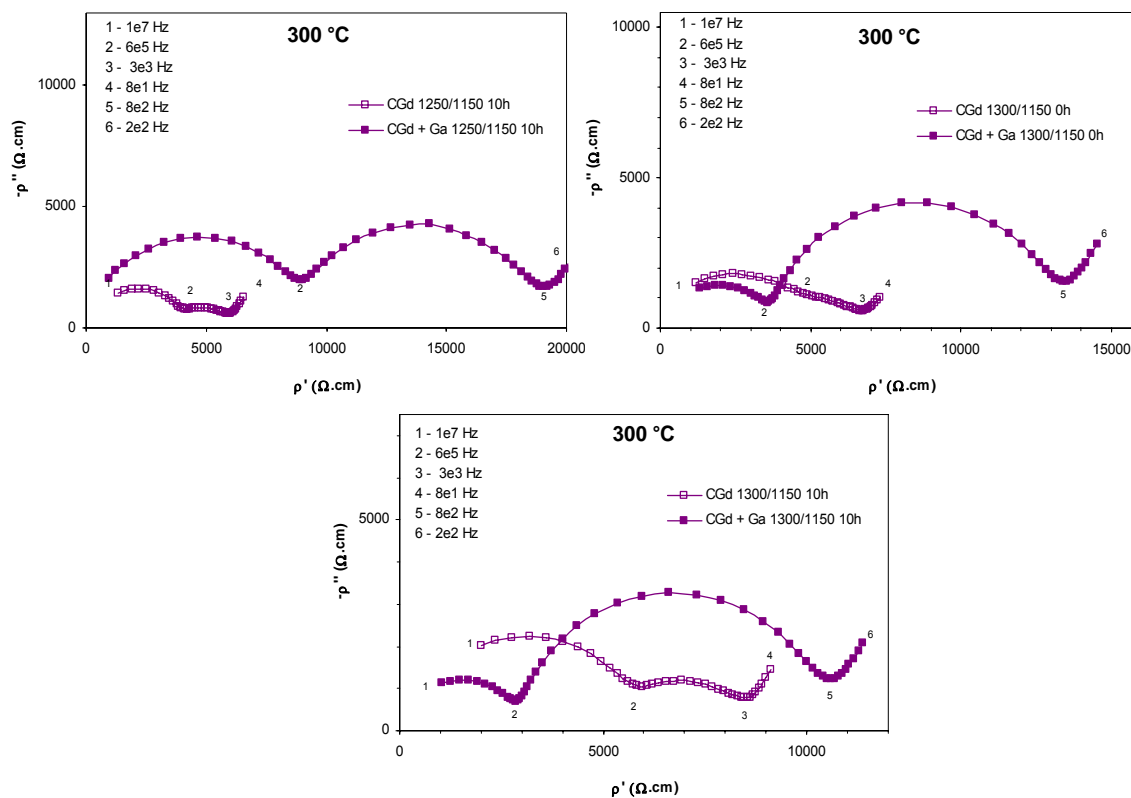


Figura 4.71 Comparação entre os espectros de impedância de CGd e CGd + Ga obtidos a 300 °C

A Figura 4.72 mostra os gráficos de Arrhenius para a condutividade do grão, contorno de grão e total de amostras das composições CY+Ga e CGd+Ga sinterizadas nas diferentes condições.

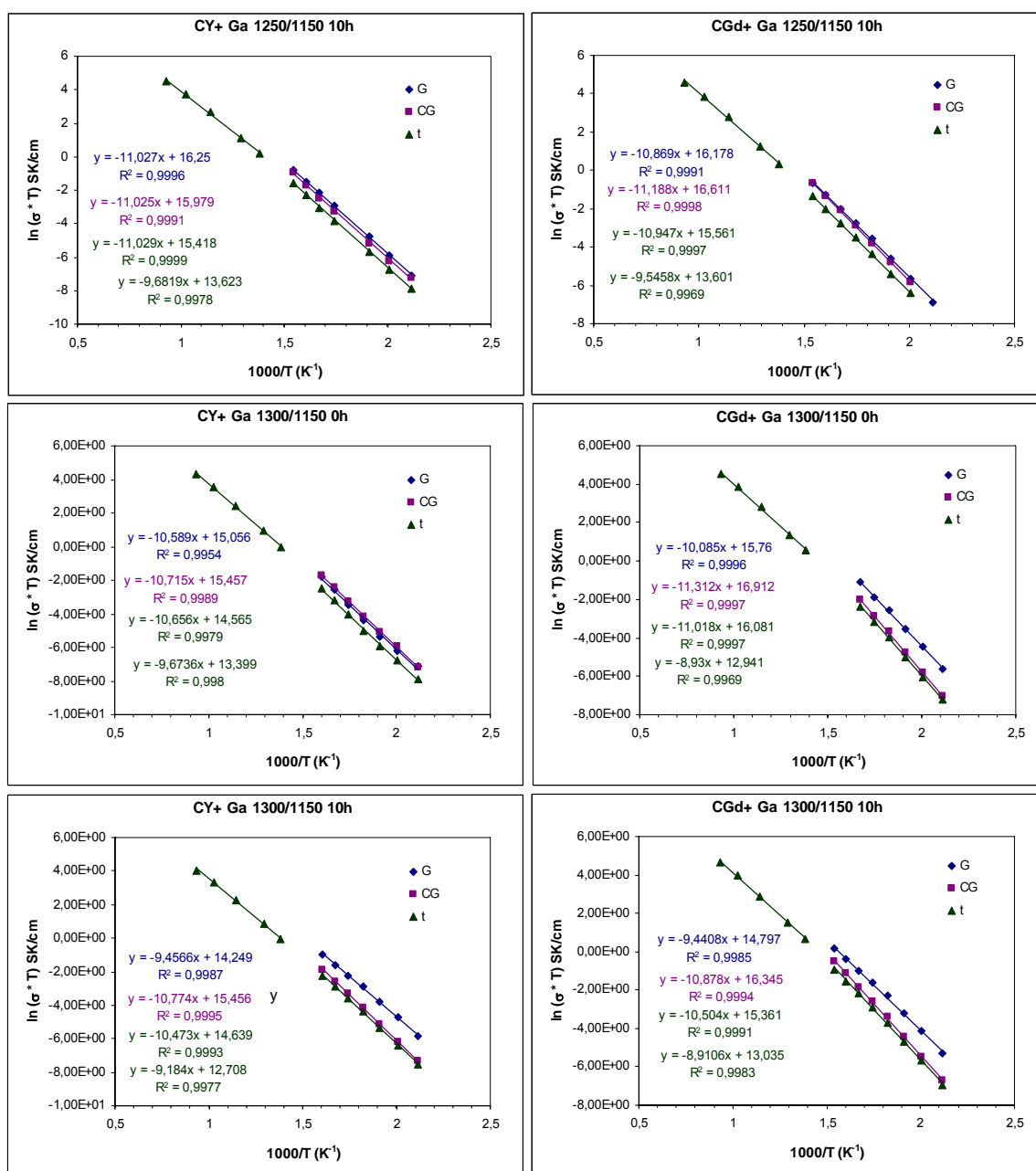


Figura 4.72 Gráficos de Arrhenius da condutividade das composições CY+Ga e CGd+Ga

A partir das equações mostradas no gráfico foram calculadas as energias de ativação, mostradas na Tabela 4.28. O comportamento da energia de ativação reflete as diferenças microestruturais que ocorrem quando da adição de Ga na condutividade elétrica. A diferença entre os raios catiônicos de Y^{+3} e

Gd^{+3} causa diferenças no desenvolvimento da microestrutura e por isso os sistemas têm comportamentos distintos.

Tabela 4.28 Energia de ativação de condutividade de CY + Ga e CGd + Ga

Amostra	E_{aG} (eV)	E_{aCG} (eV)	E_{at} (eV)	
			< 400 °C	> 400 °C
CY+Ga 1250/1150 10h	0,95	0,95	0,95	0,84
CY+Ga 1300/1150 0h	0,82	0,93	0,90	0,79
CY+Ga 1300/1150 10h	0,91	0,93	0,92	0,84
CGd+Ga 1250/1150 10h	0,94	0,97	0,95	0,82
CGd+Ga 1300/1150 0h	0,82	0,94	0,91	0,77
CGd+Ga 1300/1150 10h	0,87	0,98	0,95	0,77

Portanto, a adição de Ga_2O_3 aos sistemas CY e CGd, ao contrário do esperado, teve discreto efeito, quando teve, na densificação das amostras em relação aos sistemas não aditivados. A difratometria de raios X revelou uma diminuição do parâmetro de rede das amostras às quais o Ga_2O_3 foi adicionado e isto se deveu à dissolução do pequeno cátion Ga^{+3} na rede da céria. Em algumas condições de sinterização foram detectados picos de fase secundária nos difratogramas de raios X e nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de modo semelhante ao ocorrido com as composições CY e CGd. A caracterização microestrutural ainda permitiu a medida de tamanho de grão e observou-se grande semelhança de valor para todas as amostras sinterizadas com adição de Ga_2O_3 e apenas uma pequena diferença entre o tamanho de grão destas e das respectivas amostras não aditivadas. A caracterização elétrica mostrou que a adição de gália tem efeitos deletérios à condutividade, principalmente da composição CGd. O efeito se faz notar, sobretudo, no aumento da condutividade do grão e na drástica redução da condutividade de contorno de grão e é fortemente sensível à temperatura de pico e ao tempo de patamar de sinterização.

A literatura aponta o uso de diversos dopantes usados como aditivos de sinterização para céria dopada. Ga_2O_3 foi usado em céria dopada, porém em

pós tradicionais por Lee et al [24] e na sinterização de céria dopada com samário por Yoshida et al [77]. Em ambas as situações, o aditivo mostrou-se bastante efetivo em melhorar a densificação, mas, no aspecto de caracterização elétrica de sistemas nos quais se empregou a co-dopagem a literatura é pobre em apresentar o efeito do aditivo nas propriedades elétricas destes materiais, o que motivou o presente estudo.

4.7 Nanocompósitos

Diante das limitações enfrentadas no sentido de otimizar a condutividade elétrica das soluções sólidas de céria, surge como alternativa a formação de compósitos céria dopada – carbonato. Estes novos materiais apresentam condutividade extraordinariamente alta em temperaturas intermediárias, 500–700 °C, em comparação à céria dopada. Apesar do imenso potencial, pouco se sabe a respeito dos mecanismos envolvidos na condutividade elétrica destes materiais.

4.7.1 Caracterização Estrutural

Esta etapa envolve a caracterização estrutural de amostras de um compósito $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ – carbonato. Foram estudados compósitos com diferentes composições, variando-se a composição e o teor da fase carbonato.

A Figura 4.73 mostra os difratogramas de raios X dos diferentes compósitos estudados.

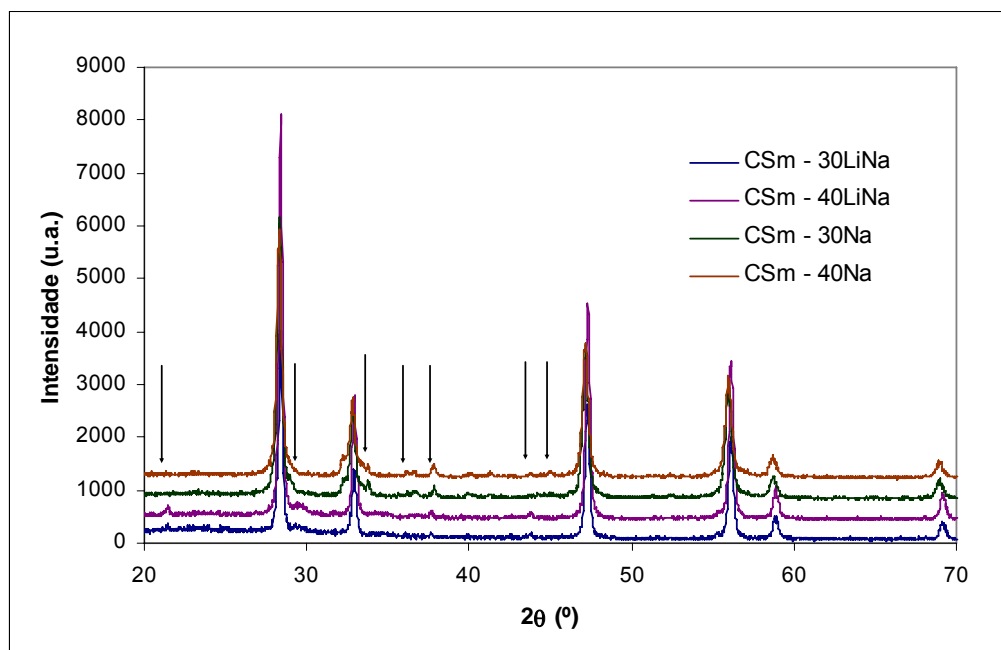


Figura 4.73 Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos

Além dos picos dominantes da estrutura fluorita da $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ (CSm), aparecem alguns picos de menor intensidade, indicados pelas setas, que correspondem à mistura de carbonatos, cujo difratograma está apresentado na Figura 4.74.

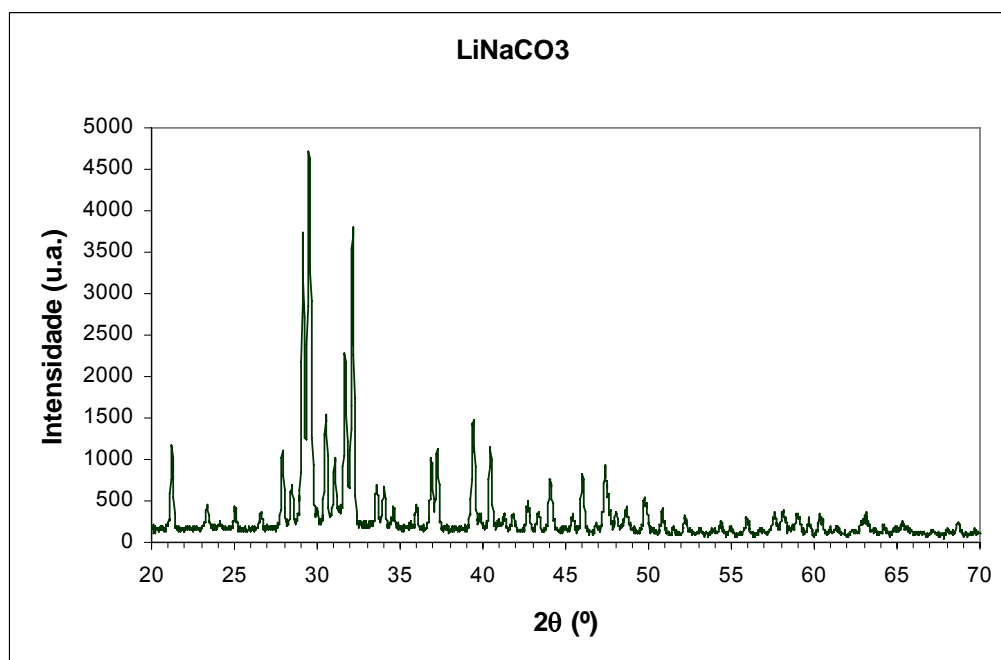


Figura 4.74 Difratomograma de raios X da mistura de carbonatos

Esta baixa intensidade das fases do carbonato nos difratogramas dos compósitos não se deve ao baixo teor do mesmo no compósito, já que em todas as amostras este é maior ou igual a 30%. Isto se deve à sua baixa cristalinidade, que já era esperada pela formação de uma fase amorfa quando da fusão dos carbonatos na preparação do compósito (a mistura é termicamente tratada a 680 °C, acima do ponto de fusão e do eutético da mistura de carbonatos) e posterior recristalização quando do resfriamento.

Quanto à fase CSm, não se observam alterações no posicionamento dos picos comparando-se com a estrutura fluorita da CSm pura, o que indica não haver formação de solução sólida entre CSm e os carbonatos, bem como não haver segregação dos cátions da fase oxida (Ce e/ou Sm) para a segunda fase.

É relevante ressaltar, porém, que estes resultados advêm de pouco tempo de contato entre as fases, apenas alguns meses, e que ainda não foram realizados estudos de longo tempo (envelhecimento) do material para avaliar esta estabilidade.

4.7.2 Caracterização Microestrutural

A literatura dispõe de pouca informação sobre as características microestruturais destes compósitos céria dopada – carbonato. Entretanto, o conhecimento da forma como as fases estão distribuídas e como elas se dispõem na microestrutura do material é fundamental para a compreensão do seu comportamento.

O tratamento dado às amostras no presente trabalho é, ao que tudo indica, inédito para esta classe de materiais. As amostras foram lixadas e polidas e posteriormente a superfície foi atacada com HCl para revelação dos detalhes microestruturais. O ataque foi interrompido com álcool etílico. As micrografias estão apresentadas nas Figura 4.75 a Figura 4.78.

A fase carbonato nas amostras CSm–30Na e CSm–40Na tem alta reatividade com a atmosfera ambiente (vapor de água) e os produtos de reação aparecem como agulhas na superfície das amostras, prejudicando a visualização da sua microestrutura.

Ao ataque com HCl, a fase carbonato reage, enquanto a fase cerâmica permanece inalterada. Deste modo, vêem-se nas imagens de superfície atacada cristais de sal resultante da reação HCl + carbonato e “ilhas” isoladas da fase CSm.

As micrografias revelam uma microestrutura complexa, com mistura íntima entre as fases. Com determinados aumentos é possível identificar ilhas percoladas de ambas as fases, com dimensões de poucos μm . A microestrutura pode ser interpretada como um esqueleto cerâmico da fase CSm, com grãos de dimensões nanométricas e, apesar da baixa temperatura de sinterização empregada, percebe-se um estágio inicial de sinterização, com grãos arredondados e formação de pescoço.

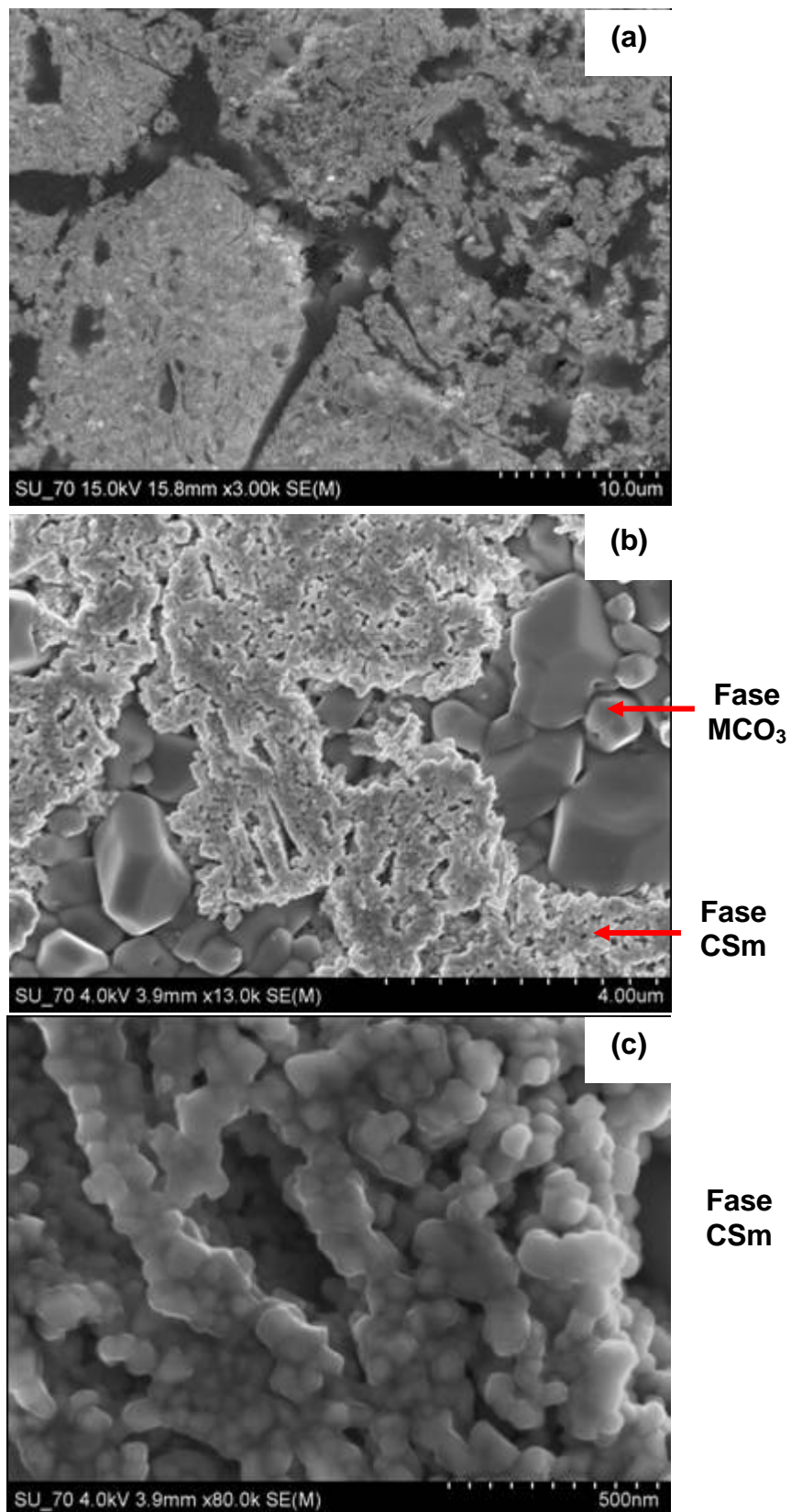


Figura 4.75 Microestrutura de CSm – 30LiNa (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada

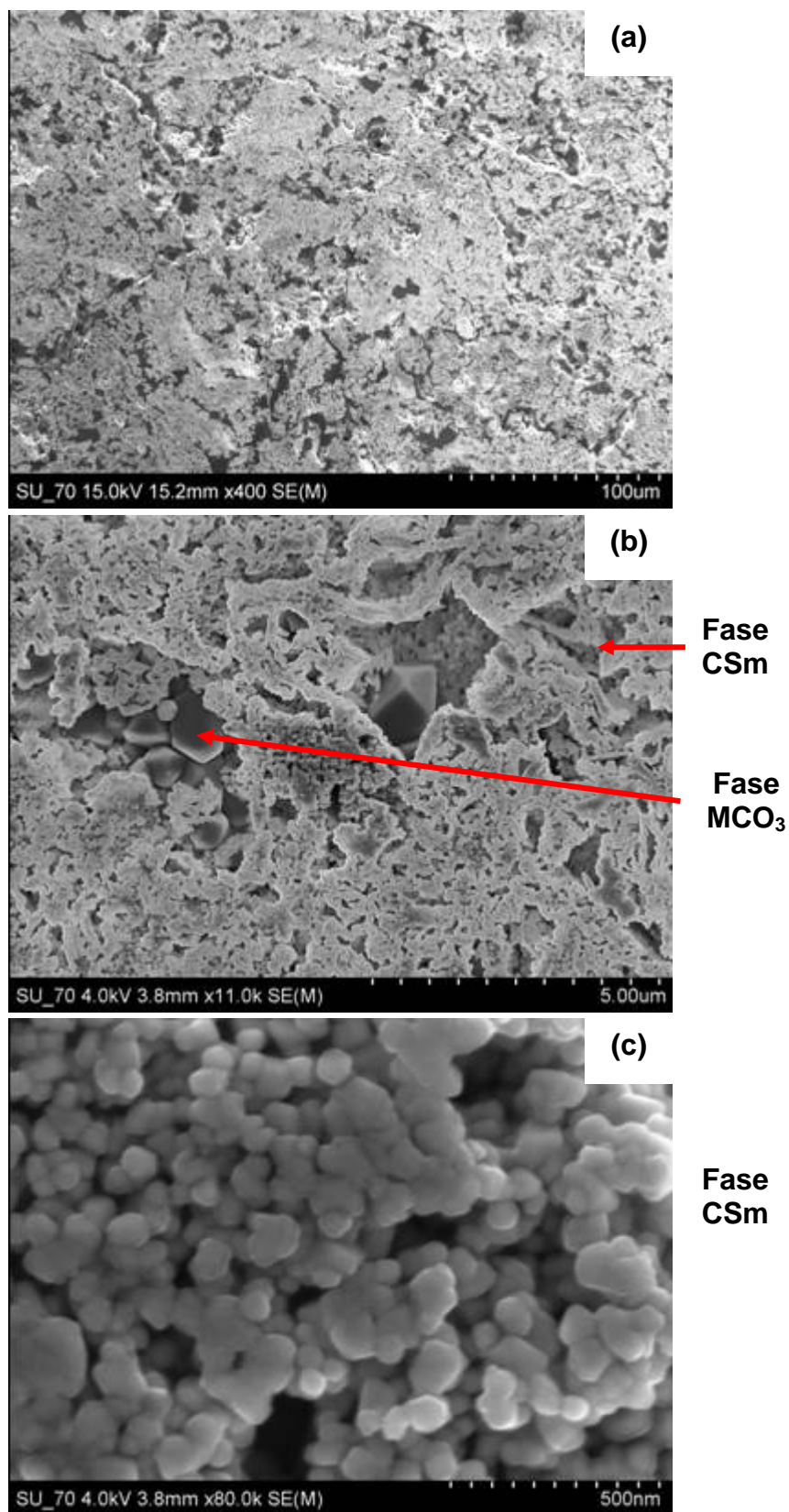


Figura 4.76 Microestrutura de CSm – 40LiNa (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada

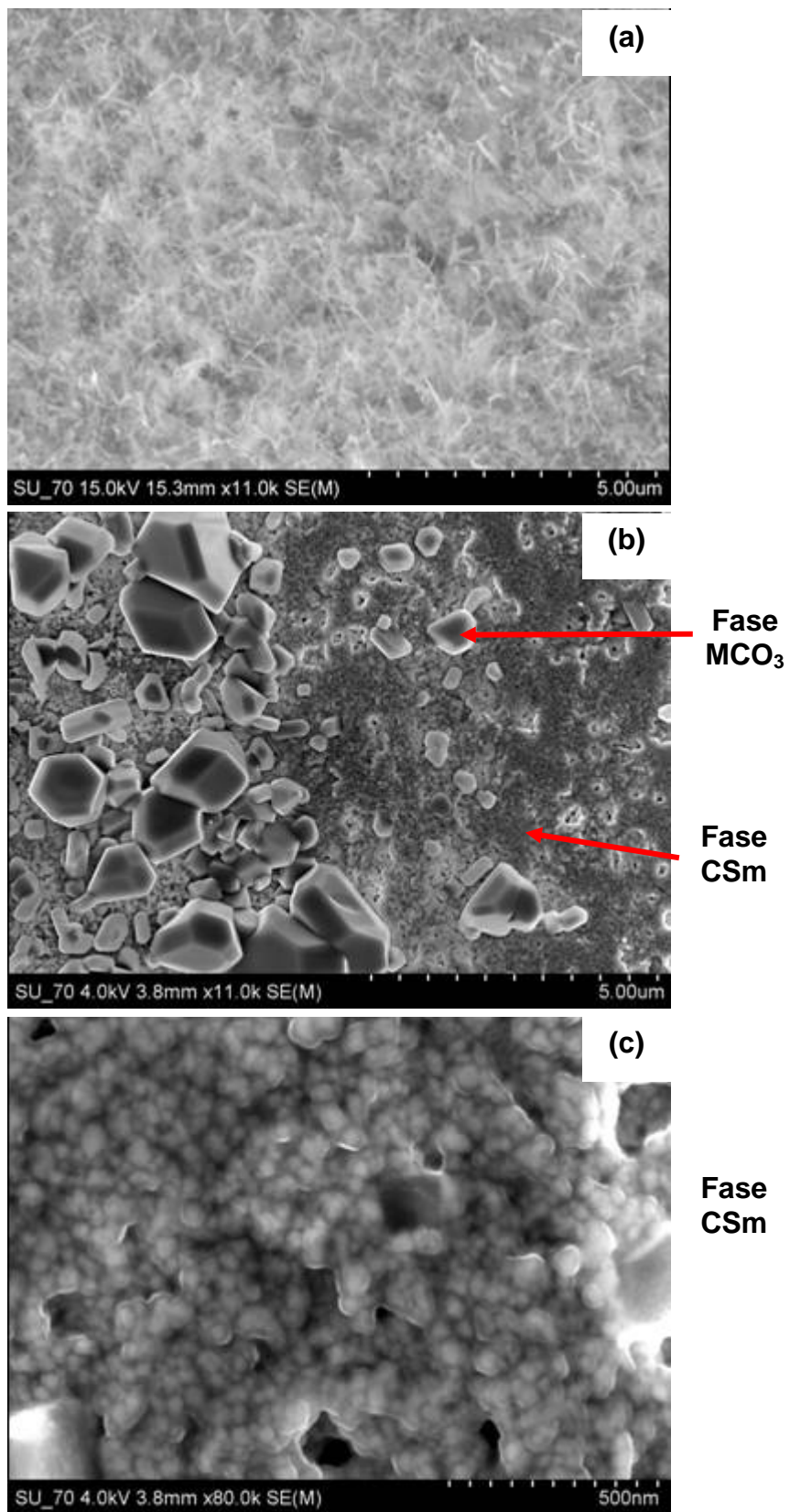


Figura 4.77 Microestrutura de CSm – 30Na (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada

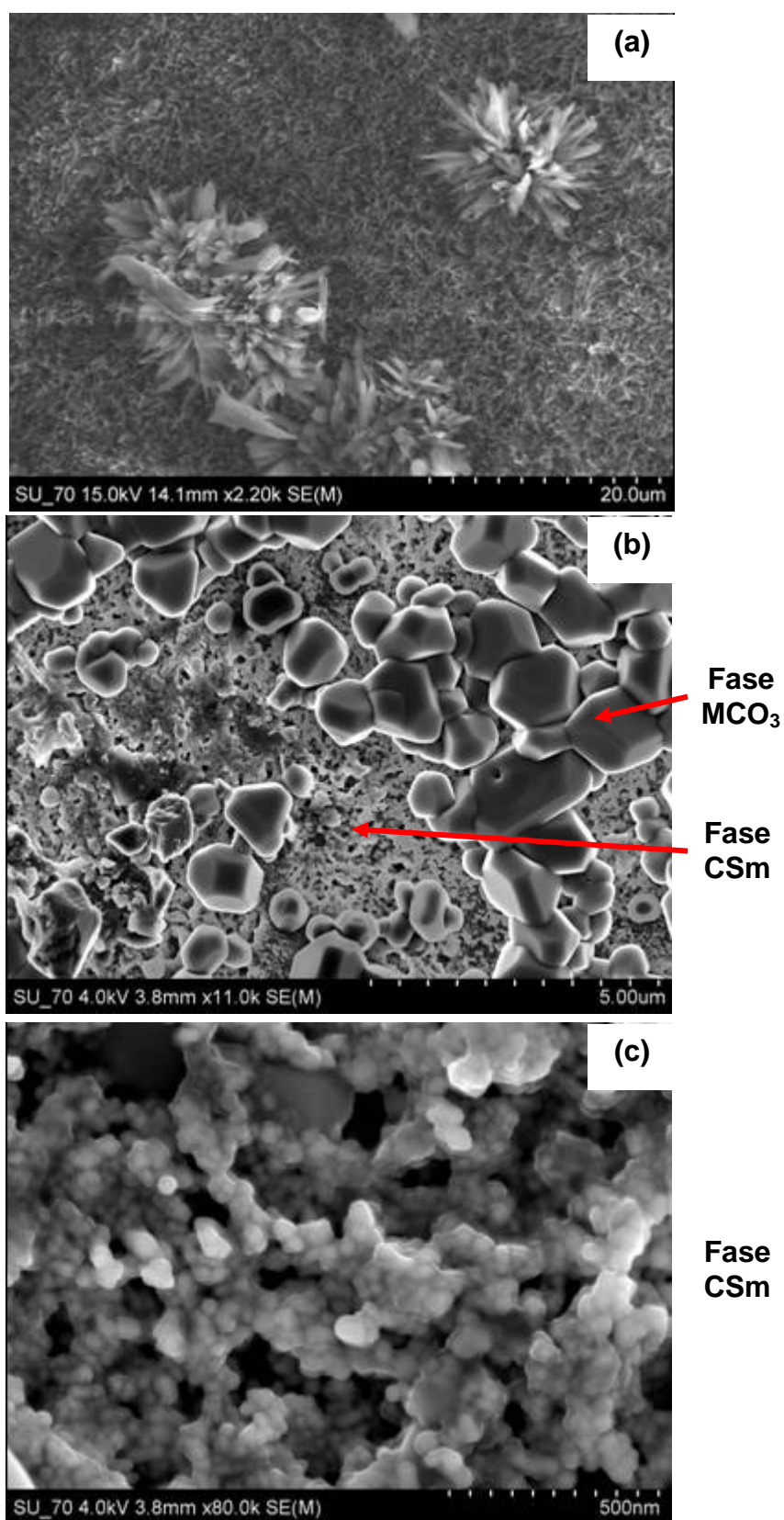


Figura 4.78 Microestrutura de CSm – 40Na (a) superfície polida; (b), (c) superfície polida e quimicamente atacada

Mapas de EDX mostram a distribuição das fases numa amostra tomada como exemplo, CSm–30LiNa (Figura 4.79). Li não pode ser detectado por esta técnica, portanto, a fase de carbonatos está plenamente representada por Na e a fase cerâmica por Ce.

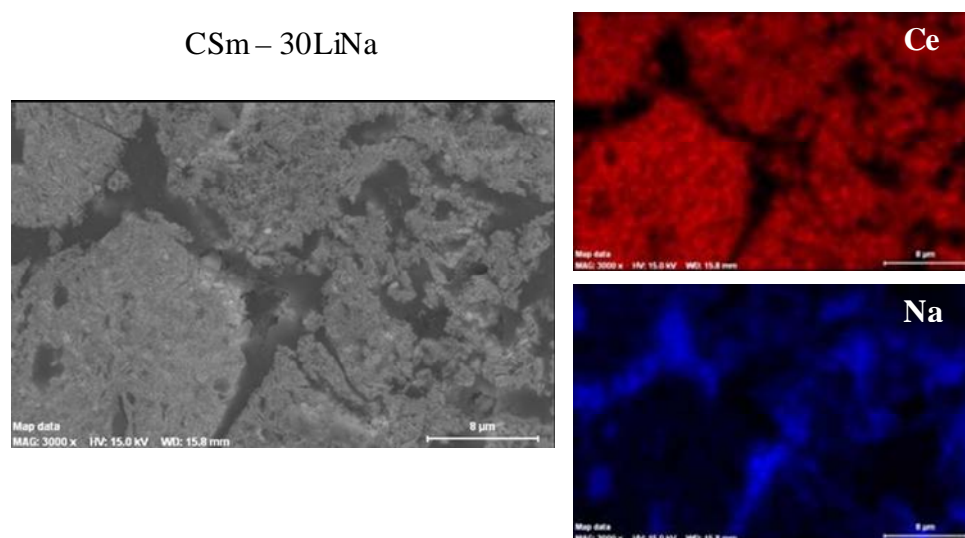


Figura 4.79 Mapeamento por EDX de CSm – 30LiNa

A presença de Li na fase carbonato parece ter um efeito significativo na microestrutura, contribuindo para um aumento no tamanho de grão da fase cristalina, CSm, como se pode perceber claramente por uma comparação entre as Figura 4.75 (c), Figura 4.76 (c), Figura 4.77 (c) e Figura 4.78 (c), embora o tamanho de grão não tenha sido quantificado pela óbvia dificuldade. Enquanto o ponto de fusão do $\text{Na}_2(\text{CO})_3$ é $851\text{ }^\circ\text{C}$, a composição mista (Li, Na) apresenta um eutético a $500\text{ }^\circ\text{C}$ [106] e, ainda, segundo aponta Bodén et al [91], este sistema está sujeito a uma fusão parcial cerca de $20\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo do ponto de fusão real do material, ou seja, ainda antes de $500\text{ }^\circ\text{C}$ já começaria a fusão da fase carbonato. Essa formação de fase líquida seria importante, então, na sinterização da fase CSm, justificando o maior tamanho de grão observado para as amostras contendo Li.

Esta diferença de tamanho de grãos entre as amostras com e sem Li também pode ser percebida pelo alargamento dos picos nos difratogramas de raios X, que é maior para as amostras CSm–Na.

O ataque químico permitiu ainda visualizar que, de fato, a microestrutura destes compósitos está de acordo com o modelo apresentado por Zhu [80], mostrado na Figura 2.11.

4.7.3 Caracterização Elétrica

A caracterização foi feita por espectroscopia de impedância, conforme descrito na seção 3.7. A figura 4.80 apresenta os espectros de impedância das composições CSm–30LiNa, CSm–30Na, CSm–40LiNa e CSm–40Na em diferentes temperaturas de medida. A partir dos espectros é possível perceber que não há um comportamento regular da resistência em função da composição, seja para o teor de carbonato, seja para a composição desta fase.

Quanto ao teor de carbonato, para as amostras com carbonato misto percebe-se que a amostra com menor teor (CSm–30LiNa) começa mais resistiva, mas a partir de 450 °C as duas amostras tornam-se comparáveis. As amostras contendo apenas carbonato de sódio mantêm o comportamento ao longo de toda a faixa de temperatura estudada.

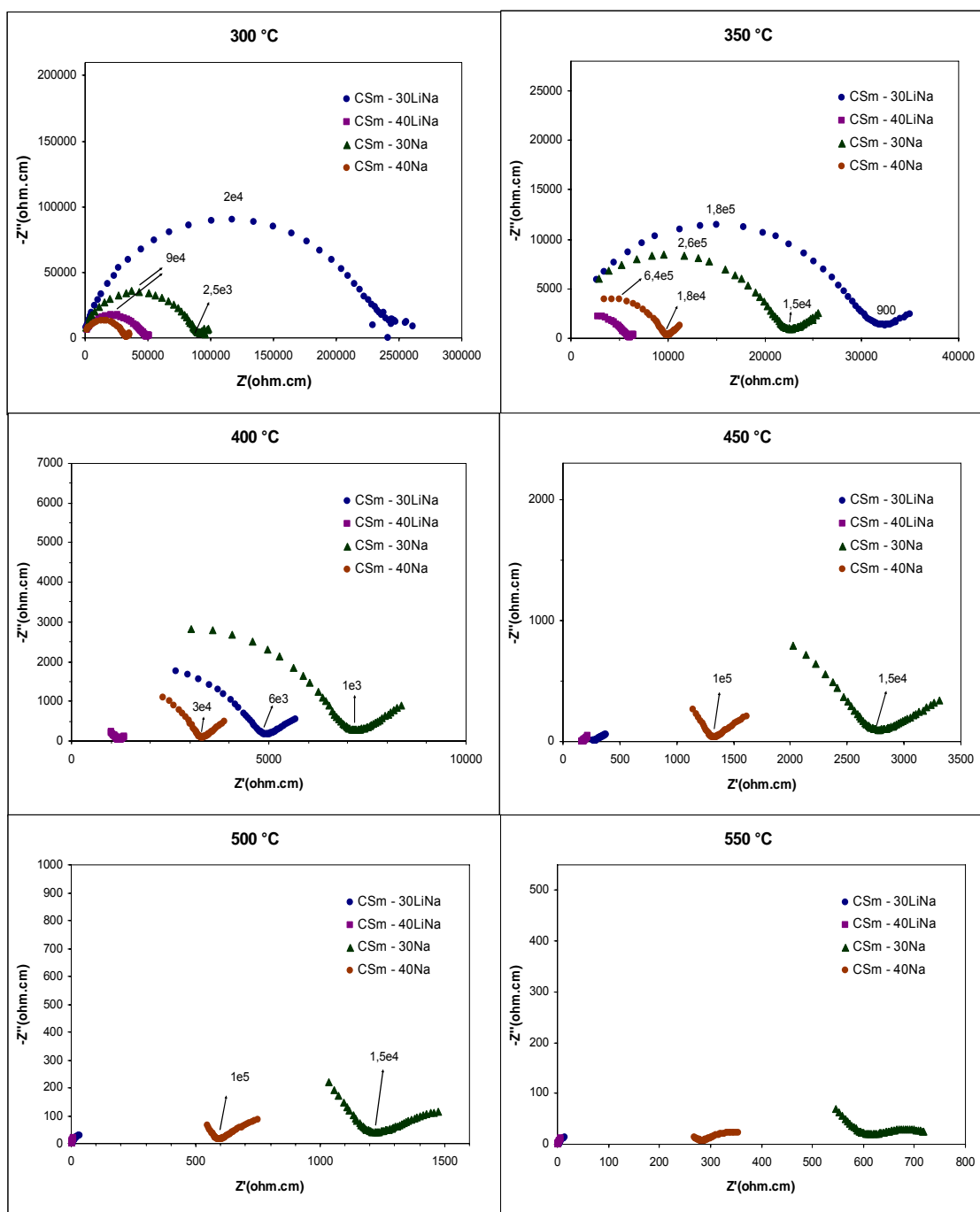


Figura 4.80 Espectros de Impedância dos compósitos em diferentes temperaturas de medida

Comparando amostras com mesmo teor e variando a composição da fase carbonato, observa-se que, com teor de 30%, a amostra de carbonato misto (CSm-30LiNa) começa mais resistiva, mas a 400 °C ela se torna menos

resistiva que a de carbonato simples (CSm–30Na) e, a 450 °C a diferença aumenta substancialmente entre as duas. Para um teor de 40%, já a 350 °C a amostra com carbonato misto se torna menos resisitva e a 400 °C essa diferença cresce notavelmente.

A partir de 400 °C as amostras com carbonato misto são muito mais condutivas que as respectivas contendo carbonato simples. Além disso, enquanto as amostras com carbonato misto têm comportamento semelhante, as amostras CSm–Na mantêm uma distância entre si, sendo a amostra CSm–30Na a mais resistiva de todas. Em baixas temperaturas, os espectros têm o aspecto de um semicírculo deprimido na região de freqüências mais altas e o arco de eletrodo em freqüências mais baixas. Essa depressão indica a presença de diferentes processos com freqüências de relaxação semelhantes.

Ao contrário do que se poderia esperar pela predominância da fase CSm, o espectro não se assemelha ao desta fase, com dois semicírculos associados ao grão e ao contorno de grão. Confirmado pelo DRX, a fase carbonato é amorfa e, conforme mostrado no item anterior, aparece como ilhas e, nestes domínios, trata-se de uma fase contínua de modo que não tendo interfaces internas, apresenta um espectro de impedância simplificado em relação ao da céria. A forma como os espectros se apresentam indicam uma forte contribuição desta fase carbonato na condutividade. E, mesmo levando em conta a interface entre as fases, o transporte iônico não é predominantemente ao longo da fase céria, dado que, neste caso, mais uma vez seria esperado o arco referente ao contorno de grão. Também é notável a diferença entre as freqüências observadas nestes espectros e os de céria dopada.

Os mecanismos associados a diferentes freqüências de relaxação podem ser devido a diferentes espécies iônicas e diferentes mecanismos envolvidos no transporte de cargas ou mesmo a diferentes tipos de ligação e ambientes relacionados à interface entre as duas fases.

Por não se conhecer exatamente a natureza da condutividade de tais compósitos, os espectros não foram ajustados a nenhum circuito equivalente. A condutividade total foi determinada pelo início do arco do eletrodo. A Figura 4.81 apresenta os gráficos de Arrhenius das diferentes composições. Foi

apresentada também a curva de CGd 1400/1150 0h para comparação. Os valores ao lado das curvas indicam o fator de linearidade (R^2) e o coeficiente angular.

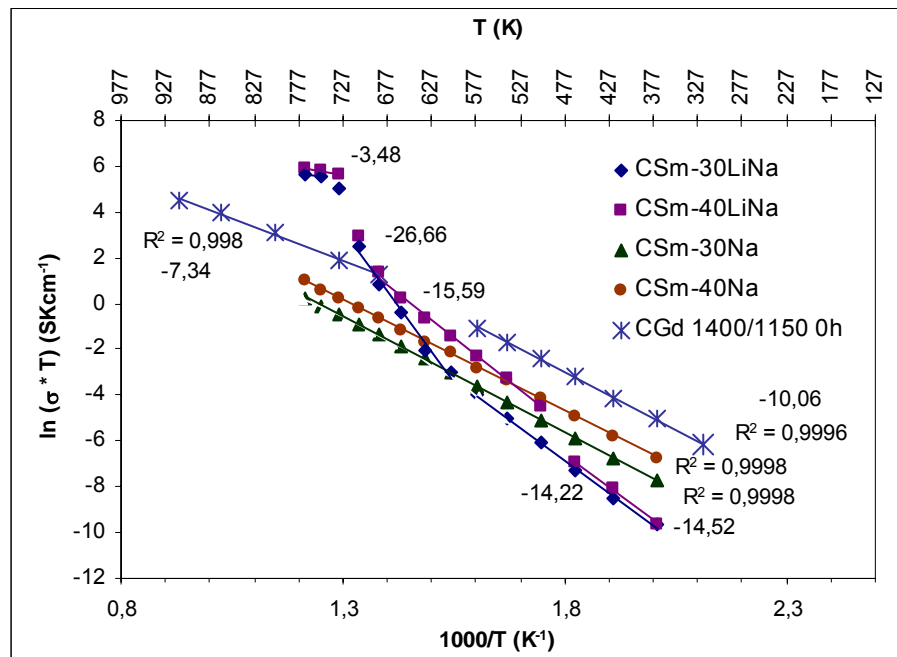


Figura 4.81 Gráfico de Arrhenius da condutividade total dos compósitos comparado com a amostra CGd 1400/1150 0h

Para Csm-30Na e Csm-40Na é possível determinar a energia de ativação a partir da curva de Arrhenius, mostradas na Tabela 4.29 onde também são apresentados os valores para CGd 1400/1150 0h. Ao contrário do que ocorre com CGd 1400/1150 0h, Csm-30Na e Csm-40Na apresentam um único comportamento em toda a faixa de temperatura estudada, apresentando um valor único de energia de ativação que é próximo ao da CGd 1400/1150 0h nas medidas em temperatura inferior a 400 °C. A condutividade de Csm-30Na e Csm-40Na é inferior à de CGd 1400/1150 0h.

Tabela 4.29 Energia de ativação de condutividade dos compósitos

Amostra	Energia de ativação (eV)
C _{Sm} -30Na	0,88
C _{Sm} -40Na	0,83
CGd 1400/1150 0h	0,87 (T < 400 °C)
	0,63 (T > 450 °C)

As composições com carbonato misto apresentam distintas inclinações em três faixas de temperatura. Nas temperaturas mais baixas, C_{Sm}-30LiNa e C_{Sm}-40LiNa têm condutividade e energia de ativação muito semelhantes. C_{Sm}-30LiNa prossegue com o mesmo comportamento até 350 °C e C_{Sm}-40LiNa aumenta ligeiramente sua energia de ativação de 300 até 450 °C. De 375 a 475 °C a energia de ativação de C_{Sm}-30LiNa aumenta abruptamente. Nesta região intermediária as condutividades de C_{Sm}-30LiNa e C_{Sm}-40LiNa têm os valores mais distintos entre si e em 450 °C tornam a se aproximar. Nesta temperatura inicia-se uma região de transição, que vai até cerca de 500 °C, quando a condutividade de ambas as composições não segue a relação de Arrhenius e torna-se significativamente maior que a de CGD 1400/1150 0h, que até então era superior. A partir de 500 °C a condutividade dos compósitos é extraordinariamente alta e a inclinação indica baixíssima energia de ativação (aproximadamente 0,2 eV para C_{Sm}-30LiNa e 0,3 eV para C_{Sm}-40LiNa).

Estes resultados estão em estreita concordância com os apresentados na literatura [84, 87, 94] conforme foi mostrado nas Figura 2.8 e Figura 2.9. Para as amostras contendo carbonato misto é clara a transição superiônica em temperaturas em torno de 500 °C. Enquanto isso, as amostras com carbonatos simples mantêm uma boa correlação linear em toda a faixa de temperatura analisada. Este comportamento indica a participação mais intensa da fase oxida nas temperaturas mais baixas enquanto 0,21 eV é um valor típico para carbonatos alcalinos fundidos [84 - 86].

Assim, vê-se que a dependência da condutividade com a temperatura revela uma forte correlação com o papel dos íons da fase carbonato como portadores de carga.

4.7.4 Estudo do efeito de interface

Numa tentativa de compreender melhor o(s) mecanismo(s) envolvido(s) na condutividade destes compósitos, foram feitas em amostras medidas em duas configurações diferentes de camadas superpostas dos componentes individuais de um possível compósito ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$, 10CGd – (62% mol Li_2CO_3 – 38% mol Na_2CO_3 , aqui chamado de 10CGd – LiNa). As configurações denominadas “axial” e “lateral” estão mostradas na Figura 3.4.

Para facilitar a chamada das amostras, às amostras e aos conjuntos preparados com carbonato submetido a resfriamento lento, será atribuída a sigla “nq” (referente a não “quenched”) e às amostras e conjuntos preparados com carbonatos submetidos a resfriamento lento, a letra “q” (referente a “quenched”).

Da Figura 4.82 até a Figura 4.84 estão apresentados os espectros de impedância dos carbonatos e dos conjuntos medidos axialmente e lateralmente. Não são apresentados os espectros da 10CGd, uma vez que estes são bem conhecidos.

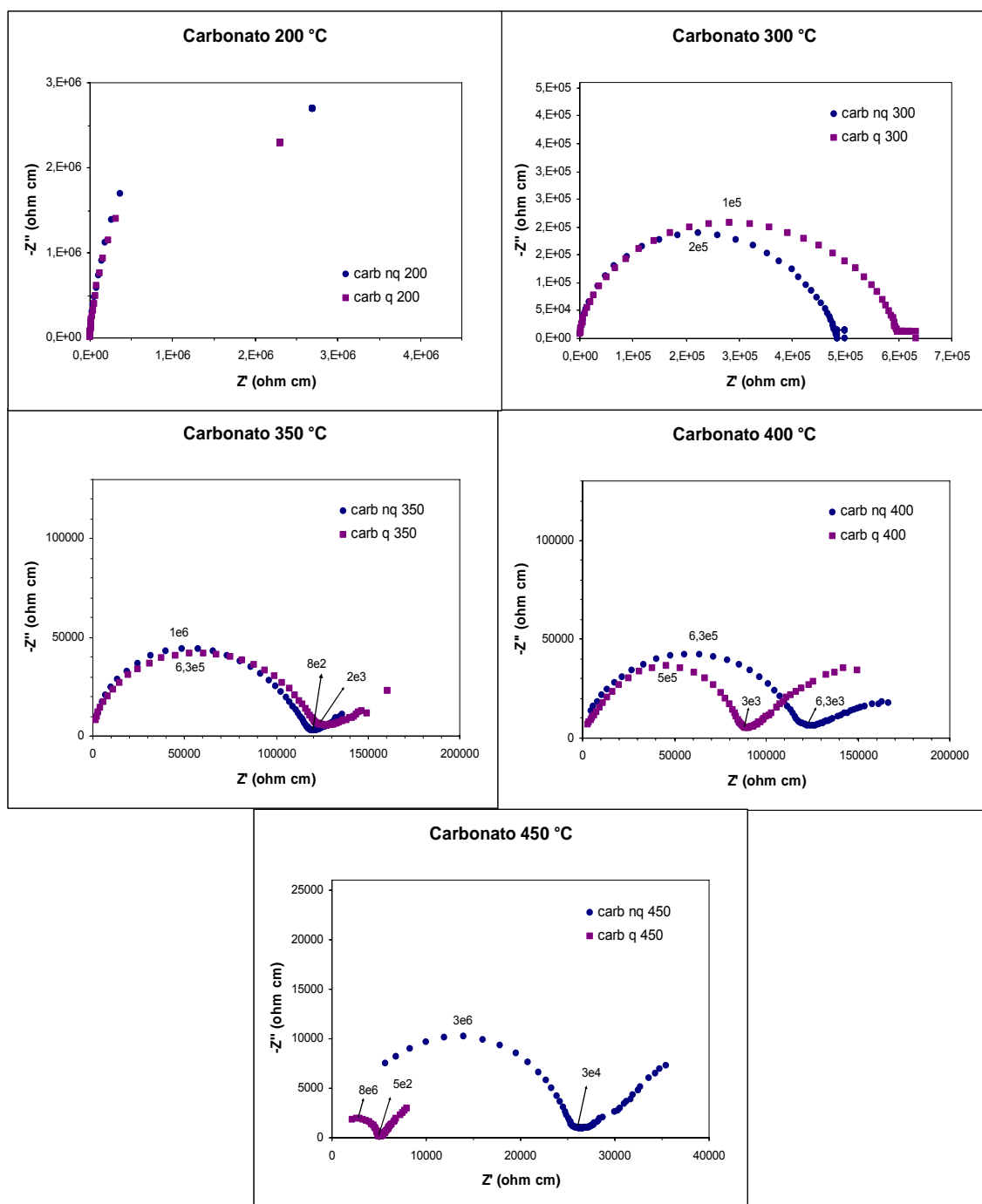


Figura 4.82 Espectros de impedância das pastilhas de carbonato resfriado lentamente (não “quenched”, nq) e resfriado rapidamente (“quenched”, q)

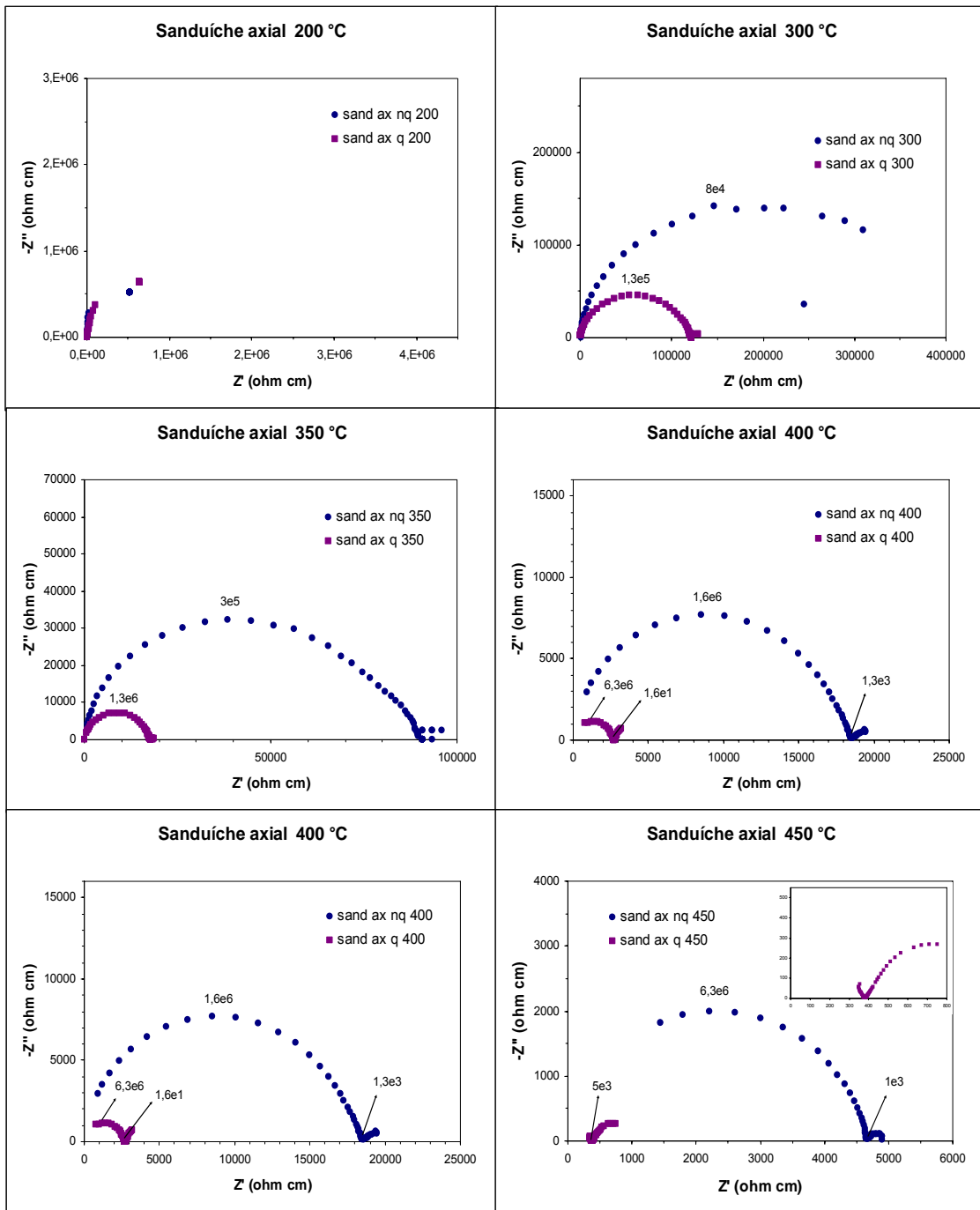


Figura 4.83 Espectros de impedância dos conjuntos (“sanduíches”) medidos axialmente (sand ax nq: conjunto montado com carbonato resfriado lentamente (“não quenched”); sand ax q: conjunto montado com carbonato resfriado rapidamente (“quenched”))

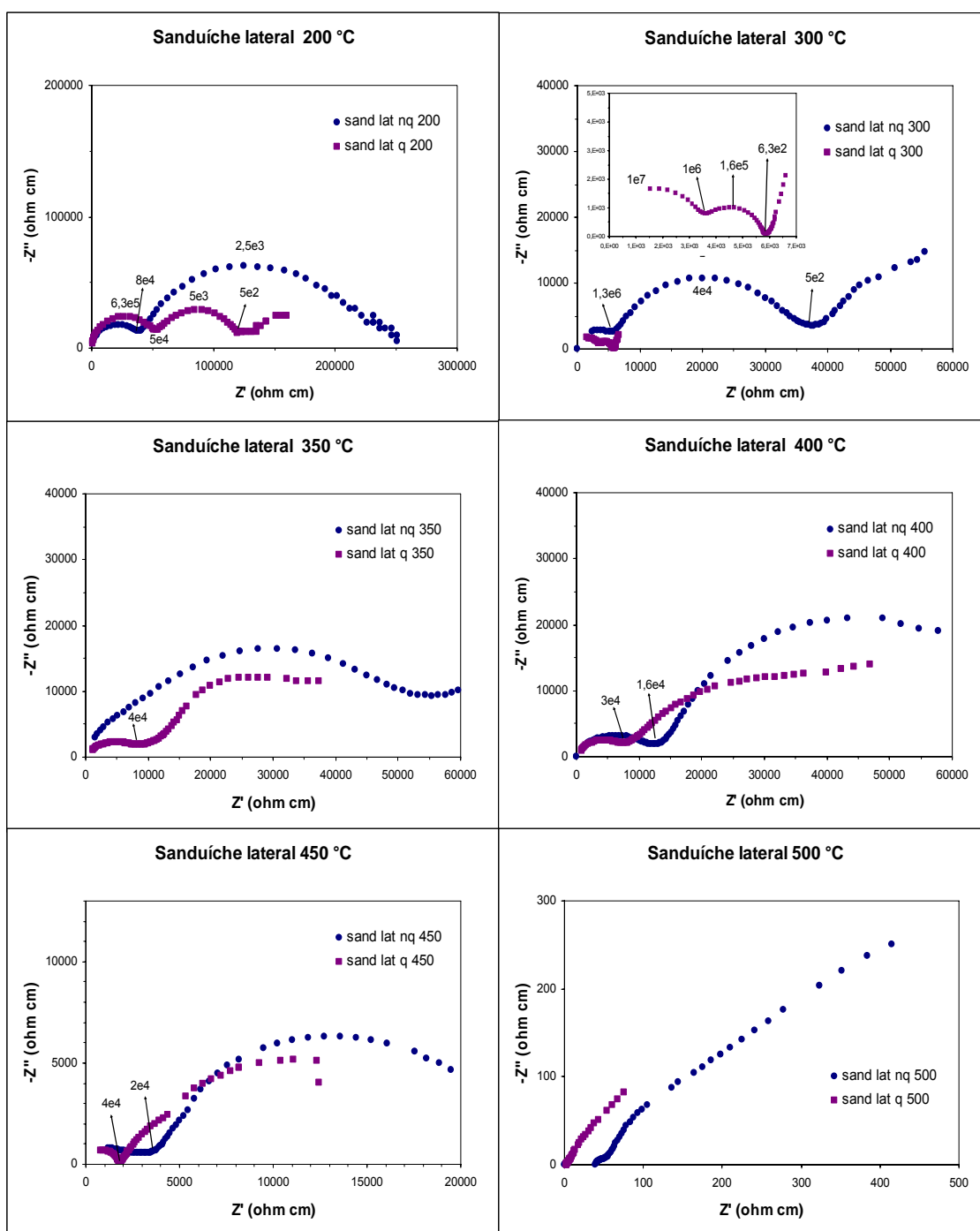


Figura 4.84. Espectros de impedância dos conjuntos (“sanduíches”) medidos longitudinalmente (sand lat nq: conjunto montado com carbonato resfriado lentamente (“não quenched”); sand lat q: conjunto montado com carbonato resfriado rapidamente (“quenched”))

Inicialmente o carbonato “nq” é mais resistivo, mas em 350 °C os dois igualam-se e, a partir daí, ele se torna menos resistivo, sendo que a 450 °C a sua condutividade aumenta substancialmente.

Os espectros dos conjuntos medidos axialmente se assemelham bastante aos dos carbonatos puros em termos de formato e frequências de relaxação, indicando que, na realidade, o espectro do conjunto reflete o comportamento resistivo do carbonato. Já os espectros dos conjuntos medidos lateralmente, assemelham-se em formato e frequências de relaxação aos espectros de 10CGd de 200 a 3250 °C. Entre 350 e 375 ° apresentam uma transição de comportamento e daí por diante, são perfeitamente comparáveis aos espectros do carbonato puro, em aspecto e em frequências de relaxação.

Deste modo, com os valores de resistência do conjunto medido axialmente e o fator geométrico, área de eletrodo e espessura da camada de carbonato, foi calculada a condutividade elétrica do conjunto. Estes valores são exibidos na Figura 4.85, onde estão exibidos para comparação e análise a condutividade da 10CGd, do carbonato e do compósito CSm-40LiNa.

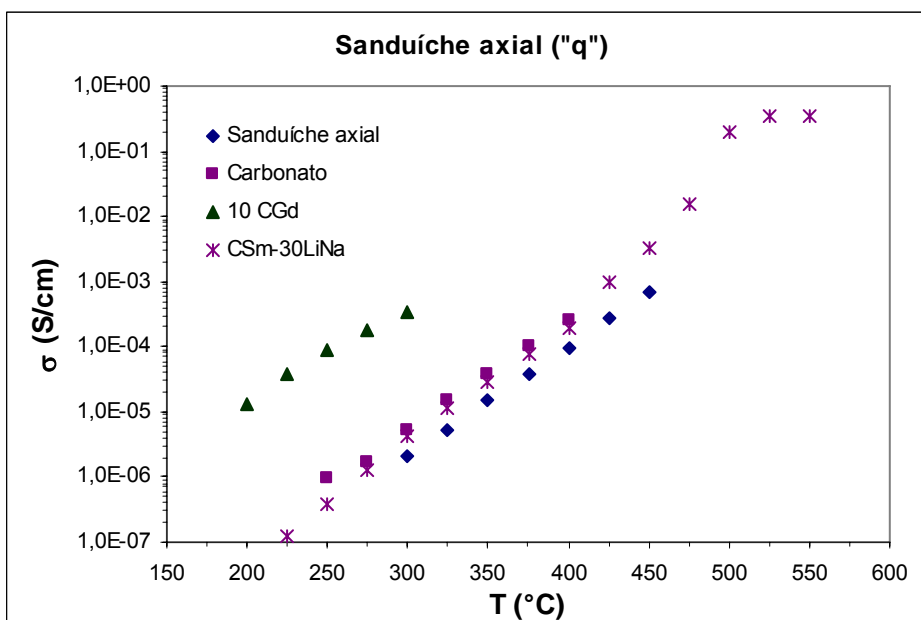


Figura 4.85 Condutividade elétrica do sanduíche medido axialmente comparado à 10CGd, ao carbonato puro e ao compósito CSm-40LiNa

A partir da Figura 4.85, pode-se perceber a proximidade entre as condutividades do conjunto (sanduíche), a do carbonato e a do compósito e como estas são inferiores à da 10CGd até 475 °C.

A condutividade do conjunto medido lateralmente foi calculada em duas faixas de temperatura: até 325 °C, usando-se o fator geométrico da fase 10CGd e acima de 325 °C, a condutividade foi calculada usando-se o fator geométrico do carbonato na montagem do sanduíche. Os resultados estão apresentados na Figura 4.86 onde se vê também a condutividade de 10 CGd, carbonato e CSm-40LiNa.

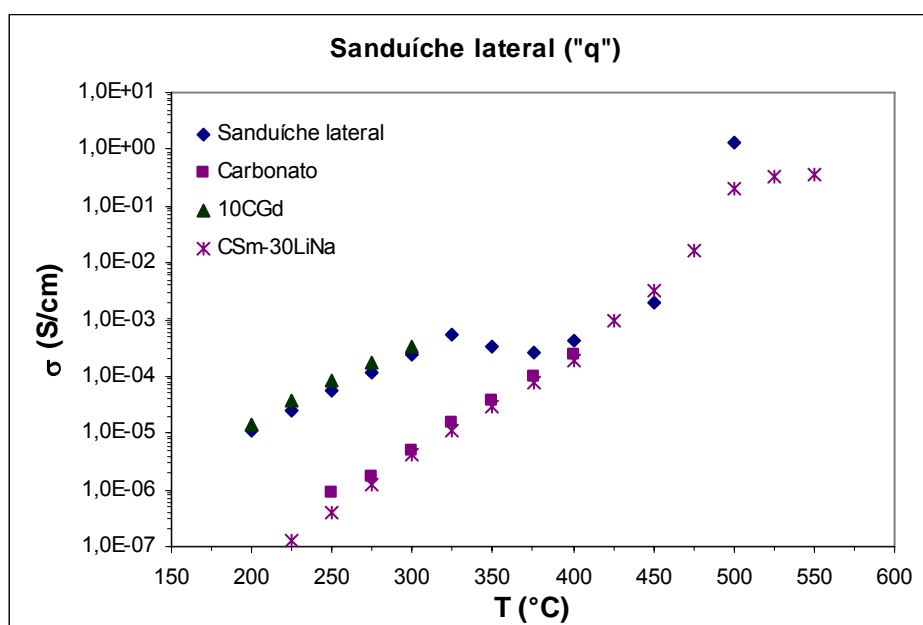


Figura 4.86 Condutividade elétrica do sanduíche medido lateralmente comparado à 10CGd, ao carbonato puro e ao compósito CSm-40LiNa

Inicialmente, a condutividade do conjunto se assemelha à da 10CGd. Entre 350 e 375 °C fica muito clara a transição do comportamento do sanduíche, que, a partir de 375 °C mostra estreita proximidade com o comportamento do carbonato e ambos, com o compósito. Em 500 °C a condutividade do conjunto dá um salto de cerca de 3 ordens de grandeza e é ainda maior que a do compósito.

Com a montagem em paralelo, a corrente é desviada da fase carbonato, mais resistiva. Com o aumento da temperatura a 500 °C, a fase carbonato funde e sua resistência cai vertiginosamente. Neste caso, então, a corrente é desviada da fase óxida e passa através da fase carbonato, explicando o salto de condutividade observado para o conjunto nesta temperatura. No caso da montagem axial, a corrente não pode ser desviada da fase óxida e, mesmo com o aumento da condutividade da fase carbonato quando de sua fusão, o conjunto apresenta uma resistência que impede a observação do salto de condutividade.

Em trabalho recente, Garcia-Barriocanal et al [107] observaram uma condutividade elétrica colossal de cerca de oito ordens de grandeza maior do que os valores encontrados para materiais clássicos em heteroestruturas constituídas de filmes finos, de 62 - 1 nm de espessura, de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8ZEI) alternados com camadas de 10 nm de espessura de titanato de estrôncio, uma fase isolante. Os autores descartaram, experimentalmente, a existência de condutividade eletrônica e a condutividade iônica observada supera em diversas ordens de grandeza a condutividade individual das fases, sendo, assim apontado um forte efeito interfacial. Esta afirmação é ainda respaldada pelo fato de a condutividade ser independente da espessura da camada de 8ZEI até um limite de 62 nm, onde a estrutura de interface começa a ser degradada pela existência de fortes tensões na heteroestrutura. Este efeito se justifica pela coerência interfacial entre duas estruturas distintas, a fluorita da 8ZEI e a perovskita do titanato de estrôncio, que provê uma grande concentração e grande mobilidade de portadores de cargas. A pequena espessura do filme põe uma grande fração de átomos na região próxima à interface e, dado que a condutividade ao longo da interface é muito maior que aquela ao longo do interior do material, torna-se possível uma condutividade de 0,014 S/cm a 84 °C contra os 0,1 S/cm a 1000 °C da 8ZEI com estrutura tradicional.

Schober [87], une o conceito de condutores superiônicos de Zhu et al [84] (materiais que permitem o movimento macroscópico de íons através de sua estrutura, levando a valores excepcionalmente altos de condutividade iônica,

no estado sólido) com a teoria da camada de carga espacial de Maier, que estabelece a existência de uma concentração muito maior de defeitos próximo aos contornos do que no cerne do material que contribui fortemente para a condutividade [19], para explicar que a transição superiônica está restrita às regiões de interface, onde existe o aspecto de desordem associado aos condutores superiônicos. Observando que o ponto de fusão do sal está acima da temperatura na qual ocorre a transição, na maioria das composições estudadas, o autor menciona a possibilidade de formação de uma nova fase entre as duas fases constituintes, com ponto de fusão na temperatura de transição. E esta seria, então, a essência da transição de fase superiônica: a fusão de um composto em uma subrede a uma dada temperatura crítica. Ele reconhece, porém, a falta de prova de existência de tais transições superiônicas nas fases ou regiões interfaciais e ainda que tais provas seriam dificultadas pelo pequeno volume de tais fases.

Bodén et al [91] praticamente descartam essa possibilidade de formação de fases intermediárias ao observar, por calorimetria diferencial exploratória que, para diferentes composições a fusão da fase carbonato começa na mesma temperatura (460 – 470 °C), mas o ponto de fusão da fase (“bulk melting point”) é mais baixo quando nos compósitos do que para o $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ puro. O carbonato puro também mostra menos fusão parcial que os compósitos e, quanto menor o teor de carbonato no compósito, menor o ponto de fusão do carbonato. Ainda foi possível detectar fusão parcial do carbonato 10 – 20 °C antes do ponto de fusão do material. Além do mais, estudando o comportamento de eletrólitos compósitos de CSm e $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ e eletrodos de ouro em diferentes atmosferas, anódicas e catódicas, não observaram mudanças estruturais por DRX após medidas em atmosferas redutoras ou oxidantes. A condutividade não se mostrou fortemente dependente da pressão parcial de oxigênio nem do teor de CO_2 dos gases catódicos estudados. A condutividade em gases anódicos foi de 5 a 10 vezes maior que a observada nos gases catódicos em todas as temperaturas, provavelmente devido a uma redução parcial de Ce^{+4} a Ce^{+3} no ambiente redutor, que leva à condutividade eletrônica. Os autores não observaram qualquer tendência ou valor específico

da energia de ativação em função do volume da fase carbonato ou da atmosfera em que foram realizadas as medidas que possam indicar um mecanismo de transporte para a condutividade iônica.

As observações de Garcia-Barriocanal et al [107] coincidem com o modelo de Huang et al [85] de que a fase de carbonato fundido e as interfaces entre os grãos de SDC e o carbonato é o que promove rápido transporte iônico. Para eles, o fato de tão elevadas condutividades obtidas para teores de carbonato em torno de 30% indica que o transporte iônico não pode ser governado por esta fase, pois este conteúdo de carbonato seria insuficiente. Assim, concluem que a condutividade é principalmente devida aos íons oxigênio através das interfaces entre as duas fases. Contudo, os experimentos realizados neste trabalho utilizando sanduíches CGd-Carbonato (Na,Li)-CGd não apontam para a existência de um efeito de interface entre as fases envolvidas no sentido de melhorar a condutividade elétrica do sistema céria dopada-carbonato comparada com as condutividades das fases individuais, contradizendo os resultados apresentados na literatura. Amostras na configuração sanduíche permitem separar as contribuições das fases independente de seus volumes.

O fato do modelo de efeito de interfaces de Huang [85] publicado em 2006 para ceria dopada-carbonato, o qual os resultados desta tese mostram não existir, ter sido efetivamente observado por Garcia-Barriocanal et al [107] em 2008 para o sistema zircônia estabilizada-titanato de estrôncio podem ser considerados fatos isolados.

Os resultados deste trabalho apontam que aumento da condutividade em aproximadamente uma ordem de grandeza, tanto dos compósitos como em amostras tipo sanduíche com eletrodos colocados lateralmente, está relacionada apenas com o aumento da condutividade da fase carbonato quando se aproxima de sua fusão quando a condutividade é favorecida, independente da interação carbonato-céria dopada.

5 CONCLUSÕES

AMOSTRAS COM TAMANHO DE GRÃO REDUZIDO

O estado de agregação do pó limitou a densificação dos corpos sinterizados em ~93% da densidade teórica.

Enquanto a densidade apresentou uma variação apenas discreta em função do programa de sinterização, o tamanho de grão mostrou-se mais sensível às variações dos programas. Isso indica que o processo de sinterização em duas etapas foi eficiente em controlar o tamanho de grão, mantendo-o dentro de uma faixa submicrométrica, porém foi falho se for considerado o balanço entre ganho na densificação e inibição do crescimento do grão. Uma possível razão para isto pode ser o valor da temperatura de patamar, que pode ter sido demasiadamente alta.

A condutividade do grão não se mostrou totalmente independente do tamanho de grão e a condutividade do contorno de grão não apresentou uma simples correlação nem com o tamanho de grão nem com a espessura do contorno de grão. Estes resultados mostram que o modelo de camada de cargas espaciais não é suficiente para explicar as correlações entre microestrutura e propriedades elétricas. Outros resultados apresentados neste trabalho, como a presença de fases secundárias, descartando-se a ocorrência de contaminações, indicam que as diferentes condições adotadas para a sinterização no processo em duas etapas provocaram alterações microestruturais com efeitos na condutividade elétrica. Tais alterações podem estar relacionadas à dinâmica de formação de microdomínios de estrutura e alteração da cinética de formação da solução sólida céria – dopante, o que explicaria o surgimento de fases secundárias de composição não muito distinta da matriz.

Embora sejam necessários estudos mais aprofundados para uma melhor compreensão destas alterações microestruturais e seus efeitos nas

propriedades elétricas, estes resultados indicam que a condutividade elétrica pode, de fato, ser manipulada pelo processamento e que esta depende não somente do tamanho de grão, mas sobretudo das características do pó de partida e da história térmica do material.

A condutividade do contorno de grão foi melhorada, mas em detrimento da condutividade do grão, resultando em condutividade total não muito maior que os valores já conhecidos. Disso, pode-se concluir que existem limitações intrínsecas à natureza do material e que, portanto, outros aspectos devam ser considerados para se chegar a uma condutividade iônica verdadeiramente superior, que possibilite a operação das pilhas a combustível em temperaturas intermediárias.

AVALIAÇÃO DO USO DE ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO

A adição de Ga_2O_3 aos sistemas CY e CGd, ao contrário do esperado, teve discreto efeito, quando teve, na densificação das amostras em relação aos sistemas não aditivados. A difratometria de raios X revelou uma diminuição do parâmetro de rede das amostras às quais o Ga_2O_3 foi adicionado devido à dissolução do pequeno cátion Ga^{+3} na rede ca céria.

As caracterizações estrutural e microestrutural não revelam diferenças significativas em relação às amostras não aditivadas.

A caracterização elétrica mostrou que a adição de gália tem efeitos deletérios à condutividade, principalmente da composição CGd. O efeito se faz notar, sobretudo, no aumento da condutividade do grão e na drástica redução da condutividade de contorno de grão e é fortemente sensível à temperatura de pico e ao tempo de patamar de sinterização.

NANOCOMPÓSITOS

Com relação aos nanocompósitos, os resultados obtidos neste trabalho, contradizendo resultados apresentados na literatura, apontam que o aumento da condutividade em aproximadamente uma ordem de grandeza, tanto dos compósitos como em amostras tipo sanduiche com eletrodos colocados lateralmente, está relacionada apenas com o aumento da condutividade da fase carbonato ao se aproximar de sua fusão quando a condutividade é favorecida, independente da interação carbonato-céria dopada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar efeito da concentração do dopante na condutividade do contorno de grão e na condutividade total, estudando concentrações maiores e menores.

Sinterizar pó comercial de mesma composição e caracterizá-lo para avaliação do efeito do pó de partida.

Estudar estrutura de microdomínios por microscopia eletrônica de alta resolução.

Sinterizar por programas convencionais para comparação da microestrutura e densificação.

Fazer medidas de condutividade elétrica em atmosfera redutora para determinação do domínio eletrolítico. Relacionar os efeitos microestruturais com o domínio eletrolítico.

Fazer co-dopagem com galato de estrôncio e estudar diferentes concentrações do aditivo de sinterização e seus efeitos na densificação e nas propriedades elétricas.

Fazer montagens céria dopada – carbonato com filmes finos para estudo do efeito de interface na condutividade.

Fazer testes de estabilidade e envelhecimento dos compósitos para avaliação da viabilidade tecnológica.

7 REFERÊNCIAS

- [1] R. M. ORMEROD, Solid oxide fuel cells. Chemical Society Reviews 32, 2003, 17 – 28.
- [2] R. T. LEAH, N. P. BRANDON, P. AGUIAR, Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600 °C. Journal of Power Sources 145, 2005, 336–352.
- [3] V. V. KHARTON, F. M. B. MARQUES, Mixed ionic – electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, 2002, 261–269.
- [4] G. B. JUNG, T. J. HUANG, M. H. HUANG, C. L. CHANG, Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method. Journal of Materials Science, 36, 2001, 5839–5844.
- [5] G. M. CHRISTIE, F. P. F. VAN BERKEL. Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes, Solid State Ionics, 83, 1996, 17–27.
- [6] O. VASYLKIV, T. KOLODIAZHNYI, Y. SAKKA, V. SKOROKHOD, Synthesis and characterization of nanosize ceria-gadolinia powders, Journal of the Ceramic Society of Japan, 113 (1), 2005, 101-106.
- [7] T. S. ZHANG, J. MA, H. T. HUANG, P. HING, Z. T. XIA, S. H. CHAN, J. A. KILNER, Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y – doped ceria electrolytes. Solid State Sciences, 5, 2003, 1505–1511.
- [8] M. HARTMANOVÁ, M. JERDEL, I. THURZO, F. KUNDRACIK, K. GMUCOVÁ, S. CHROMIK, L. ORTEGA, Thin film electrolytes: Yttria stabilized zirconia and ceria. Russian Journal of Electrochemistry, 39 (5), 2003, 478–486.
- [9] S. K. TADOKORO, T. C. PORFÍRIO, R. MUCCILLO, E. N. S. MUCCILLO, Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria-doped ceria solid electrolyte. Journal of Power Sources, 130, 2004, 15–21.
- [10] T. S. ZHANG, J. MA, Dense submicron-grained $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics for SOFC applications. Scripta Materialia, 50, 2004, 1127–1130.
- [11] M. MOGENSEN, D. LYBYE, N. BONANOS, P. V. HENDRIKSEN, F. W. POULSEN, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. Solid State Ionics, 174, 2004, 279–286.

- [12] T. MATSUI, T. KOSAKA, M. INABA, A. MINESHIGE, Z. OGUMI, Effects of mixed conduction on the open-circuit voltage of intermediate-temperature SOFCs based on Sm-doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics*, 176, 2005, 663–668.
- [13] K. R. REDDY, K. KARAN, Sinterability, mechanical, microstructural and electrical properties of gadolinium – doped ceria electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Electroceramics*, 15, 2005, 45–56.
- [14] V. V. IVANOV, Y. A. KOTOV, V. P. GORELOV, V. N. BORISOV, A. M. MURZAKAEV, O. M. SAMATOV, A. I. MEDVEDEV, V. R. KHRUSTOV, S. Y. IVIN, S. V. ZAYATS, V. B. BALAKIREVA, N. V. SHAROVA, A. V. KUZ'MIN, E. G. VAGANOV, N. I. MOSKALENKO, Gadolinium-doped ceria ceramics with a submicron structure for electrochemical applications. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41 (6), 2005, 694–701.
- [15] H. DUNCAN, A. LASIA, Influence of the electrode nature on conductivity measurements of gadolinia-doped ceria. *Solid state ionics*, 176, 2005, 1429–1437.
- [16] H. L. TULLER, A. S. NOWICK, Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 122 (2), 1975, 255–259.
- [17] S. P. S. BADWAL, S. RAJENDRAN, Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors. *Solid State Ionics*, 70/71, 1994, 83–95.
- [18] S. R. HUI, J. ROLLER, S. YICK, X. ZHANG, C. DECÈS-PETIT, Y. XIE, R. MARIC, D. GHOSH, A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources*, 172, 2007, 493–502.
- [19] B. DALSLLET, P. BLENNOW, P. V. HEDRIKSEN, N. BONANOS, D. LYBYE, M. MOGENSEN, Assessment of doped ceria as electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 2006, 547–561.
- [20] C. KLEINLONGEL, L. J. GAUCKLER, Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics*, 135, 2000, 567–573.
- [21] T. MORI, J. DRENNAN, Influence of microstructure on ionic conductivity in doped CeO₂ electrolytes. *Journal of Electroceramics*, 17, 2006, 749–757.

- [22] S. H. JO, P. MURALIDHARAN, D. K. KIM, Electrical characterization of dense and porous nanocrystalline Gd – doped ceria electrolytes, *Solid State Ionics*, 178, 2008, 1990–1997.
- [23] V. V. IVANOV, V. R. KHRUSTOV, Y. A. KOTOV, A. I. MEDVEDEV, A. M. MURZAKAEV, S. N. SHKERIN, A. V. NIKONOV, Conductivity and structure features of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 1041-1046.
- [24] J.-S. LEE, K.-H. CHOI, B.-K. RYU, B.-C. SHIN, IL-S. KIM, Effects of gallia additions on sintering behavior of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ ceramics prepared by commercial powders. *Journal of Materials Science*, 40, 2005, 1153–1158.
- [25] T. MORI, J. DRENNAN, Y. WANG, J. –G. LI, T. IKEGAMI, Influence of nano-structure on electrolytic properties in CeO₂ based system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 2002, 309–319.
- [26] T. SUZUKI, I. KOSACKI, H. U. ANDERSON, Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (9), 2001, 2007–2014.
- [27] S. LÜBKE, H. – D. WIEMHÖFER, Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr- doping. *Solid State Ionics*, 117, 1999, 229–243.
- [28] T. SHIMONOSONO, Y. HIRATA, S. SAMESHIMA, T. HORITA, Electronic Conductivity of La-Doped Ceria Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2005, 2114-2120.
- [29] D. R. OU, T. MORI, F. YE, J. ZOU, G. AUCHTERLONIE, J. DRENNAN, Oxygen – vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant - type dependence and structure model. *Physical Review B*, 77, 2008, 024108.
- [30] T. MORI, R. BUCHANAN, D. R. OU, F. YE, T. KOBAYASHI, J.-D. KIM, J. ZOU, J. DRENNAN, Design of nanostructures ceria – based solid electrolytes for development of IT-SOFC. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, 2008, 841–849.
- [31] J. VAN HERLE, T. HORITA, T. KAWADA, N. SAKAI, H. YOKOKAWA, M. DOKIYA, Sintering behaviour and ionic conductivity of ittria-doped ceria. *Journal of European Ceramic Society*, 16, 1996, 961–973.

- [32] M. G. CHOURASHIYA, J. Y. PATIL, S. H. PAWA, L. D. JADHAV, Studies on structural, morphological and electrical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. *Materials Chemistry and Physics*, 109, 2008, 39–44.
- [33] W. ZAJAC, J. MOLEND, Electrical conductivity of double-doped ceria. *Solid State Ionics*, 179, 2008, 154–158.
- [34] H. J. AVIL-PAREDES, S. KIM, The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium – doped ceria: alteration of the space charge potential. *Solid State ionics*, 177, 2006, 3075–3080.
- [35] G. PETOV-ERVAS, C. PETOT, J. M. RAULOT, J. KUSINSKI, I. SPROULE, M. GRAHAM, Role of the microstructure on the transport properties of Y – doped zirconia and Gd – doped ceria. *Ionics*, 9, 2003, 195–201.
- [36] J. S. LIAN, X. Y. ZHANG, H. P. ZHANG, Z. H. JIANG, J. ZHANG, Synthesis of nanocrystalline NiO/doped CeO_2 compound powders through combustion of citrate/nitrate gel. *Materials Letters*, 58, 2004, 1183–1188.
- [37] T. S. ZHANG, J. MA, L.B. KONG, S. H. CHAN, J. A. KILNER, Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study. *Solid State Ionics*, 170, 2004, 209-217
- [38] D. OU, T. MORI, F. YE, M. TAKAHASHI, J. ZOU, J. DRENNAN, Microstructure and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependence. *Acta Materialia*, 54, 2006, 3737–3746.
- [39] H. M. XU, H. G. YAN, Z. H. CHEN, Low – temperature combustion synthesis and sintering of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders. *Materials Characterization*, 59, 2008, 301–305.
- [40] X. HONGMEI, Y. HONGGE, C. ZHENHUA, Preparation and properties of Y^{+3} and Ca^{+2} co-doped ceria electrolytes materials for IT-SOFC. *Solid State Sciences*, xx, 2008, 1–6 (article in press).
- [41] E. RUIZ – TREJO, A. BENÍTEZ – RICO, S. GÓMEZ – REYNOSO, M. ANGELES – ROSAS, Nanoparticles and nanograin – sized Y – doped CeO_2 ceramics. *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (4), 2007, A258-A262.

- [42] K. SATO, H. YUGAMI, T. HASHIDA, Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics. *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 5765–5770.
- [43] F. IGUCHI, Y. ENDO, T. ISHIDA, T. YOKOBORI, H. YUGAMI, T. OTAKE, T. KAWADA, J. MIZUSAKI, Oxygen partial pressure dependence of creep on yttria-doped ceria ceramics. *Solid State Ionics*, 176, 2004, 641–644.
- [44] A. TSCHÖPE, J. Y. YING, H. L. TULLER, Catalytic redox activity and electrical conductivity of nanocrystalline non-stoichiometric cerium oxide. *Sensors and Actuators B*, 31, 1996, 111-114.
- [45] M. J. VERKERK, B. J. MIDDELHUIS, A. J. BURGRAAF, Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO_2 --- Y_2O_3 ceramics. *Solid State Ionics*, 6, 1982, 159-170.
- [46] R. GERHARDT, A. S. NOWICK, M. E. MOCHEL, I. DUMLER, Grain boundary effect in ceria doped with trivalent cations – II, Microstructure, microanalysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (9), 1986, 647–651.
- [47] R. GERHARDT, A. S. NOWICK, Grain boundary effect in ceria-doped with trivalent cations: I, Electrical measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (9), 1986, 641–646.
- [48] T. SUZUKI, I. KOSACKI, H. U. ANDERSON, Microstructure - electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. *Solid State Ionics*, 151, 2002, 111–121.
- [49] V. P. GORELOV, S. V. ZAYATS, V. V. IVANOV, S. Y. IVIN, Y. A. KOTOV, A. I. MEDVEDEV, N. I. MOSKALENKO, A. M. MURKAZAEV, O. M. SAMATOV, V. R. KHRUSTOV, *Glass Physics and Chemistry*, 32 (4), 2005, 471–476.
- [50] X.-H. WANG, P.-L. CHEN, I.-W. CHEN, Two – step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic society*, 89 (2), 2006, 431–437.
- [51] H. GLEITER, Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33, 1989, 223–315.
- [52] H. FERKEL, R. J. HELLMIG, Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. *NanoStructured Materials*, 11 (5), 1999, 617–622.

- [53] S. – C. LIAO, Y. – J. CHEN, B. H. KEAR, W. E. MAYO, High pressure/low temperature sintering of nanocrystalline alumina. *NanoStructured Materials*, 10 (6), 1998, 1063–1079.
- [54] R. D. PUROHIT, S. SAHA, A. K. TYAGI, Powder characteristics and sinterability of ceria powders prepared through different routes. *Ceramics International*, 32, 2006, 143–146.
- [55] I. KOSACKI, T. SUZUKI, V. PETROVSKY, H. U. ANDERSON, Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ionics*, 136–137, 2000, 1225–1233.
- [56] Y.-M. CHIANG, E.B. LAVIK, I. KOSACKI & H.L. TULLER, J.Y. YING, Non – stoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline CeO_{2-x} . *Journal of Electroceramics*, 1 (1), 1997, 7–14.
- [57] Y. –M. CHIANG, E. B. LAVIK, I. KOSACKI, H. L. TULLER, J. Y. YING, Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x} . *Applied Physics Letters*, 69 (2), 1996, 185–187.
- [58] M. BOARO, A. TROVARELLI, J. –H. HWANG, T. O. MASON, Electrical and oxygen storage/release properties of nanocrystalline ceria–zirconia solid solutions. *Solid State Ionics*, 147, 2002, 85–95.
- [59] J. R. GROZA, R. J. DOWDING, Nanoparticulate materials densification. *NanoStructured Materials*, 7 (7), 1996, 749–768.
- [60] B. L. CUSHING, V. L. KOLESNICHENKO, C. J. O'CONNOR, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104, 2004, 3893–3946.
- [61] A. ABREU JR., S. M. ZANETTI, M. A. S OLIVEIRA, G. P. THIM, Effect of urea on lead zirconate titanate— $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ —nanopowders synthesized by the Pechini method. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005, 743-748.
- [62] L. ZYCH, K. HABERKO, Zirconia nanopowder - its shaping and sintering. *Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials*, 94, 2003, 157–164.
- [63] R. SUBRAMANIAN, P. SHANKAR, S. KAVITHAA, S. S. RAMAKRISHNAN, P. C. ANGELO, H. VENKATARAMAN, Synthesis of nanocrystalline yttria by sol–gel method. *Materials Letters*, 48, 2001, 342–346.

- [64] S. VIVEKANANDHAN, M. VENKATESWARLU, N. SATYANARAYANA, Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$ powders. *Materials Chemistry and Physics*, 91, 2005, 54–59.
- [65] J. TROJAN – PIEGZA, E. ZYCH, D. HRENIK, W. STREK, Comparison of spectroscopic properties of nanoparticulate $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ synthesized using different techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, 380, 2004, 123–129.
- [66] R. F. FEDORS, R. F. LANDEL, Effect of surface adsorption and agglomeration on the packing of particles. *Powder Technology*, 23, 1979, 219–223.
- [67] Z. HUANG, X. SUN, Z. XIU, S. CHEN, C. –T. TSAI, Precipitation synthesis and sintering of yttria nanopowders. *Materials Letters*, 58, 2004, 2137-2142.
- [68] J. R. GROZA, Nanosintering, *NanoStructured Materials*, 12, 1999, 987–992.
- [69] V. Y. KODASH, J. R. GROZA, K. C. CHO, B. R. KLOTZ, R. J. DOWDING, Field-assisted sintering of Ni nanopowders. *Materials Science and Engineering A*, 385, 2004, 367–371.
- [70] I. –W. CHEN, X. –H. WANG, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final stage grain growth. *Nature*, 404 (9), 2000, 168-171.
- [71] T. ZHANG, P. HING, H. HUANG, J. KILNER, Sintering and grain growth of CoO-doped CeO_2 ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 22, 2002, 27–34.
- [72] C. KLEINLOGEL, L. J. GAUCKLER, Sintering of nanocrystalline CeO_2 ceramics. *Advanced Materials*, 13 (14), 2001, 1081–1085.
- [73] J. D. NICHOLAS, L. C. DE JONGHE, Prediction and evaluation of sintering aids for cerium –gadolinium oxide. *Solid State Ionics*, 178, 2007, 1187–1194.
- [74] C. KLEINLOGEL, L. J. GAUCKLER, Mixed electronic – ionic conductivity of cobalt – doped cerium gadolinium oxide. *Journal of Electroceramics*, 5:3, 2000, 231–243.
- [75] J.-S. LEE, K.-H. CHOI, B.-K. RYU, B.-C. SHIN, I.-S. KIM, Effects of Gallia additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria. *Materials Research Bulletin*, 39, 2004, 2025–2033.

- [76] J. S. LEE, Effects of strontium gallate additions on sintering behavior of gadolinia – doped ceria. *Journal of Electroceramics*, 17, 2006, 709–711.
- [77] H. YOSHIDA, K. MIURA, J. FUJITA, T. INAGAKI, Effect of Gallia Addition on the Sintering Behavior of Samaria-Doped Ceria. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 1999, 219 – 221.
- [78] V. GIL, J. TARTAJ, C. MOURE, P. DURÁN, Sintering, microrstructural development and electrical properties of gadolinia-doped ceria electrolyte with bismuth oxide as a sintering aid. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2006, 3161–3171.
- [79] V. GIL, J. TARTAJ, C. MOURE, P. DURÁN, Rapid densification by using Bi_2O_3 as an aid for sintering of gadolinia – doped ceria ceramics. *Ceramis International*, 33, 2007, 471–475.
- [80] B. ZHU, Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *Journal of Power Sources*, 114, 2003, 1-9.
- [81] B. ZHU, X. LIU, P. ZHOU, X. YANG, Z. ZHU, W. ZHU, Innovative solid carbonate – ceria composite electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 3, 2001, 566–571.
- [82] B. ZHU, X. LIU, M. SUN, S. JI, J. SUN, Calcium doped ceria-based materials for cost effective intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Sciences*, 5, 2003, 1127–1134.
- [83] F.-Y. WANG, S. CHEN, Q. WANG, S. YU, S. CHENG, Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Catalysis Today*, 97, 2004, 189–194.
- [84] W. ZHU, C. XIA, D. DING, X. SHI, G. MENG, Electrical properties of ceria – carbonate composite electrolytes. *Materials Research Bulletin*, 41, 2006, 2057–2064.
- [85] J. HUANG, L. YANG, R. GAO, Z. MAO, C. WANG, A high – performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria – carbonate composite electrolyte at low temperatures. *Electrochemistry Communications*, 8, 2006, 785–789.
- [86] B. ZHU, X. T. YANG, J. XU, Z. G. ZHU, S. J. JI, M. T. SUN, J. C. SUN, Innovative low temperature SOFCs and advanced materials. *Journal of Power Sources*, 118, 2003, 47–53.

- [87] T. SCHOBBER, Composites of ceramics high – temperature proton conductors with inorganic compounds. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (4), 2005, A199–A200.
- [88] G. Y. MENG, Q. X. FU, S. W. ZHA, C. R. XIA, X. Q. LIU, D. K. PENG, Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria – based composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 148, 2002, 533–537.
- [89] S. ZHA, J. CHENG, Q. FU, G. MENG, Ceramic fuel cells based on ceria – carbonate salt composite electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 2002, 594–597.
- [90] Q. X. FU, S. W. ZHA, W. ZHANG, D. K. PENG, G. Y. MENG, B. ZHU, Intermediate temperature fuel cell based on doped ceria – LiCl – SrCl₂ composite electrolyte. *Journal of Power Sources*, 104, 2002, 73–78.
- [91] A. BODÉN, J. DI, C. LAGERGREN, G. LINDBERGH, C. Y. WANG, Conductivity of SDC and (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes in reducing and oxidizing atmosphere. *Journal of Power Sources*, 172, 2007, 520–529.
- [92] F. M. B. MARQUES, Design of Electrolytes for Fuel Cells. In: Cappadocia SOFC Workshop, 3rd NANOCOFC Meeting, nigde – Turquia, 1 a 3 de Novembro, 2007.
- [93] B. ZHU, Novel conducting thin film ceramic membranes for intermediate temperature fuel cells. *Journal of Materials Science Letters*, 17, 1998, 1287–1289.
- [94] J. HUANG, Z. MAO, Z. L. YANG, AND R. PENG, SDC-Carbonate Composite Electrolytes for Low-Temperature SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, 2005, A437-A440.
- [95] B. ZHU, S. LI, B.-E. MELLANDER, Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300 – 600 °C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 10, 2008, 302–305.
- [96] C. L. Silva, Anodos compósitos para células a combustível tipo SOFC e sua interação com o eletrólito. Tese. PPG-CEM/UFSCAR, 2005.
- [97] J. MA, T. S. ZHANG, L. B. KONG, P. HING, S. H. CHAN, Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} ceramics derived from commercial submicron-sized CeO₂ and Gd₂O₃ powders

for use as electrolytes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Source*, 132, 2004, 71–76.

[98] R. C. WEAST, J. MELVIN, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65 ed. CRC Press, Inc. Florida – USA. 1985.

[99] J. E. BAUERLE, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, 1969, 2657-2670.

[100] A. HARA, Y. HIRATA, S. SAMESHIMA, N. MATSUNAGA, T. HORITA, Grain size dependence of electrical properties of Gd-doped ceria. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 (2), 2008, 291–297.

[101] Y. M. CHIANG, E. B. LAVIK, I. KOSACKI, H. L. TULLER, J. Y. YING, Defect and transport properties of nanocrystalline CeO_{2-x} . *Applied Physics Letters*, 69 (2), 1996, 185–187.

[102] M. N. RAHAMAN, Y. C. ZHOU, Effect of solid solution additives on the sintering of ultrafine CeO_2 powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 1995, 939–950.

[103] M. GÖDICKEMEIER, B. MICHEL, A. ORLIUKAS, P. BOHAC, K. SASAKI, L. GAUCKLER, H. HEINRICH, P. SCHWANDER, G. KOSTORZ, H. HOFMANN, O. FREI, Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3Y-TZP. *Journal of Materials Research*, 9 (5), 1994, 1228–1240.

[104] H. YOKOKAWA, T. HORITA, N. SAKAI, K. YAMAJI, M. E. BRITO, Y.-P. XIONG, H. KISHIMOTO, Ceria: relation among thermodynamic electronic role and proton properties. *Solid State Ionics*, 177, 2006, 1705-1714.

[105] X.-H. WANG, P.-L. CHEN, I.-W. CHEN, Two – step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 2006, 431–437.

[106] D. J. FAUTH, E. A. FROMMELL, J. S. HOFFMAN, R. P. REASBECK, H. W. PENNLINE, Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO_2 capture. *Fuel Processing Technology*, 86, 2005, 1503-1521.

[107] J. GARCIA-BARRONACAL, A. RIVERA-CALZADA, M. VARELA, S. SEFRIQUI, E. IBORRA, C. LEON, S. J. PENNYCOOK, J. SANTAMARÍA,

Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures. *Science*, 321, 2008, 676–680.

APÊNDICE A

Condutividade do grão de CY (S/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C
1250/1160 0 h	1,08E-06	3,44E-06	2,81E-06	6,37E-06	6,46E-06	1,46E-04	2,84E-04	
1250/1160 6 h	8,16E-07	1,70E-06	6,12E-06	1,31E-05	3,16E-06	8,96E-06	1,31E-04	
1250/1160 10 h	1,68E-06	4,70E-06	1,42E-06	3,43E-06	7,67E-06	1,67E-04	2,91E-04	6,88E-04
1250/1160 20 h	2,70E-06	8,21E-06	2,84E-06	7,76E-06	1,84E-04	4,14E-04	7,88E-04	
1300/1160 0h	1,06E-06	3,60E-06	9,76E-06	2,68E-06	6,79E-06		2,49E-04	
1300/1160 6h	1,84E-06	4,84E-06	1,38E-06	3,60E-06	7,86E-06	1,87E-04	3,14E-04	6,01E-04
1300/1160 10h	1,45E-06	4,87E-06	1,35E-06	3,38E-06	8,39E-06	1,85E-04	3,25E-04	
1300/1160 20h	1,32E-06	4,26E-06	1,12E-06	2,82E-06	6,78E-06	1,36E-04	2,73E-04	
1400/1160 0h	8,60E-07	3,73E-06	1,06E-06	2,66E-06	6,67E-06	1,30E-04	2,46E-04	
1400/1160 6h	1,61E-06	6,61E-06	1,38E-06	3,67E-06	7,89E-06	1,80E-04	3,22E-04	
1400/1160 10h	1,48E-06	4,80E-06	1,41E-06	3,33E-06	7,98E-06	1,88E-04	3,33E-04	
1400/1160 20h	8,78E-07	3,27E-06	1,28E-06	2,88E-06	8,80E-06	1,43E-04	2,81E-04	
1450/1160 0h	1,22E-06	3,63E-06	1,12E-06	2,73E-06	6,27E-06	1,34E-04	2,63E-04	
1450/1160 6h	1,28E-06	4,31E-06	1,22E-06	3,67E-06	8,06E-06	1,88E-04	3,18E-04	6,88E-04
1450/1160 10h	9,78E-07	3,18E-06	9,42E-06	2,48E-06	6,80E-06	1,28E-04	2,48E-04	4,76E-04
1450/1160 20h	8,30E-07	2,63E-06	1,14E-06	2,67E-06	6,31E-06	1,38E-04	2,88E-04	4,66E-04
1500 2h	1,83E-06	4,77E-06	1,30E-06	3,30E-06	6,70E-06	1,41E-04	2,88E-04	5,09E-04

Condutividade do contorno de grão de CY (S/cm) em função da temperatura de medida

Sintaxe	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C
1250/1160 0 h	3,38E-08	8,39E-08	8,88E-06	1,46E-04	1,40E-04	2,61E-04	6,06E-04	
1250/1160 5 h			1,7E-06	3,25E-06	7,63E-06	1,54E-04	2,68E-04	
1250/1160 10 h			1,29E-06	3,36E-06	7,88E-06	1,60E-04	3,37E-04	6,80E-04
1250/1160 20 h	2,01E-08	6,38E-08	1,88E-06	6,26E-06	1,39E-04	3,98E-04	7,09E-04	
1300/1160 0h	4,14E-08	1,22E-06	3,00E-06	7,45E-06	1,62E-04		6,37E-04	
1300/1160 5h			2,74E-06	6,62E-06	1,63E-04	3,16E-04	6,34E-04	1,32E-03
1300/1160 10h			2,30E-06	8,37E-06	1,86E-04	3,84E-04	7,04E-04	
1300/1160 20h	3,23E-08	8,71E-08	2,08E-06	6,47E-06	1,38E-04	3,20E-04	6,72E-04	
1400/1160 0h			3,09E-06	7,80E-06	2,09E-04	4,28E-04	8,62E-04	
1400/1160 5h		9,31E-08	2,88E-06	7,24E-06	1,88E-04	3,64E-04	6,60E-04	
1400/1160 10h		6,33E-08	1,43E-06	4,06E-06	1,07E-04	2,48E-04	4,06E-04	
1400/1160 20h		5,33E-08	1,95E-06	5,06E-06	1,20E-04	2,70E-04	5,41E-04	
1450/1160 0h			1,46E-06	3,96E-06	6,66E-06	2,16E-04	4,08E-04	
1450/1160 5h			2,06E-06	6,62E-06	1,37E-04	3,22E-04	6,29E-04	1,14E-03
1450/1160 10h			1,34E-06	3,75E-06	6,74E-06	2,19E-04	4,27E-04	6,70E-04
1450/1160 20h		6,42E-08	1,60E-06	4,74E-06	1,07E-04	2,48E-04	4,79E-04	9,04E-04
1600 21	3,06E-07	7,36E-07	1,80E-06	6,16E-06	1,16E-06	2,61E-06	6,18E-06	1,02E-04

Capacitância do grão de CY (F/cm) em função da temperatura de medida

Simetização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C
1250/1160 3 h	6,13E-11	6,51E-11	7,75E-11	8,46E-11	8,12E-11	8,16E-11	1,20E-10	
1250/1160 5 h	2,86E-11	4,18E-11	6,56E-11	4,42E-11	6,68E-11	8,26E-11	8,53E-11	
1250/1160 10 h	2,91E-11	3,31E-11	3,56E-11	3,81E-11	3,88E-11	3,73E-11	7,81E-11	8,00E-11
1250/1160 20 h	6,11E-11	6,57E-11	6,56E-11	6,88E-11	8,80E-11	1,47E-10	2,83E-10	
1300/1160 3 h	1,04E-08	7,48E-11	7,59E-11	8,28E-11	8,41E-11		9,83E-11	
1300/1160 5 h	3,08E-11	4,88E-11	6,41E-11	6,71E-11	6,39E-11	6,56E-11	6,21E-11	1,28E-10
1300/1160 10 h	2,71E-11	3,93E-11	4,27E-11	6,37E-11	6,60E-11	6,14E-11	1,18E-10	
1300/1160 20 h	6,10E-11	6,48E-11	8,41E-11	8,76E-11	7,88E-11	1,23E-10	7,68E-11	
1400/1160 3 h	4,06E-11	4,98E-11	6,21E-11	6,84E-11	8,88E-11	7,38E-11	8,21E-11	
1400/1160 5 h	3,32E-11	3,94E-11	4,58E-11	4,82E-11	6,40E-11	6,70E-11	6,21E-11	
1400/1160 10 h	2,80E-11	4,17E-11	3,56E-11	4,33E-11	6,28E-11	8,18E-11	4,88E-11	
1400/1160 20 h	4,83E-11	6,68E-11	6,52E-11	6,76E-11	6,97E-11	7,51E-11	6,26E-11	
1450/1160 3 h	6,44E-11	6,04E-11	8,16E-11	7,38E-11	8,72E-11	8,12E-11	8,83E-11	
1450/1160 5 h	3,28E-11	3,88E-11	3,88E-11	4,48E-11	6,73E-11	3,22E-09	1,51E-10	2,86E-08
1450/1160 10 h	6,08E-11	6,38E-11	8,78E-11	7,42E-11	1,20E-10	1,24E-10	8,73E-11	2,30E-10
1450/1160 20 h	4,20E-11	6,47E-11	8,44E-11	7,04E-11	7,26E-11	7,30E-11	7,68E-11	6,36E-11
1500 2 h	6,16E-11	6,02E-11	6,46E-11	6,11E-11	1,06E-10	1,12E-10	1,16E-10	6,88E-11

Capacitância aparente do contorno de grão de CY (F/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C
1260/160 0 h	8,51E-08	2,27E-08	1,17E-07	2,81E-07	2,96E-07	8,80E-07	1,33E-06	
1260/160 6 h			6,34E-08	3,01E-08	9,98E-08	3,21E-07	6,33E-07	
1260/160 10 h			8,63E-08	8,12E-08	1,18E-07	2,30E-07	1,74E-07	4,60E-07
1260/160 20 h	8,17E-08	1,40E-08	2,72E-08	4,88E-08	8,61E-08	8,46E-08	8,88E-08	
1300/160 0h	8,84E-11	3,08E-08	8,88E-08	1,70E-07	2,88E-07		8,96E-07	
1300/160 6h			3,72E-08	8,84E-08	1,04E-07	1,84E-07	4,82E-07	2,82E-07
1300/160 10h			7,34E-08	1,00E-07	1,87E-07	1,86E-07	2,96E-07	
1300/160 20h	1,86E-08	6,82E-08	1,43E-07	2,16E-07	3,28E-07	3,88E-07	6,29E-07	
1400/160 0h			3,679E-08	6,861E-08	8,718E-08	1,676E-07	1,39E-07	
1400/160 6h		6,18E-08	0,13E-08	1,29E-07	1,40E-07	2,07E-07	4,82E-07	
1400/160 10h		2,31E-08	1,20E-07	1,18E-07	1,61E-07	1,80E-07	4,86E-07	
1400/160 20h		7,86E-08	1,82E-07	2,04E-07	3,80E-07	4,44E-07	6,79E-07	
1460/160 0h			2,16E-07	2,38E-07	3,18E-07	3,44E-07	6,91E-07	
1460/160 6h			4,13E-08	1,44E-07	1,71E-07	2,08E-07	2,00E-07	3,87E-07
1460/160 10h			7,20E-08	9,28E-08	8,27E-08	1,40E-07	2,03E-07	3,18E-07
1460/160 20h		1,40E-08	6,49E-08	7,30E-08	1,04E-07	1,31E-07	2,08E-07	2,71E-07
1600 2h	9,99E-08	1,08E-08	1,84E-08	1,78E-08	1,70E-08	1,86E-08	2,03E-08	2,63E-08

Conductividade do grão de CGd (S/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
1260/16C 0 h	8,94E-08	1,80E-06	4,93E-06	1,13E-04	2,41E-04		
1260/16C 6 h	8,04E-08	2,21E-06	6,44E-06	1,26E-04	2,21E-04	4,97E-04	
1260/16C 10 h		1,14E-06	2,41E-06	6,90E-05	1,60E-04	3,42E-04	
1260/16C 20 h	1,67E-08	8,68E-08	1,38E-06	3,33E-05	8,88E-06	1,40E-04	
1900/16C 0 h	7,98E-08	2,97E-06	6,66E-06	1,32E-04	2,82E-04		
1900/16C 6 h	9,44E-08	2,99E-06	8,84E-06	1,48E-04	3,10E-04	6,82E-04	1,20E-03
1900/16C 10h	4,72E-08	1,28E-06	3,49E-06	8,26E-05	1,73E-04	3,67E-04	8,66E-04
1900/16C 20h	4,80E-08	1,80E-06	4,17E-06	9,12E-05	1,88E-04	3,80E-04	8,67E-04
1400/16C 0 h	8,04E-08	2,46E-06	6,88E-06	1,28E-04	2,82E-04	4,98E-04	9,12E-04
1400/16C 6 h	7,00E-08	2,00E-06	6,06E-06	1,10E-04	2,32E-04	8,48E-04	
1400/16C 10h	6,42E-08	1,68E-06	3,83E-06	9,17E-05	1,88E-04	3,68E-04	8,61E-04
1400/16C 20h	8,78E-08	1,98E-06	4,83E-06	1,01E-04	2,14E-04	3,93E-04	7,03E-04
1460/16C 0 h	1,08E-06	2,39E-06	6,81E-06	1,28E-04	2,31E-04	4,37E-04	
1460/16C 6 h	8,28E-08	1,94E-06	4,88E-06	1,14E-04	2,28E-04	2,78E-04	4,30E-04
1460/16C 10h	6,90E-08	1,86E-06	4,14E-06	8,82E-05	1,81E-04	3,69E-04	8,42E-04
1460/16C 20h	8,33E-08		4,70E-06	1,02E-04	2,08E-04	4,07E-04	8,83E-04
1600 2h	6,98E-08	1,78E-06	4,32E-06	9,67E-05	2,00E-04	3,77E-04	8,78E-04

Condutividade do contorno de grão de CGd (S/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
1260/1160 0 h	6,21E-08	2,07E-06	4,22E-05	9,80E-05	1,95E-04		
1260/1160 5 h	8,29E-08	1,87E-06	4,89E-05	9,48E-05	2,59E-04	4,82E-04	
1260/1160 10 h		2,81E-06	6,60E-05	1,80E-04	4,06E-04	1,05E-03	
1260/1160 20 h	1,14E-08	4,57E-06	1,01E-05	2,73E-05	8,21E-05	1,38E-04	
1300/1160 0h	8,13E-08	2,27E-06	6,93E-05	1,46E-04	2,83E-04		
1300/1160 5h	9,06E-08	2,18E-06	6,44E-05	1,40E-04	2,80E-04	6,81E-04	9,17E-04
1300/1160 10h	6,64E-08	1,58E-06	4,68E-05	1,28E-04	3,28E-04	7,32E-04	1,17E-03
1300/1160 20h	5,23E-08	1,87E-05	4,78E-05	1,05E-04	3,17E-04	5,61E-04	9,93E-04
1400/1160 0h	9,86E-08	2,98E-06	7,24E-05	1,88E-04	4,24E-04	8,42E-04	1,48E-03
1400/1160 5h	7,16E-08	1,87E-06	4,78E-05	1,28E-04	2,79E-04	9,70E-04	
1400/1160 10h	6,23E-08	1,88E-05	5,12E-05	1,34E-04	3,16E-04	6,49E-04	1,20E-03
1400/1160 20h	7,86E-08	2,39E-06	8,08E-05	1,86E-04	3,83E-04	7,56E-04	1,38E-03
1460/1160 0h	1,20E-06	2,89E-06	7,32E-05	1,78E-04	3,88E-04	7,39E-04	
1460/1160 5h	6,28E-08	2,09E-06	6,22E-05	1,44E-04	3,38E-04	3,99E-04	8,48E-04
1460/1160 10h	6,48E-08	1,84E-06	4,31E-05	1,07E-04	2,37E-04	6,12E-04	9,34E-04
1460/1160 20h	6,88E-08		4,84E-05	1,29E-04	2,81E-04	6,93E-04	1,08E-03
1600 2h	2,22E-07	8,78E-07	1,79E-06	4,38E-06	1,00E-05	2,08E-06	4,08E-06

Conductividade total de CGd (S/cm) em função da temperatura de medida

Amostragem	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C	800 °C
1200/1160 0h	2,88E-02	1,80E-04	2,27E-04	6,16E-05	1,03E-04					3,32E-03			1,01E-02	3,62E-02
1200/1160 6h	3,07E-02	6,60E-04	2,68E-04	6,39E-05	1,16E-04	2,39E-04				3,72E-03	8,74E-03		1,62E-02	3,43E-02
1200/1160 10h		7,89E-04	1,89E-04	4,82E-05	1,10E-04	2,69E-04				4,04E-03	1,17E-02		3,62E-02	6,62E-02
1200/1160 20h	6,69E-02	2,89E-04	6,79E-04	1,63E-05	3,21E-04	6,60E-05				6,73E-03	1,63E-02		6,12E-02	1,29E-01
1300/1160 0h	3,69E-02	1,16E-04	2,67E-04	6,52E-05	1,39E-04			6,62E-04	1,59E-03	3,72E-03	7,72E-03		2,27E-02	4,67E-02
1300/1160 6h	4,62E-02	1,29E-04	3,03E-04	7,16E-05	1,67E-04	2,89E-04	6,20E-04			4,91E-03	9,07E-03		2,42E-02	2,72E-02
1300/1160 10h	2,66E-02	7,09E-04	1,69E-04	4,69E-05	1,13E-04	2,40E-04	4,26E-04			3,42E-03	5,64E-03		1,62E-02	3,17E-02
1300/1160 20h	2,46E-02	6,17E-04	2,22E-04	4,89E-05	1,16E-04	2,19E-04	3,69E-04			3,42E-03	5,02E-03		1,62E-02	3,43E-02
1400/1160 0h	4,43E-02	1,24E-04	3,16E-04	7,67E-05	1,62E-04	3,13E-04	6,69E-04			4,62E-03	8,62E-03		2,42E-02	6,43E-02
1400/1160 6h	3,64E-02	6,89E-04	2,69E-04	6,92E-05	1,27E-04	4,62E-04				4,61E-03	8,39E-03		1,61E-02	3,13E-02
1400/1160 10h	2,80E-02	6,67E-04	2,16E-04	6,69E-05	1,16E-04	2,31E-04	4,22E-04			3,69E-03	5,34E-03		1,62E-02	3,72E-02
1400/1160 20h	3,69E-02	1,09E-04	2,89E-04	6,29E-05	1,39E-04	2,89E-04	4,67E-04			3,62E-03	5,67E-03		1,61E-02	4,01E-02
1460/1160 0h	6,69E-02	1,30E-04	3,16E-04	7,39E-05	1,62E-04	2,74E-04				4,12E-03	7,22E-03	2,01E-03	2,02E-02	4,32E-02
1460/1160 6h	3,14E-02	6,62E-04	2,67E-04	6,34E-05	1,39E-04	1,63E-04	2,69E-04			4,02E-03	7,21E-03		1,67E-02	4,32E-02
1460/1160 10h	2,62E-02	6,22E-04	2,11E-04	4,69E-05	1,09E-04	2,11E-04	3,61E-04			3,72E-03	5,62E-03		1,62E-02	3,64E-02
1460/1160 20h	3,09E-02		2,39E-04	6,69E-05	1,26E-04	2,41E-04	4,22E-04			3,62E-03	5,62E-03	1,59E-03	1,62E-02	3,64E-02
1600 2h	2,14E-02	6,61E-02	1,72E-04	4,17E-05	6,64E-05	1,67E-05	3,64E-05			4,02E-03	7,62E-03		1,62E-02	2,61E-02

Capacitância do grão de CGd (F/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
1260/1160 0 h	7,26E-11	7,01E-11	7,62E-11	7,22E-11	6,22E-11		
1260/1160 6 h	6,49E-11	7,49E-11	6,93E-11	6,30E-11	2,60E-10	6,06E-11	
1260/1160 10 h		6,16E-11	6,66E-11	1,07E-10	1,36E-10	2,03E-10	
1260/1160 20 h	1,13E-10	1,16E-10	1,23E-10	1,20E-10	1,96E-10	6,69E-11	
1300/1160 0 h	6,60E-11	6,38E-11	1,06E-10	1,26E-10	1,61E-10		
1300/1160 5 h	4,73E-11	3,50E-11	3,77E-11	4,50E-11	3,69E-11	2,79E-11	3,06E-12
1300/1160 10h	6,17E-11	6,68E-11	1,13E-10	1,66E-10	3,07E-10	4,78E-10	4,39E-10
1300/1160 20h	1,06E-10	6,62E-11	1,36E-10	1,43E-10	3,36E-10	4,39E-10	6,24E-10
1400/1160 0 h	6,36E-11	6,46E-11	7,66E-11	1,16E-10	1,47E-10	1,66E-10	6,14E-11
1400/1160 6 h	6,47E-11	6,33E-11	6,28E-11	6,61E-11	6,33E-11	2,16E-11	
1400/1160 10h	6,23E-11	1,03E-10	1,24E-10	1,66E-10	2,61E-10	3,69E-10	6,41E-10
1400/1160 20h	1,08E-10	1,19E-10	1,33E-10	2,40E-10	2,61E-10	6,22E-10	7,64E-10
1460/1160 0 h	6,93E-11	1,17E-10	1,43E-10	1,61E-10	2,93E-10	4,03E-10	
1460/1160 6 h	6,37E-11	1,06E-10	1,18E-10	1,23E-10	2,67E-10	2,67E-10	6,37E-11
1460/1160 10h	6,62E-11	1,06E-10	1,12E-10	1,79E-10	2,36E-10	3,11E-10	1,06E-10
1460/1160 20h	6,43E-11	1,19E-10	1,16E-10	1,66E-10	2,66E-10	3,66E-10	4,42E-10
1600 2h	6,76E-11	6,62E-11	1,26E-10	1,60E-10	1,67E-10	1,67E-10	1,34E-10

Capacitância aparente do contorno grão de C/Gd (F/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
1260/1160 0h	1,77E-07	6,96E-08	4,98E-07	9,60E-07	1,86E-06		
1260/1160 6h	3,02E-08	3,26E-07	6,68E-07	1,46E-06	1,27E-06	3,60E-06	
1260/1150 10h		7,53E-08	1,20E-07	2,17E-07	2,28E-07	2,86E-07	
1260/1160 20h	2,92E-08	6,81E-08	9,88E-08	1,42E-07	1,88E-07	3,10E-07	
1300/1160 0h	2,12E-08	6,86E-08	8,86E-08	1,48E-07	2,81E-07		
1300/1160 6h	2,88E-08	1,61E-07	2,70E-07	3,48E-07	6,96E-07	1,01E-06	2,33E-06
1300/1160 10h	2,23E-08	4,04E-08	6,20E-08	8,91E-08	6,12E-08	1,01E-07	4,18E-07
1300/1160 20h	1,90E-08	6,70E-08	8,44E-08	1,78E-07	6,06E-08	2,28E-07	6,43E-07
1400/1160 0h	1,06E-08	2,24E-08	3,31E-08	3,96E-08	6,03E-08	7,33E-08	1,80E-07
1400/1160 6h	9,77E-08	2,73E-08	6,02E-08	4,80E-08	7,88E-08	3,27E-07	
1400/1160 10h	1,78E-08	2,98E-08	3,16E-08	4,28E-08	4,27E-08	6,11E-08	1,02E-07
1400/1160 20h	2,38E-08	3,46E-08	6,10E-08	3,11E-08	6,92E-08	6,49E-08	1,18E-07
1460/1160 0h	2,82E-08	3,28E-08	3,81E-08	4,81E-08	4,88E-08	7,04E-08	
1460/1160 6h	2,06E-08	3,09E-08	4,38E-08	4,49E-08	4,37E-08	7,33E-08	1,26E-07
1460/1160 10h	1,67E-08	2,23E-08	3,08E-08	2,71E-08	3,81E-08	4,81E-08	7,42E-08
1460/1160 20h	1,20E-08	2,30E-08	2,63E-08	2,06E-08	2,17E-08	3,14E-08	3,77E-08
1600 2h	9,74E-08	1,14E-08	1,22E-08	1,36E-08	1,62E-08	1,74E-08	2,04E-08

Condutividade do grão de CY + Ga e CGd + Ga (S/cm) em função da temperatura de medida

Simetria/pla	200 °C	226 °C	260 °C	276 °C	300 °C	326 °C	360 °C
CY+Ga 1260/160 10h	1,71E-06	6,88E-06	1,80E-06			1,81E-04	3,66E-04
CY+Ga 1300/160 0h	1,86E-06	4,11E-06	9,01E-06	2,21E-06	6,44E-06	1,29E-04	2,80E-04
CY+Ga 1300/160 10h	3,26E-06	1,94E-06	4,21E-06	1,00E-04	1,97E-04	3,40E-04	6,00E-04
CGd+Ga 1260/160 10h	2,16E-06	7,22E-06	1,85E-06	6,30E-06	1,13E-04	2,29E-04	4,30E-04
CGd+Ga 1300/160 0h	7,69E-06	2,31E-06	5,88E-06	1,38E-04	2,71E-04	6,46E-04	
CGd+Ga 1300/160 10h	1,09E-06	3,27E-06	7,69E-06	1,80E-04	3,43E-04	6,28E-04	1,11E-03

Condutividade do contorno de grão de CY+Ga e CGd+Ga (S/cm) em função da temperatura de medida

Simetria/pla	200 °C	226 °C	260 °C	276 °C	300 °C	326 °C	360 °C
CY+G: 1260/160 10h	1,67E-06	4,20E-06	1,39E-06			1,10E-04	2,89E-04
CY+G: 1300/160 0h	1,68E-06	6,29E-06	1,18E-06	2,89E-06	6,84E-06	1,49E-04	2,69E-04
CY+G: 1300/160 10h	1,36E-06	4,19E-06	1,12E-06	2,87E-06	6,29E-06	1,27E-04	2,46E-04
CGd+Ga 1260/160 10h		6,21E-06	1,54E-06	4,13E-06	9,84E-06	2,09E-04	4,29E-04
CGd+Ga 1300/160 0h	1,92E-06	6,19E-06	1,27E-06	4,89E-06	1,02E-04	2,24E-04	
CGd+Ga 1300/160 10h	2,64E-06	6,99E-06	2,23E-06	6,08E-06	1,29E-04	2,88E-04	6,10E-04

Conductividade total de CY+Ga e CGd+Ga (S/cm) em função da temperatura de medida

Sinterização	200 °C	225 °C	240 °C	274 °C	300 °C	325 °C	350 °C	374 °C	400 °C	425 °C	450 °C
CY + Ga 1250/160 10h	0,18E-07	2,36E-06	6,60E-06			6,08E-06	1,63E-04	3,16E-04	1,61E-02	4,26E-02	6,36E-02
CY + Ga 1300/160 0h	0,02E-07	2,31E-06	6,10E-06	1,24E-06	2,66E-06	6,64E-06	1,37E-04		1,26E-02	3,46E-02	6,60E-02
CY + Ga 1300/160 10h	1,12E-06	3,11E-06	6,62E-06	2,38E-06	4,71E-06	9,26E-06	1,74E-04		1,13E-02	2,67E-02	6,36E-02
CGd + Ga 1250/160 10h		3,26E-06	6,61E-06	2,32E-06	6,20E-06	1,08E-04	2,16E-04	3,66E-04	1,67E-02	4,67E-02	9,17E-02
CGd + Ga 1300/160 0h	1,66E-06	4,66E-06	1,26E-06	3,46E-06	7,96E-06	1,66E-04			1,64E-02	4,76E-02	6,66E-02
CGd + Ga 1300/160 10h	2,06E-06	6,76E-06	1,72E-06	4,62E-06	9,67E-06	1,66E-04	3,46E-04	6,21E-04	2,06E-02	6,32E-02	9,66E-02

Capacitância do grão de CY+Ga e CGd+Ga (Fcm) em função da temperatura de medida

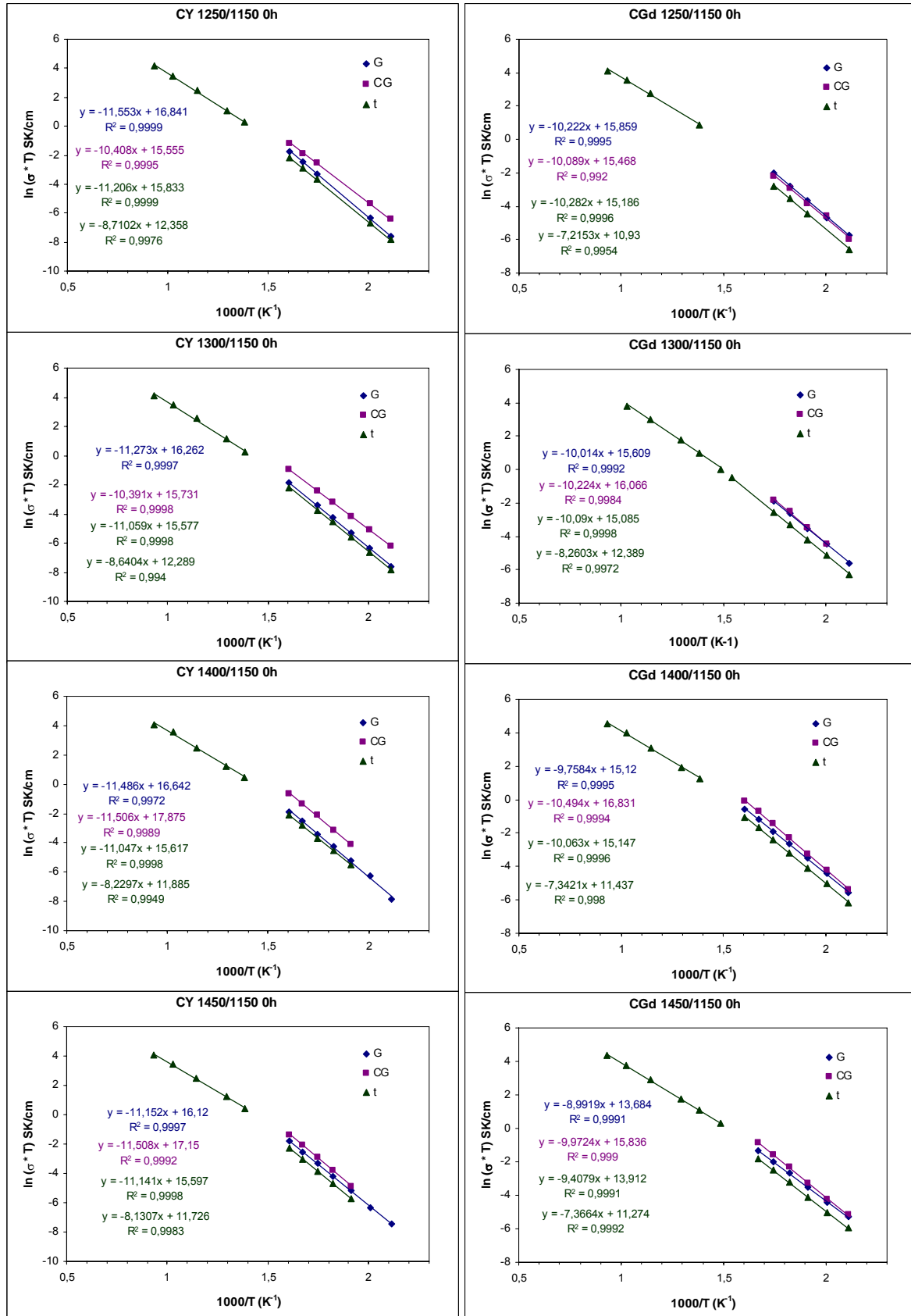
Sinterização	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C
CY + Ga 1250/160 10h	4,62E-11	4,13E-11	4,54E-11			6,60E-11	1,06E-10
CY + Ga 1300/160 0h	9,66E-10	2,19E-09	2,46E-09	2,64E-09	3,06E-09	3,28E-09	3,62E-09
CY + Ga 1300/160 10h	6,28E-11	6,38E-11	9,60E-11	1,10E-10	1,28E-10	2,02E-10	1,63E-10
CGd + Ga 1250/160 10h	3,69E-11	6,06E-11	6,24E-11	6,28E-11	6,39E-11	9,21E-11	1,36E-10
CGd + Ga 1300/160 0h	6,67E-11	6,36E-11	7,79E-11	1,13E-10	1,48E-10	1,62E-10	
CGd + Ga 1300/160 10h	6,30E-11	7,09E-11	9,71E-11	9,66E-11	1,08E-10	2,03E-10	2,04E-10

Capacitância aparente do contorno de grão de CY+Ga e CGd+Ga (Fcm) em função da temperatura de medida

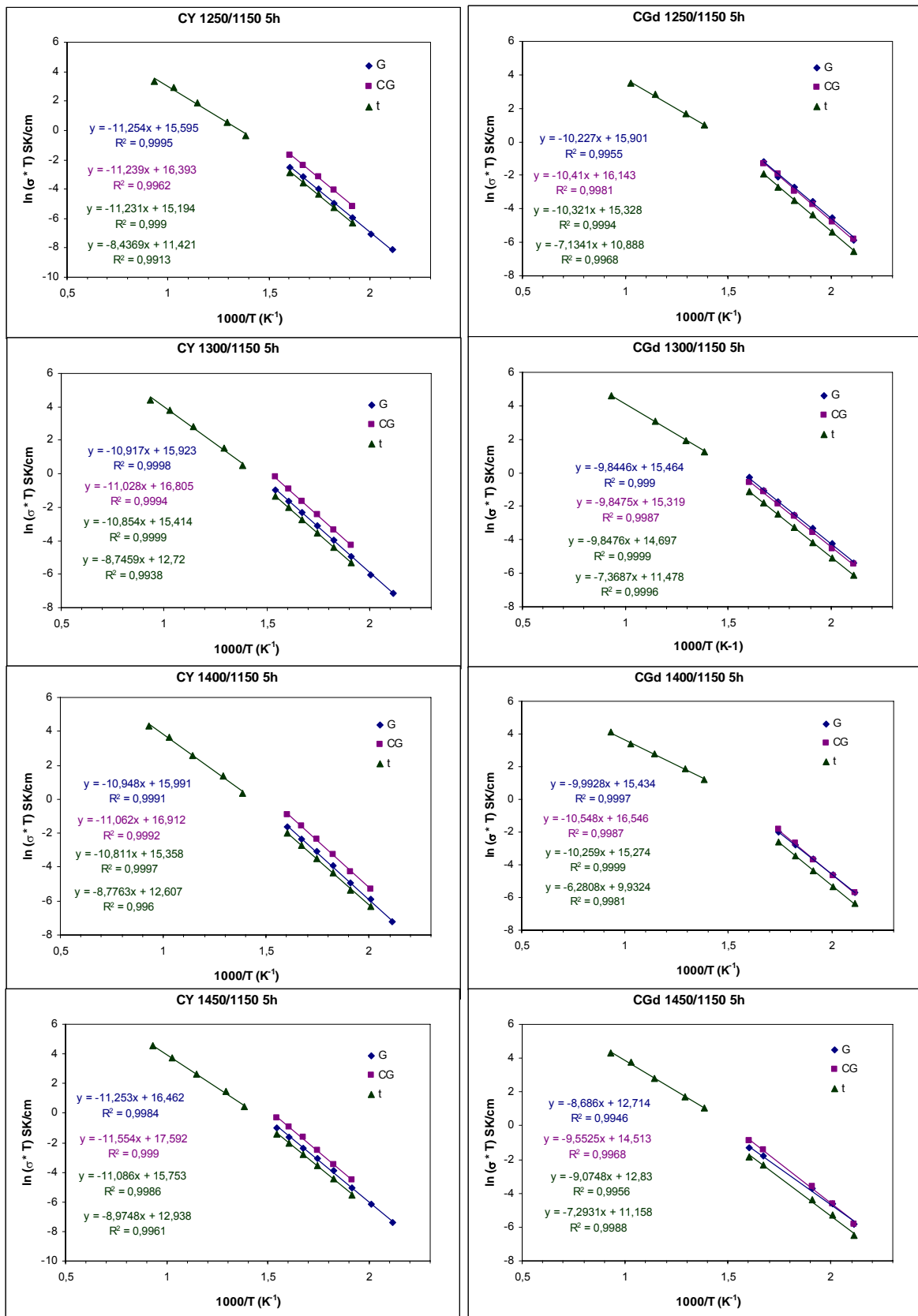
Sinterizado	200 °C	226 °C	268 °C	276 °C	300 °C	326 °C	360 °C
CY+G ■ 1250/1160 10h	1,10E-00	2,19E-00	2,77E-00			4,96E-00	6,02E-00
CY+G ■ 1300/1160 0h	2,86E-11	3,07E-11	3,07E-11	3,20E-11	3,79E-11	4,47E-11	4,03E-11
CY+G ■ 1300/1160 10h	1,63E-09	2,02E-09	1,93E-09	2,14E-09	2,07E-09	2,31E-09	2,71E-09
CGd+G ■ 1280/1160 10h		3,42E-09	4,82E-09	6,84E-09	6,45E-09	6,99E-09	6,66E-09
CGd+G ■ 1300/1160 0h	2,28E-09	2,88E-09	2,76E-09	2,89E-09	2,77E-09	3,44E-09	
CGd+G ■ 1300/1160 10h	2,80E-09	3,19E-09	3,98E-09	3,41E-09	3,61E-09	3,91E-09	4,27E-09

APÊNDICE B

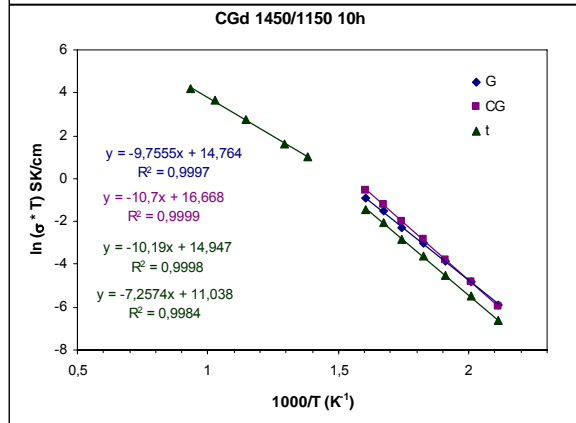
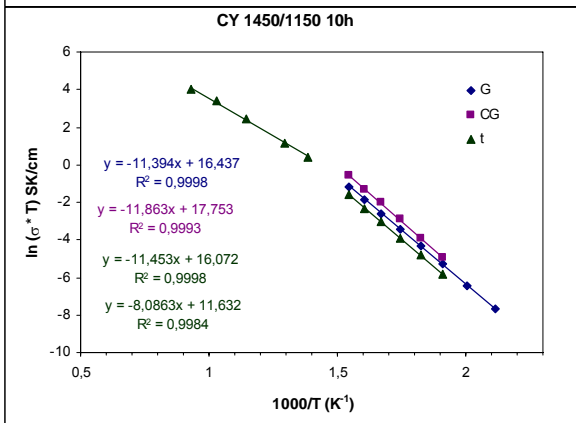
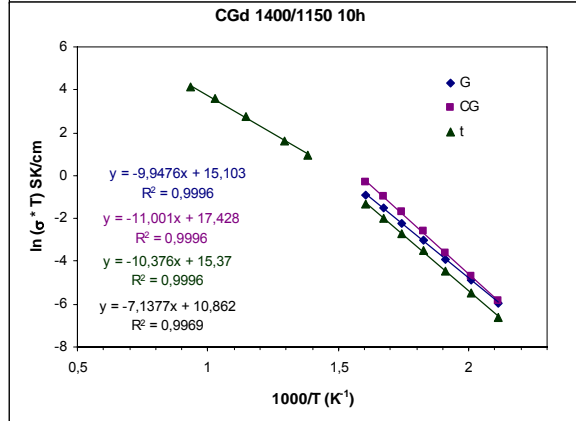
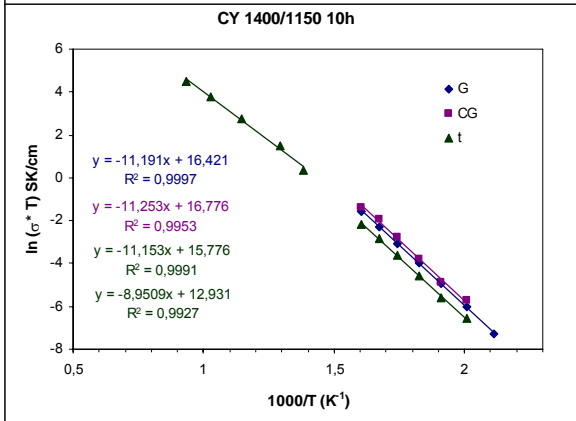
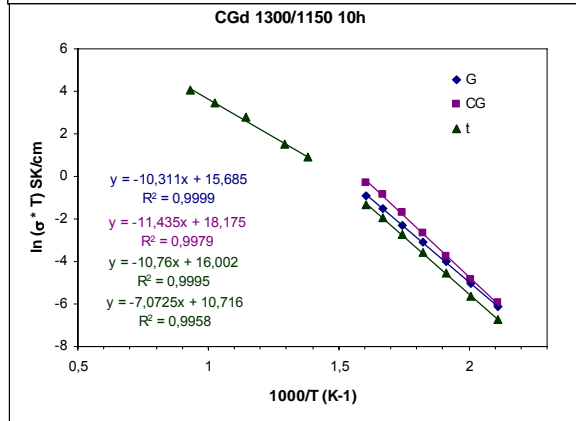
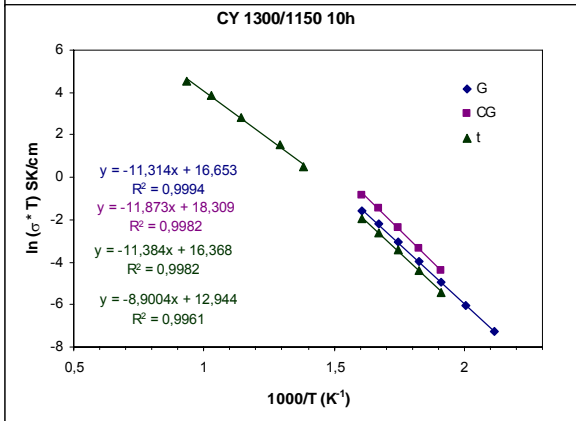
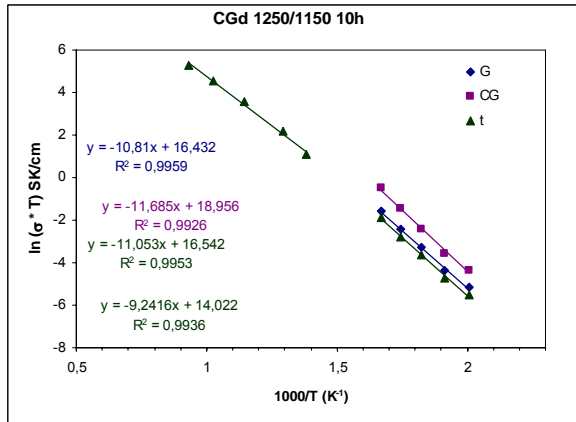
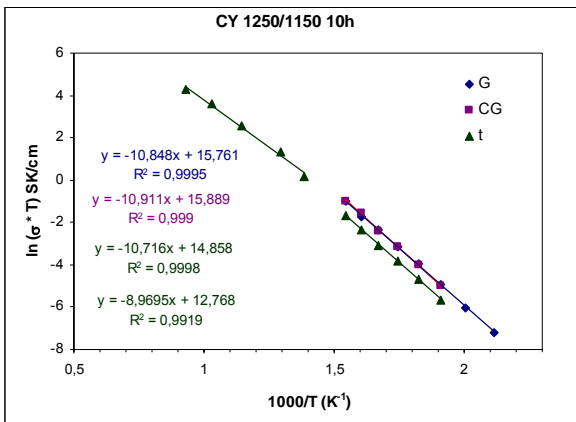
Gráficos de Arrhenius de CY e CGd sinterizadas com 0 h de patamar a 1150 °C



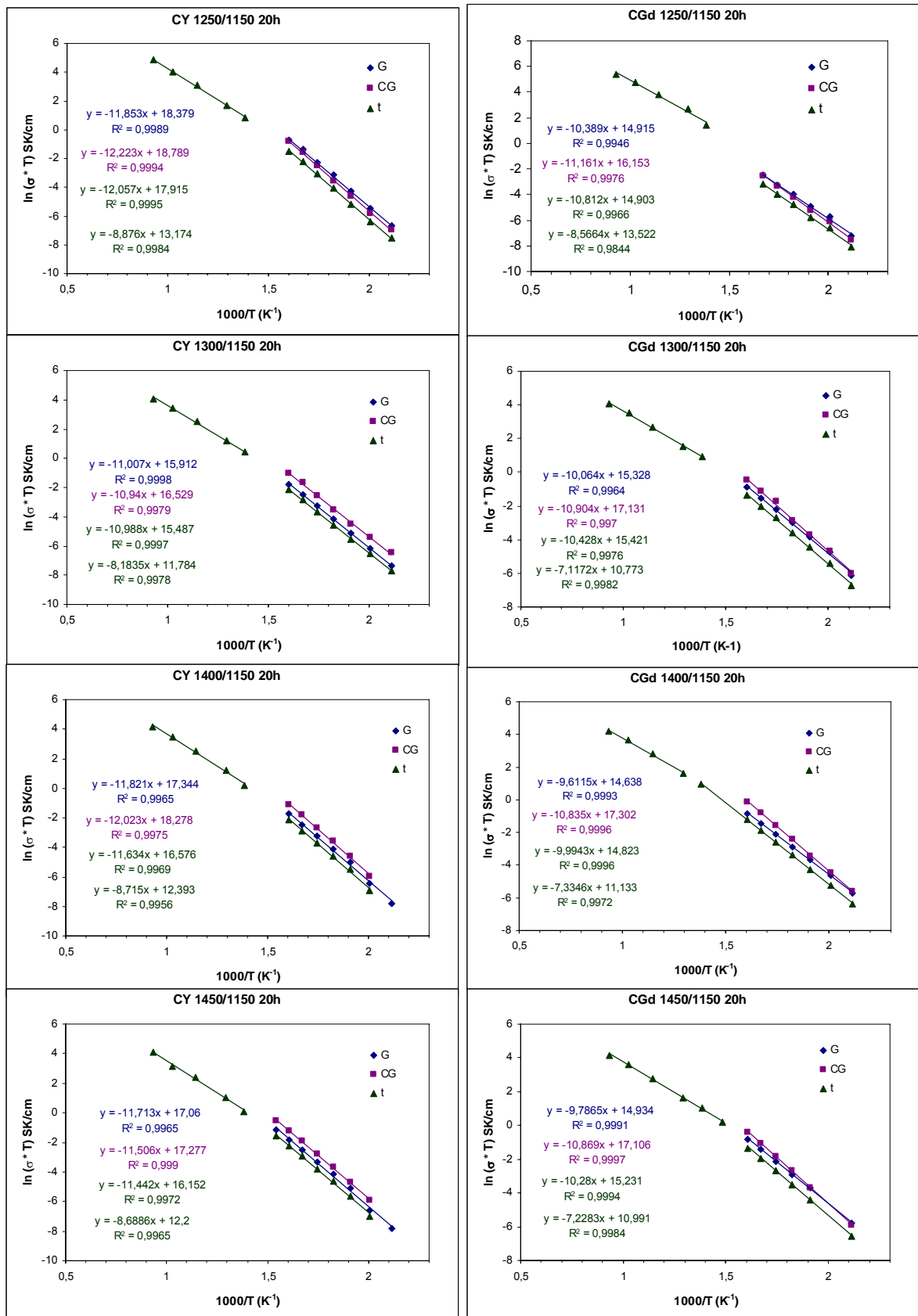
Gráficos de Arrhenius de CY e CGd sinterizadas com 5 h de patamar a 1150 °C



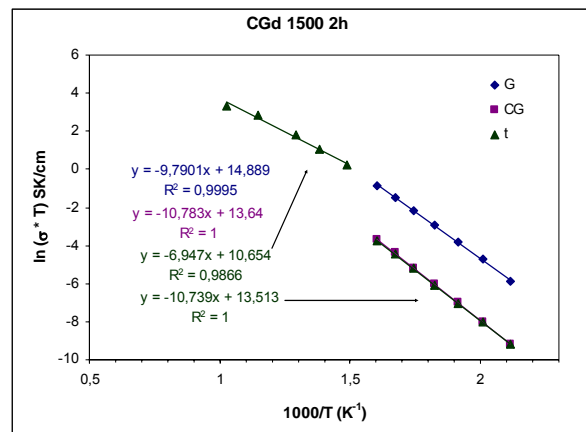
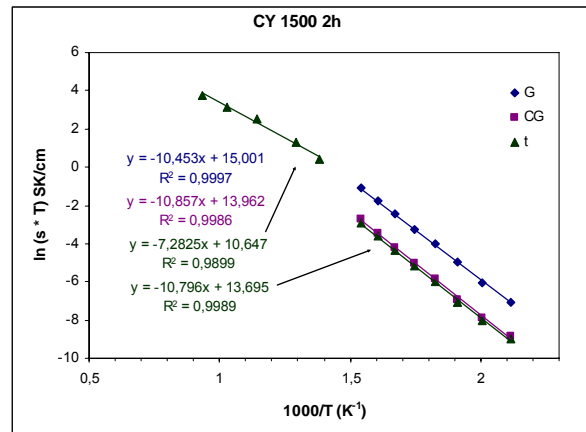
Gráficos de Arrhenius de CY e CGd sinterizadas com 10 h de patamar a 1150 °C



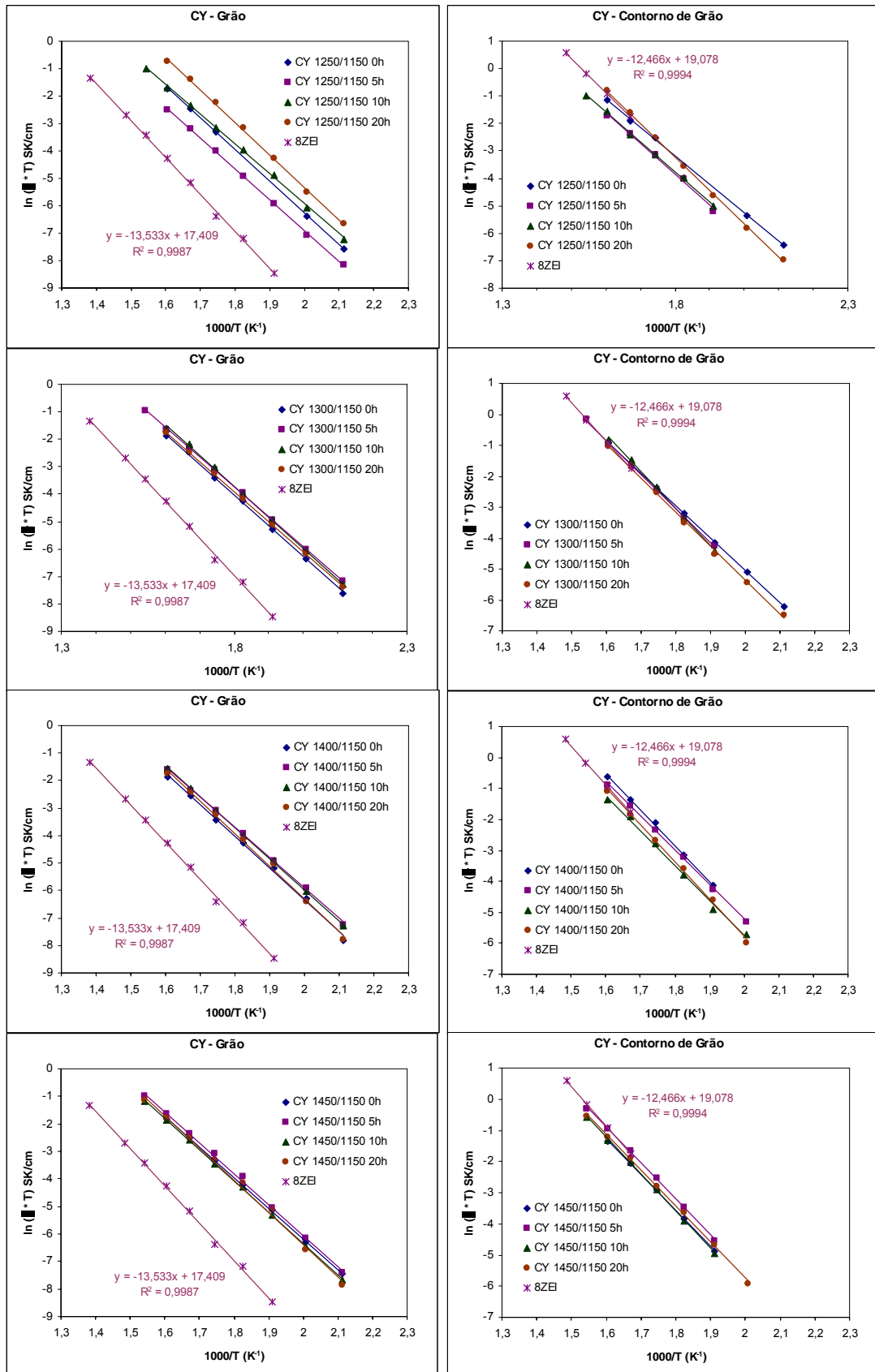
Gráficos de Arrhenius de CY e CGd sinterizadas com 20 h de patamar a 1150 °C



Gráficos de Arrhenius de CY e CGd sinterizadas a 1500 °C por 2 h



Arrhenius da composição CY em comparação com a composição 8ZEI



Arrhenius da composição CGd em comparação com a composição 8ZEI

