

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

ELETRÓLITOS MONO E MULTICAMADAS DE CÉRIA E ZIRCÔNIA
PREPARADOS POR COLAGEM DE FITA

Thiago Dias

São Carlos
2009

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

ELETRÓLITOS MONO E MULTICAMADAS DE CÉRIA E ZIRCÔNIA
PREPARADOS POR COLAGEM DE FITA

Thiago Dias

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

Orientador: Dra Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

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

D541em

Dias, Thiago.

Eletrólitos mono e multicamadas de céria e zircônia preparados por colagem de fita / Thiago Dias. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
170 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Células a combustível. 2. Eletrólitos. 3. Colagem de fita. 4. Céria dopada. 5. Oxido de zircônio. I. Título.

CDD: 621.312429 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Bazílio Jacomini Filho (Dide).

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2005), Bacharel em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

THIAGO DIAS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE SETEMBRO DE 2009

BANCA EXAMINADORA:



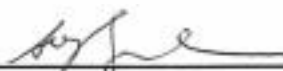
Prof.^a. Dr.^a. Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza
DEMa - UFSCar



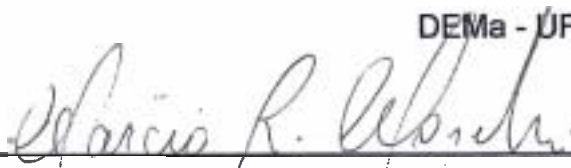
Prof.^a. Dr.^a. Rosana Zacarias Domingues
DQ - UFMG



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno
IQ – UNESP



Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
DEMa - UFSCar



Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli
DEMa - UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Dulcina M. P. Ferreira de Souza pelos valiosos ensinamentos, pela motivação e por tornar tão gratificante trabalhar em pesquisa científica.

Aos companheiros de trabalho que gentilmente contribuíram com o desenvolvimento dessa tese. Ao Guilherme B. Crochemore que pacientemente me ajudou com a parte de microscopia eletrônica de varredura. À Lúcia A. Villas Boas e Ariane S. Melo que contribuíram com ensaios de espectroscopia de impedância e análises de tamanho de partículas. Aos companheiros Charles L. Silva, Glauber S. Godói, Camila M. Lapa, Raphael F. Marcomini, Camila M. Hosken, Fábio C. Antunes, Wilben M. Bohac pelas discussões e pelo ótimo ambiente de trabalho.

À minha mãe Anna, pessoa mais linda desse mundo. Às minhas irmãs Márcia e Mércia, minhas mães mais novas. Ao meu irmão Júnior que se foi, mas que sempre me protege. À Ana Paula, amor da minha vida. Aos meus queridos sobrinhos Moreno, Raul, Vicente, Ivan e Sofia.

Ao meu primo Rodrigo (Purga) e a meu amigo Rodrigo Bártoli pelo incentivo em seguir essa carreira.

À Rede PaCOS, FINEP e CNPq pelo suporte financeiro.

Aos técnicos Walter Mariano, José Binoto, Zezinho, Maria Helena, Diego e Alemão.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a obtenção de eletrólitos bicamadas a partir da técnica de colagem de fitas. Esses eletrólitos foram compostos por uma camada de céria dopada com 10% mol de gadolínia (CDG) e outra de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI-8). Fitas de CDG foram preparadas com pó da Fuel Cell Materials (FCM) e pó obtido por mistura de óxidos. Fitas de ZEI-8 foram obtidas a partir de pó da Tosoh Corporation. Na primeira etapa do trabalho foram obtidas fitas individuais que, após sinterização resultaram em placas densas de CDG e de ZEI-8. Essas placas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A 350 °C, a máxima condutividade elétrica de placa CDG preparada com pó obtido por mistura de óxidos foi $3,37 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e com pó FCM foi $4,33 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, para placas sinterizadas a 1600 e 1500 °C, respectivamente. Para ZEI-8, a 350 °C, a condutividade elétrica máxima obtida foi $9,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, em placas sinterizadas a 1600 °C, cujo valor está em acordo com a literatura. Placas bicamadas CDG/ZEI-8 foram preparadas de duas maneiras, por laminação de fitas e por dupla colagem e sinterizadas a 1600 °C/2 h. As placas produzidas por dupla colagem foram caracterizadas por espectroscopia de impedância e, a 350 °C, a condutividade foi $8,82 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, mais de três vezes menor que a da placa mono camada CDG ($3,21 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), devido à característica resistiva da interface estabelecida entre CDG e ZEI-8 durante a sinterização. Análise das placas bicamadas por MEV mostrou que as espessuras de CDG e de ZEI-8 foram 140 e 24 μm , respectivamente. A adesão entre as camadas de CDC e ZEI-8 foi atribuída à formação de segunda fase na interface que foi responsável pela característica resistiva da interface.

MONO AND MULTI-LAYER ELECTROLYTES OF CERIA AND ZIRCONIA PREPARED BY TAPE CASTING

ABSTRACT

In this work it was investigated bi-layer electrolytes prepared by the tape casting technique. These electrolytes were composed of one layer of 10 mol% gadolinia doped ceria (CDG) and another one of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (ZEI-8). CDG tapes were prepared with powder from Fuel Cell Materials (FCM) and powder obtained by oxide mixing. ZEI-8 tapes were prepared with powder from Tosoh Corporation. In the first step, CDG and ZEI-8 tapes were prepared and dense plates were obtained after sintering. Sintered plates were characterized by impedance spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). At 350 °C, the highest electrical conductivity of CDG samples prepared with powder obtained by oxide mixing and sintered at 1600 °C was $3.37 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ and with FCM powder sintered at 1500 °C was $4.33 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. At the same temperature, ZEI-8 samples sintered at 1600 °C showed $9.6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, which agrees with literature results. CDG/ZEI-8 bi-layers plates were prepared either by lamination or by double tape casting, followed by sintering at 1600 °C/2 h. Sintered bi-layers prepared by double tape casting were characterized by impedance spectroscopy. Electrical conductivity at 350 °C was $8.82 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, three times lower than CDG mono layer ($3.37 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) due to high resistivity of CGD/ZEI-8 interface. The bi-layers SEM analysis showed that layers thickness of CDG and ZEI-8, were 140 μm and 24 μm respectively. The adherence between CDG and ZEI-8 layers was attributed to secondary phase in the interface which was responsible for high resistivity of the CGD/ZEI-8 interface.

PUBLICAÇÕES

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS:

- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Gd-doped ceria (GDC)/Y-doped zirconia (YSZ) bilayer electrolytes. In: Proceedings of the MS&T'08 Materials Science & Technology, Conference and Exhibition, 110th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Pittsburgh-PA, EUA, 2008.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Eletrólitos bicamadas de céria-Gd/zircônia-Y. In: Anais do 5º Seminário da Rede Cooperativa Pilha a Combustível de Óxido Sólido - Rede PaCOS, Rio de Janeiro - RJ, 2008.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Processing of LSM-YSZ composites and electrical characterization. In: Proceedings of the MS&T'08 Materials Science & Technology, Conference and Exhibition, 109th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Detroit-MI, EUA 2007.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas de YSZ obtidas por colagem de fita. In: Anais do 4º Seminário Rede Corporativa Pilha a Combustível de Óxido Sólido - Rede PaCOS, Piracicaba - SP, 2007.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. In: Anais IV Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, 2007.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Obtenção e Caracterização Elétrica de Compósitos LSM-YSZ. In: Anais do 3º Seminário Rede Corporativa Pilha a Combustível de Óxido Sólido - Rede PaCOS, Costa do Sauípe - BA, 2006.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Electrical Conductivity of LSM, YSZ and LSM-YSZ Composites. In: Proceedings of the 5th Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, 2006.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F; SILVA, C. L. LSM - YSZ Interfaces: Microstructure and Electrical Resistivity. In: Proceedings of the 5th Brazilian MRS Meeting, MICROMAT, Florianópolis – SC, 2006.
- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Obtenção e Caracterização de Compósitos LSM-YSZ para Aplicação como Catodo em Células a Combustível do Tipo SOFC. In: Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, 2005.

- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Compósitos LSM-YSZ: Obtenção e Caracterização Física. In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 2004.

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO:

- DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. In: Revista Matéria (UFRJ), v. 13, p. 448-461, 2008.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | |
|---|-------|
| BANCA EXAMINADORA | I |
| AGRADECIMENTOS | III |
| RESUMO | IV |
| ABSTRACT | VII |
| PUBLICAÇÕES..... | VII |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS | XI |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | XV |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XVIII |
| SÍMBOLOS E ABREVIações | XXV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (PACOS) | 3 |
| 2.2. CONDUTIVIDADE IÔNICA EM ÓXIDOS CERÂMICOS | 6 |
| 2.2.1. Portadores de Carga..... | 6 |
| 2.2.2. Números de Transferência..... | 7 |
| 2.2.3. Condutividade Iônica..... | 8 |
| 2.3. MATERIAIS PARA ELETRÓLITO | 9 |
| 2.3.1. Zircônia | 10 |
| 2.3.2. Céria | 12 |
| 2.3.3. Pós nanométricos | 14 |
| 2.3.4. Outros materiais..... | 15 |
| 2.4. COLAGEM DE FITAS CERÂMICAS | 15 |
| 2.5. SUSPENSÕES PARA COLAGEM DE FITA CERÂMICAS | 21 |
| 2.5.1. Pós cerâmicos | 23 |
| 2.5.2. Solventes | 25 |
| 2.5.3. Dispersantes | 26 |
| 2.5.4. Ligantes | 27 |
| 2.5.5. Plastificantes..... | 28 |
| 2.6. ELETRÓLITOS DE CÉRIA E DE ZIRCONIA OBTIDOS POR COLAGEM DE FITA | 29 |
| 2.7. ELETRÓLITOS BICAMADAS | 31 |

| | |
|---|----|
| 2.8. LAMINAÇÃO DE FITAS..... | 36 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 39 |
| 3.1. SÍNTESE DE $CE_{0,8}GD_{0,2}O_{2-\Delta}$ | 39 |
| 3.2. MOAGEM DE $CE_{0,8}GD_{0,2}O_{2-\Delta}$ | 40 |
| 3.3. SÍNTESE DE $CE_{0,8}GD_{0,2}O_{2-\Delta}$ DOPADO COM COBALTO | 40 |
| 3.4. PREPARO DE SUSPENSÕES..... | 40 |
| 3.5. PREPARATIVOS PARA COLAGEM | 41 |
| 3.6. VISCOSIDADE | 41 |
| 3.7. COLAGEM DE FITA | 42 |
| 3.8. CORTE DE AMOSTRAS VERDES | 43 |
| 3.9. DENSIDADE A VERDE..... | 43 |
| 3.10. LAMINAÇÃO DE FITAS..... | 43 |
| 3.11. SUBSTRATOS DE QUEIMA..... | 43 |
| 3.12. QUEIMA DE AMOSTRAS OBTIDAS POR COLAGEM DE FITA | 44 |
| 3.13. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS | 44 |
| 3.13.1. Densidade | 44 |
| 3.13.2. Caracterização elétrica..... | 45 |
| 3.14. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 46 |
| 4. RESULTADO E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1. ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (ZEI-8) | 47 |
| 4.1.1. Suspensões..... | 47 |
| 4.1.2. Peças verdes..... | 51 |
| 4.1.3. Peças sinterizadas | 58 |
| 4.1.3.1. Substratos de queima..... | 58 |
| 4.1.3.2. Amostras sinterizadas | 59 |
| 4.1.3.3. Condutividade elétrica | 63 |
| 4.1.3.4. Microestrutura..... | 73 |
| 4.1.4. Conclusão parcial (ZEI-8)..... | 76 |
| 4.2. CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA (CDG-CS) | 76 |
| 4.2.1. Suspensões..... | 77 |
| 4.2.2. Peças verdes..... | 79 |
| 4.2.3. Peças sinterizadas | 83 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.3.1. Substratos de queima | 83 |
| 4.2.3.2. Amostras sinterizadas..... | 87 |
| 4.2.3.3. Condutividade elétrica..... | 89 |
| 4.2.3.4. Microestrutura | 103 |
| 4.2.4. Conclusões parciais (CDG-cs)..... | 104 |
| 4.3. CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA DA FUEL CELL MATERIALS (CDG-FCM) | 105 |
| 4.3.1. Suspensões | 105 |
| 4.3.2. Peças verdes | 107 |
| 4.3.3. Peças sinterizadas | 109 |
| 4.3.3.1. Substratos de queima | 109 |
| 4.3.3.2. Densidade | 109 |
| 4.3.3.3. Condutividade elétrica..... | 112 |
| 4.3.3.4. Microestrutura | 124 |
| 4.3.4. Conclusões parciais (CDG-FCM)..... | 128 |
| 4.4. BICAMADAS CÉRIA-ZIRCÔNIA | 129 |
| 4.4.1. Bicamadas obtidas por prensagem de pó..... | 129 |
| 4.4.2. Bicamadas obtidas por laminação de fitas..... | 130 |
| 4.4.2.1. Microestrutura | 136 |
| 4.4.2.2. Multicamadas de CDG-cs | 139 |
| 4.4.3. Bicamadas obtidas por dupla colagem | 141 |
| 4.4.3.1. Microestrutura | 145 |
| 4.4.3.2. Condutividade elétrica..... | 150 |
| 4.4.4. Conclusões parciais (Bicamadas céria/zircônia)..... | 153 |
| 5. CONCLUSÃO | 155 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 157 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 159 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 3.1 Equipamentos utilizados..... | 38 |
| Tabela 3.2 Matérias primas utilizadas no preparo de suspensões..... | 40 |
| Tabela 4.1 Parâmetros de colagem utilizados para composições A9b e B9... | 48 |
| Tabela 4.2 Composição das suspensões de ZEI-8 coladas..... | 49 |
| Tabela 4.3 Pressão de vapor dos solventes xilol e etanol [106]..... | 54 |
| Tabela 4.4 Materiais comerciais utilizados como substrato de queima..... | 57 |
| Tabela 4.5 Substratos de queima preparados durante o trabalho..... | 58 |
| Tabela 4.6 Composições de fitas ZEI-8 coladas finas..... | 62 |
| Tabela 4.7 Composições das suspensões de CDG-cs coladas, pó de 0,56 µm. | 77 |
| Tabela 4.8 Composições das suspensões de CDG-cs coladas, pó de 0,38 µm. | 77 |
| Tabela 4.9 Composições de plastificantes utilizadas para testes de colagem por evaporação..... | 82 |
| Tabela 4.10 – Principais materiais testados como substratos para queima de fitas de CDG-cs e a densidade geométrica de cada um..... | 84 |
| Tabela 4.11 – Cargas utilizadas sobre amostras H4 durante a queima..... | 86 |
| Tabela 4.12 Composição das suspensões de CDG-FCM I e II coladas..... | 106 |
| Tabela 4.13 Retração linear de queima de amostras de céria e de zircônia obtidas por prensagem de pós..... | 129 |
| Tabela 4.14 Bicamadas CDG-cs/ZEI-8 obtidas por laminação..... | 132 |
| Tabela 4.15 Estrutura de camadas de amostras multicamadas céria/zircônia. | 136 |
| Tabela 4.16 Fitas bicamadas CDG/ZEI-8 preparadas..... | 142 |
| Tabela 4.17 Frequências de relaxação de semicírculos observados em Bic4, H10 e B5 a 400 °C..... | 152 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Estrutura de uma pilha PaCOS e seu funcionamento... | 3 |
| Figura 2.2 Esquema do aparato utilizado para o teste de pilhas..... | 4 |
| Figura 2.3 Desempenho de pilhas sob densidade de corrente variável [5]..... | 5 |
| Figura 2.4 Princípios básicos do processo de colagem de fitas cerâmicas..... | 17 |
| Figura 2.5 Etapas do processo de colagem de fita..... | 19 |
| Figura 2.6 Parâmetros importantes na colagem de fitas [51]..... | 20 |
| Figura 2.7 Comportamentos de suspensões submetidas a cisalhamento [56]. | 22 |
| Figura 2.8 Análise termogravimétrica de PVB Butvar (Solutia)..... | 28 |
| Figura 2.9 Estrutura esquemática de PaCOS com eletrólito bicamada CDG/ZEI- 8..... | 33 |
| Figura 2.10 Modelo de Hellebrand da interpenetração de partículas de pó de cada fita [98]..... | 36 |
| Figura 3.1 Produção de uma fita bicamada por dupla colagem..... | 41 |
| Figura 4.1 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensão de ZEI-8 com diferentes concentrações de dispersante..... | 46 |
| Figura 4.2 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões de ZEI-8 com composição A9b e B9 prontas para colagem..... | 47 |
| Figura 4.3 Fotografia de fita obtida de suspensão contendo apenas etanol como solvente..... | 54 |
| Figura 4.4 Fotografia de fita ZEI-8 B2 mostrando defeito mais freqüente..... | 55 |
| Figura 4.5 Densidade a verde de amostras de ZEI-8..... | 56 |
| Figura 4.6 Valores de densidade como % da densidade teórica de amostras sinterizadas a 1600°C/2h..... | 59 |
| Figura 4.7 Valores de densidade como % da densidade teórica de amostras sinterizadas a 1500°C/2h..... | 60 |
| Figura 4.8 Comparação entre valores de densidade a verde com os de densidade de amostras sinterizadas a 1600°C..... | 60 |
| Figura 4.9 Comparação entre valores de densidade a verde com os de densidade de amostras sinterizadas a 1500°C..... | 61 |
| Figura 4.10 Amostras de ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h..... | 61 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.11 Espectros de impedância de amostras sinterizadas a 1500°C/2h. | 63 |
| Figura 4.12 Condutividade elétrica do grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C/2h..... | 64 |
| Figura 4.13 Condutividade elétrica de contorno de grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C/2h..... | 65 |
| Figura 4.14 Condutividade elétrica total de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C/2h..... | 66 |
| Figura 4.15 Espectros de impedância de amostras sinterizadas a 1600°C/2h. | 67 |
| Figura 4.16 Condutividade elétrica do grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h..... | 68 |
| Figura 4.17 Condutividade elétrica do grão e do contorno de grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h..... | 69 |
| Figura 4.18 Condutividade elétrica total de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h..... | 70 |
| Figura 4.19 – Comparação da condutividade elétrica de amostras mais condutivas..... | 71 |
| Figura 4.20-A Micrografia de ZEI-8 A7 sinterizada a 1500 °C..... | 72 |
| Figura 4.20-B Micrografia de ZEI-8 A7 sinterizada a 1600 °C..... | 73 |
| Figura 4.21-A Micrografia de ZEI-8 B5 sinterizada a 1500 °C..... | 73 |
| Figura 4.21-B Micrografia de ZEI-8 B5 sinterizada a 1600 °C..... | 74 |
| Figura 4.22 Micrografia de ZEI-8 B7 sinterizada a 1600 °C..... | 74 |
| Figura 4.23 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensão de CDG-cs 0,56 µm com diferentes concentrações de dispersante..... | 76 |
| Figura 4.24 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões com composição H7 pronta para colagem..... | 78 |
| Figura 4.25 Fotografias de fitas de CDG-cs com composição H4 que apresentaram grande incidência de defeitos..... | 79 |
| Figura 4.26 Amostra de CDG-cs ao centro com espessura inferior a 30 µm sinterizada a 1600°C/2h..... | 80 |
| Figura 4.27 Densidade a verde das principais fitas de CDG-cs obtidas..... | 81 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.28 Aparato de queima utilizado em teste..... | 83 |
| Figura 4.29 Amostras de CDG I1 queimadas a 1450°C/1h inteiras, mas sem planicidade..... | 84 |
| Figura 4.30 Amostras de fitas CDG-cs com 10 (H1), 20 (J1) e 26% (K1) de PVB sinterizadas a 1450°C/1h..... | 85 |
| Figura 4.31 Amostras de H4 sinterizadas com diferentes cargas de queima..... | 86 |
| Figura 4.32. Densidade de amostras CDG-cs sinterizadas a 1600 e 1500 °C/2h. | 87 |
| Figura 4.33. Densidade de amostras CDG-cs verdes e sinterizadas a 1600°C/2h..... | 88 |
| Figura 4.34 Espectro de CDG-cs sinterizada a 1600 °C obtido com eletrodo de platina a 400 °C..... | 89 |
| Figura 4.35 Espectro de CDG-cs sinterizada a 1600 °C obtido com eletrodo de LSM a 400 °C..... | 90 |
| Figura 4.36 Presença de fase vítrea exudada em amostra H11 submetida a polimento e ataque térmico..... | 91 |
| Figura 4.37 Vestígios da presença de fase vítrea na microestrutura de amostra H11 submetida a ataque termoquímico..... | 91 |
| Figura 4.38 Interfaces entre H11 e os eletrodos de platina e de LSM..... | 92 |
| Figura 4.39 Interface entre CDG H11 e o eletrodo de platina..... | 93 |
| Figura 4.40 Espectro de CDG-cs H11 sinterizada a 1600°C obtido a 400°C.... | 94 |
| Figura 4.41 Espectros de CDG-cs H4 sinterizada a 1500°C obtidos a 300 e 400°C..... | 95 |
| Figura 4.42 Espectro de CDG-cs H4 sinterizada a 1600 °C obtidos a 300 e 400 °C..... | 96 |
| Figura 4.43 Condutividade elétrica do grão de amostras CDG-cs..... | 97 |
| Figura 4.44 Condutividade elétrica do contorno de grão de amostras CDG-cs. | 98 |
| Figura 4.45 Condutividade elétrica total de amostras CDG-cs sinterizadas a 1600°C..... | 99 |
| Figura 4.46 Condutividade elétrica do contorno de grão de amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.47 Condutividade elétrica específica do contorno de grão de amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática..... | 101 |
| Figura 4.48 Comparação da condutividade elétrica total entre amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática..... | 102 |
| Figura 4.49 Micrografia de CDG-cs H11 sinterizada a 1600 °C..... | 103 |
| Figura 4.50 Micrografias de CDG-cs H4 sinterizada a 1500 °C (A) e a 1600 °C (B)..... | 104 |
| Figura 4.51 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das suspensões N8, N9 e Cob prontas para colagem..... | 108 |
| Figura 4.52 Densidade a verde das principais fitas de CDG-FCM obtidas..... | 109 |
| Figura 4.53 Densificação de composições CDG-FCM sinterizadas a 1600°C. | 110 |
| Figura 4.54 Densificação de composições CDG-FCM sinterizadas a 1500°C..... | 111 |
| Figura 4.55 Densificação das composições N8, N9 e Cob sinterizadas a 1400°C/2h..... | 111 |
| Figura 4.56 Amostras de CDG-FCM sinterizadas a 1600°C/2h..... | 112 |
| Figura 4.57 Espectros comparativos de CDG-FCM N8 sinterizada a 1600°C com eletrodo de platina e de LSM..... | 113 |
| Figura 4.58 Espectros comparativos de CDG-FCM N9 sinterizada a 1600°C com eletrodo de platina e de LSM..... | 113 |
| Figura 4.59 Espectro de CDG-FCM Cob sinterizada a 1600°C com eletrodo de platina e de LSM..... | 114 |
| Figura 4.60 Espectro, obtidos com eletrodo de LSM, de amostras N6 e N9 sinterizadas a 1600°C/2h..... | 114 |
| Figura 4.61 Espectro de amostras N6 e N9 sinterizadas a 1500°C/2h..... | 115 |
| Figura 4.62 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1600°C/2h..... | 116 |
| Figura 4.63 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1600°C/2h..... | 117 |
| Figura 4.64 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1500°C/2h..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.65 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1500 °C/2h..... | 119 |
| Figura 4.66 Espectros de amostras Cob sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C. | 120 |
| Figura 4.67 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM Cob..... | 121 |
| Figura 4.68 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM Cob..... | 122 |
| Figura 4.69 Espectros de N8 e Cob sinterizadas a 1500 °C obtidos a 250 °C..... | 122 |
| Figura 4.70 Espectros de N8 e Cob sinterizadas a 1600 °C obtidos a 250 °C. | 123 |
| Figura 4.71 Condutividade elétrica total de amostras CDG-cs, CDG-FCM e ZEI-8..... | 124 |
| Figura 4.72 Microestrutura da superfície de amostra CDG-FCM N8 sinterizada a 1600 °C..... | 125 |
| Figura 4.73 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM N6 sinterizada a 1500 e 1600 °C..... | 125 |
| Figura 4.74 Microestrutura da superfície de amostra CDG-FCM N9 após sinterização a 1600 °C e sem preparo adicional..... | 126 |
| Figura 4.75 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM N9 sinterizadas a 1500 e 1600 °C..... | 127 |
| Figura 4.76 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM Cob sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C..... | 129 |
| Figura 4.77 Amostras bicamada CDG/ZEI-8 obtidas por prensagem de pós e sinterizadas a 1600 °C/2h. Camada mais clara: ZEI-8; camada mais escura: CDG-cs..... | 132 |
| Figura 4.78 Bicamada G1/A3, maior retração de ZEI-8 induz o surgimento de trincas em CDG..... | 133 |
| Figura 4.79 Amostras bicamadas queimadas com cargas de queima incorretas. | 134 |
| Figura 4.80 Amostras bicamada composta por CDG H5 e ZEI-8 A7(150 µm) com cantos quebrados devido acúmulo de tensão..... | 134 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.81 Exemplos de bicamadas H1/A7 (80 μ m) sinterizadas a 1600 $^{\circ}$ C/2h..... | 135 |
| Figura 4.82 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P1..... | 136 |
| Figura 4.83 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P2 vista nos modos SE e BSE..... | 137 |
| Figura 4.84 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P3..... | 138 |
| Figura 4.85 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P4..... | 139 |
| Figura 4.86 Micrografia de amostra preparada por prensagem de duas camadas de CDG-cs..... | 140 |
| Figura 4.87 Micrografia de amostra preparada por prensagem de três camadas de CDG-cs..... | 141 |
| Figura 4.88 Fotografia de fita bicamada Bic6..... | 142 |
| Figura 4.89 Amostras de Bic4 sinterizadas a 1600 $^{\circ}$ C, acima é vista a superfície de ZEI-8 e abaixo a superfície de CDG..... | 143 |
| Figura 4.90 Amostras de Bic7 e Bic8 sinterizadas a 1450 $^{\circ}$ C/2h..... | 144 |
| Figura 4.91 Micrografia da interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic4 sinterizada a 1600 $^{\circ}$ C/2h..... | 145 |
| Figura 4.92 Interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4 vista em modo BSE..... | 145 |
| Figura 4.93 Interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4 polida e atacada..... | 146 |
| Figura 4.94 Superfície de fratura da interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4... | 147 |
| Figura 4.95 Micrografias das duas superfícies de CDG (sem preparo adicional) em Bic.9 sinterizada a 1600 $^{\circ}$ C/2h..... | 148 |
| Figura 4.96 Digratogramas das superfícies de CDG em Bic.9 sinterizada a 1600 $^{\circ}$ C/2h..... | 149 |
| Figura 4.97 Micrografias das superfícies de ZEI-8 em Bic.9 sinterizada a 1600 $^{\circ}$ C/2h..... | 149 |
| Figura 4.98 Espectro de impedância obtido a 400 $^{\circ}$ C para Bic4 com eletrodo de LSM..... | 150 |
| Figura 4.99 Espectro de impedância obtido a 400 $^{\circ}$ C para Bic4 com eletrodo de platina..... | 151 |
| Figura 4.100 Espectro de impedância a 400 $^{\circ}$ C de CDG H10 sinterizada a 1600 $^{\circ}$ C..... | 152 |

Figura 4.101 Condutividade elétrica de H10 (CDG), B5 (ZEI-8) e Bic4.....153

SÍMBOLOS E ABREVIações

σ : condutividade elétrica

σ_i : condutividade iônica

σ_e : condutividade eletrônica

σ_b : condutividade devido aos buracos eletrônicos

t : número de transferência

$E_{teórica}$: força eletromotriz teórica

P_{O_2} : pressão parcial de oxigênio

F : constante de Faraday

R : constante dos gases

T : temperatura absoluta

D : coeficiente de difusão

ΔG : energia livre de Gibbs

K : constante de Boltzmann

E_a : energia de ativação

η : viscosidade

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento

τ : ponto de escoamento

A : área superficial

m : massa

ρ : densidade,

r : raio da partícula

d : diâmetro da partícula

T_g : temperatura de transição vítrea

f : fator de correção à parte inorgânica

D_v : densidade a verde

D_g : densidade geométrica

R_G : resistência elétrica do grão

R_{CG} : resistência elétrica de contorno de grão

σ_g : condutividade elétrica do grão

σ_{cg} : condutividade elétrica do contorno de grão

σ_t : condutividade elétrica total

A_e : área do eletrodo

L: espessura da amostra com eletrodo

Φ : tamanho médio de partículas

1. Introdução

Num preocupante cenário mundial de aquecimento global provocado pela dependência da geração de energia através da queima de combustíveis fósseis, deu-se início a uma busca acelerada por formas de geração de energia mais eficientes e menos agressivas ao meio ambiente. Nesse contexto, a tecnologia de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) tem grande relevância por oferecer vantagens sobre os métodos convencionais de geração de energia elétrica tais como alta eficiência, baixa ou nenhuma emissão de poluentes e possibilidade de geração de energia elétrica em lugares distantes dos grandes centros.

Atualmente, na Europa, Estados Unidos e Japão, a tecnologia PaCOS de pilhas em operação em caráter de demonstração é baseada em eletrólitos de zircônia dopada com 8% mol de ítria (ZEI-8) que operam em temperaturas ao redor de 1000 °C. Essas temperaturas elevadas levam a problemas como o elevado custo com materiais para interconexão de pilhas, diminuição do tempo de vida média da pilha em operação e estabilidade termoquímica dos materiais atualmente utilizados. A diminuição da temperatura de operação da pilha para ~700 °C, além de permitir a utilização de materiais mais baratos como interconectores, diminui a degradação e minimiza o tempo de início de operação. No entanto, a baixa condutividade elétrica do eletrólito de ZEI-8 a 700 °C impossibilita a operação da pilha nessa temperatura. Uma alternativa para viabilizar a utilização de temperaturas de operação menores é a utilização de materiais que apresentem condutividade iônica maior que a de ZEI-8. Eletrólitos a base de céria apresentam valores de condutividade iônica maior que ZEI-8, no entanto não são estáveis em altas temperaturas (> 500 °C) e baixas pressões parciais de oxigênio levando ao surgimento de condutividade eletrônica. Uma solução para viabilizar a utilização de cerâmicas a base de céria é adotar o modelo de eletrólitos bicamadas em que uma camada de ZEI-8 tem a função de proteger a camada de céria da exposição à atmosfera redutora junto ao anodo e de bloquear a condução eletrônica.

Os requisitos básicos que um material deve apresentar para atuar como eletrólito são de que seja fino, diminuindo sua contribuição à resistência elétrica

da pilha e denso, evitando fluxo de gás entre os eletrodos. Para a obtenção de corpos cerâmicos finos e densos, a técnica de colagem de fitas cerâmicas (*tape casting*) é indicada. Essa técnica permite a produção de fitas com espessuras entre 20 e 1000 μm , com boa precisão e baixo custo.

Esse trabalho teve como objetivo principal a utilização da técnica de colagem de fitas para obtenção de eletrólitos bicamadas formados por uma camada de céria dopada com gadolínia (CDG) e uma camada de ZEI-8. Para isso, foram produzidas fitas de CDG e de ZEI-8 com diferentes formulações para se estabelecer os efeitos do processamento sobre as propriedades elétricas e microestruturais e, dessa forma, adquirir condições necessárias para a obtenção de eletrólitos bicamada.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a sinterização via fase sólida que ocorre em ZEI-8 torna a concentração de aditivos orgânicos das fitas decisiva sobre as propriedades elétricas, diferentemente de CDG, cuja sinterização ocorre via fase líquida que altera a condição de empacotamento gerada pela conformação. De corpos bicamada formados por camadas de CDG e ZEI-8, a formação de fase secundária entre os dois materiais foi responsável por manter a aderência entre as camadas dos dois materiais após a sinterização.

O suporte financeiro para desenvolvimento desta tese foi concedido pela FINEP, através da Rede PaCOS, coordenada pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). A bolsa de doutorado foi concedida pelo Programa Brasileiro de Sistemas Células a Combustível com recursos do Fundo Setorial de Energia Elétrica – CT-ENERG e implementada pelo CNPq.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)

Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos eletroquímicos que convertem em eletricidade a energia química contida em um combustível. Tais dispositivos oferecem uma tecnologia livre de poluição, de alta eficiência e com aplicações ligadas à geração de energia em larga escala como para indústrias e centrais de geração de energia elétrica. Uma pilha PaCOS, como pode ser visto na figura 2.1 consiste basicamente de um anodo e um catodo, ambos porosos, separados por um denso eletrólito condutor de íons oxigênio. O processo de geração de energia elétrica começa no catodo onde moléculas de oxigênio são convertidas em íons que são conduzidos através do eletrólito até o anodo onde após a reação com o combustível disponível, ocorre a liberação de elétrons (geração de eletricidade), calor e formação de água caso o combustível utilizado seja hidrogênio, formação de dióxido de carbono (CO_2) se o monóxido de carbono (CO) for utilizado ou água e CO_2 caso um hidrocarboneto seja utilizado como combustível. Impossibilitados de atravessar o eletrólito, os elétrons liberados circulam por um circuito externo, criando uma corrente elétrica contínua, até o catodo onde são importantes na redução do oxigênio [1,2].

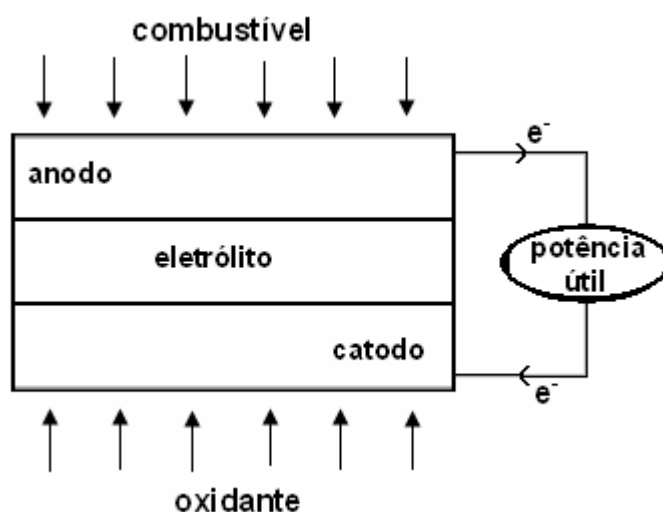


Figura 2.1 Estrutura de uma pilha PaCOS e seu funcionamento.

Apesar dos avanços obtidos nos últimos 15 anos na tecnologia de pilhas a combustível de óxido sólido, ainda há muito o que ser feito. Materiais já consolidados como zircônia estabilizada com ítria (ZEI) para o eletrólito, composto níquel-ZEI para o anodo e composto manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) - ZEI para o catodo, estão expostos à possibilidade de substituição por outros materiais que promovam o aumento do desempenho da PaCOS, principalmente diante da necessidade da redução das temperaturas de operação das pilhas.

Quanto à condutividade elétrica, o eletrólito deve ser um condutor puramente iônico evitando que a pilha entre em curto circuito. Os eletrodos (anodo e catodo), além de elevada condutividade eletrônica, devem apresentar condutividade iônica aumentando a capacidade catalítica da pilha. Quanto à microestrutura, o eletrólito deve ser o mais denso possível evitando que ocorra fluxo gasoso entre os eletrodos que, por sua vez, devem ter microestrutura porosa para o transporte de reagentes gasosos e de produtos das reações [3,4].

Para avaliação do desempenho de pilhas PaCOS, são realizados testes que utilizam um aparato como o da figura 2.2 em que catodo fica exposto a atmosfera oxidante, o anodo à atmosfera do combustível e todo o conjunto é aquecido à temperatura de interesse.

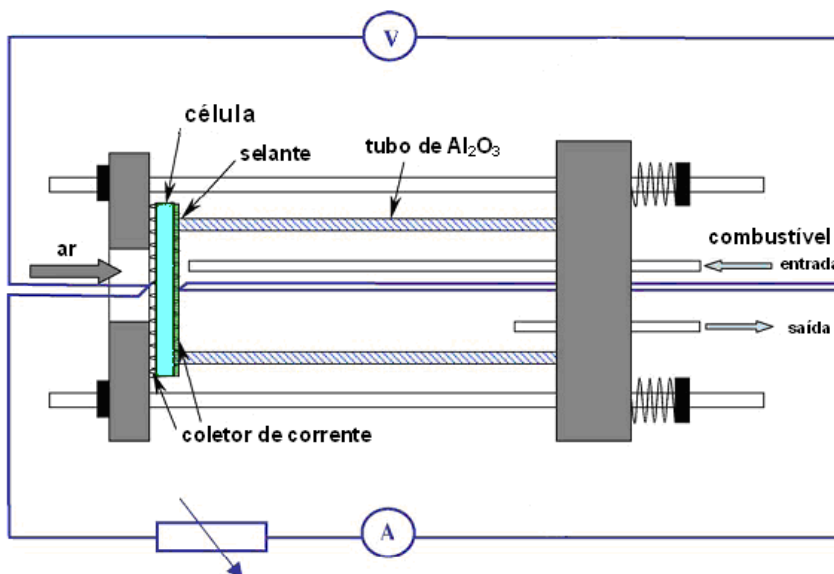


Figura 2.2 Esquema do aparato utilizado para o teste de pilhas.

Utilizando esse aparato, duas condições de medida são frequentemente utilizadas, uma delas é realizada aplicando corrente elétrica crescente à pilha levando a medidas da relação corrente elétrica / potencial característica da pilha e valores de potência em função da densidade de corrente, como mostrado na figura 2.3, que mostra também a influencia da temperatura de medida. A outra maneira é medir a tensão da pilha sem a aplicação de corrente, o que é conhecido como medida de tensão em circuito aberto (OCV) [5].

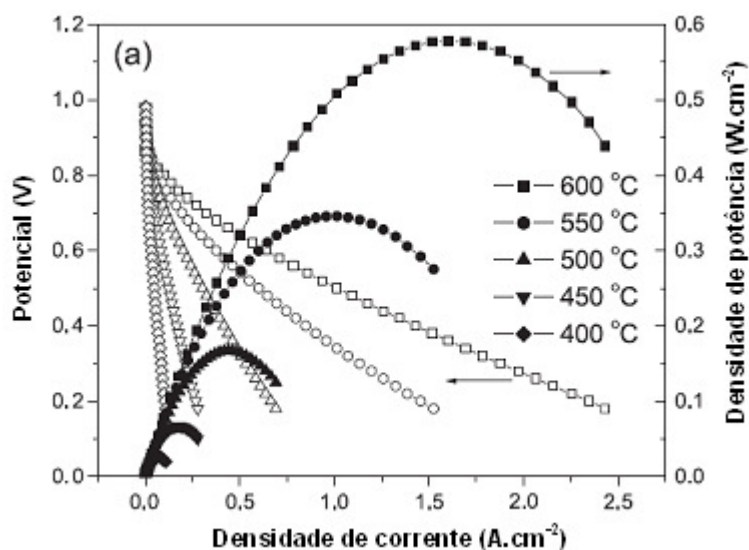


Figura 2.3 Desempenho de pilhas sob densidade de corrente variável [5].

O desempenho da pilha PaCOS é limitado por mecanismos que levam a perdas de potência. Esses mecanismos são os seguintes: 1) *polarização ôhmica* que é a perda de tensão devido à resistência ôhmica do eletrólito, dos eletrodos e nas interfaces entre eletrodos e eletrólito e entre eletrodos e interconectores (fios que ligam uma pilha a outra); 2) *polarização de concentração* nos eletrodos que é a perda de tensão associada ao transporte gasoso através da microestrutura porosa desses componentes; 3) *polarização de ativação* no catodo que é a perda de tensão associada à reação de redução do oxigênio e no anodo associada à reação de oxidação do hidrogênio. A polarização total é a soma de todos esses fatores de polarização. Para que a

pilha PaCOS em operação apresente desempenho elevado é necessário que todos esses fatores de polarização sejam minimizados. A polarização ôhmica, por exemplo, é determinada pela condutividade iônica do eletrólito, condutividade mista dos eletrodos, resistência elétrica das interfaces e devido às espessuras dos componentes sendo que a maior contribuição à polarização ôhmica é atribuída ao eletrólito. Condutividade iônica elevada e espessura reduzida são características desejadas ao eletrólito buscando minimizar a polarização ôhmica [6].

2.2. Condutividade Iônica em Óxidos Cerâmicos

Para se analisar a condutividade desses materiais é preciso ter informações sobre quais são os portadores de carga, sua concentração e mobilidade. Sólidos iônicos típicos possuem um número limitado de íons móveis que tem seu movimento, muitas vezes, comprometido por serem capturados por poços de potencial estáveis. Para o estudo da condutividade elétrica de materiais cerâmicos semicondutores ou isolantes, é necessária a discussão sobre defeitos pontuais e suas mobilidades.

2.2.1. Portadores de Carga

Apesar da dificuldade de mobilidade de íons formadores da rede cristalina em um óxido cerâmico devido à ligação iônica com caráter covalente, outros portadores podem participar do processo de condução elétrica quando um campo elétrico é aplicado. Em semicondutores e em isolantes, os portadores de carga são defeitos eletrônicos e defeitos pontuais presentes na estrutura cristalina. Para um cristal puro, podem ser identificados os seguintes defeitos pontuais:

- vacâncias: posições da rede onde um átomo está faltando;
- átomos intersticiais: átomos ocupando posições da rede que não são normalmente ocupadas;
- átomos trocados: átomos ocupando posições que normalmente são ocupadas por outros átomos;

Para um cristal impuro, podem também ser identificados átomos impuros que podem ocupar posições intersticiais (átomos intersticiais) ou posições normalmente ocupadas por átomos da rede (átomos substitucionais). Os defeitos eletrônicos são elétrons livres e buracos eletrônicos. Combinações de todos esses defeitos são possíveis resultando em defeitos associados tais como desordem Schottky (para cada vacância catiônica criada, surge uma vacância aniônica), desordem Frenkel (iguais concentrações de vacâncias de posições da rede e de átomos intersticiais) e até estruturas complexas de defeitos (*clusters*). Nas cerâmicas que apresentam condutividade elétrica com comportamento metálico, os defeitos pontuais são menos importantes.

Como abordado acima, uma vacância é tratada como a ausência de um íon. Se um cristal tem um caráter fortemente iônico, este defeito atômico, uma vez formado, se ioniza consumindo ou liberando cargas elétricas. Como exemplo, a remoção de um átomo de oxigênio em um óxido iônico, deixa dois elétrons na região da vacância permitindo que a vacância se ionize com um ou com os dois elétrons. Dependendo do material em questão, esses elétrons podem se tornar livres, se prender a íons de carga oposta ou desaparecer unindo-se a buracos deixados pela formação de vacâncias de íon metálico.

Condições de atmosfera e de temperatura podem contribuir com a geração de defeitos e, devido à ocorrência de ionização dos defeitos, a neutralidade elétrica de longo alcance deve sempre ser mantida.

2.2.2. Números de Transferência

Em materiais cerâmicos, mais de um tipo de portador de carga pode contribuir com a condução elétrica. Como os defeitos são portadores, a condutividade elétrica do material (σ) será a soma das contribuições iônica, eletrônica e de buracos eletrônicos. Logo, será dada por

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_b \quad (2.1)$$

em que σ_i é a condutividade iônica, σ_e a condutividade eletrônica e σ_b a condutividade de buracos eletrônicos.

A contribuição de cada portador à condutividade elétrica total (σ) é chamada de número de transferência t que pode ser definido da seguinte forma

$$t_m = \sigma_m / \sigma \quad (2.2)$$

onde m se refere ao portador m .

O número de transferência iônico de um eletrólito sólido pode ser medido como função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}). Para isso é utilizado uma pilha eletrodo de platina/eletrólito sólido/eletrodo de platina exposta às pressões parciais P_{O_2} e P_{O_2}' . A força eletromotriz teórica ($E_{teórica}$) da pilha é dada por

$$E_{teórica} = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}} \right) \quad (2.3)$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e F é a constante de Faraday. O número de transferência iônico t_i em $P_{O_2} = P_{O_2}'$ é dado por

$$t_i = \left(\frac{4F}{RT} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial \ln P_{O_2}} \right) \quad (2.4)$$

onde E é a tensão de circuito aberto medida. Para um gradiente de pressão suficientemente pequeno $t_i = E/E_{teórico}$. Mantendo P_{O_2} fixo ao ar, E pode ser obtido como uma função de P_{O_2}' [7].

2.2.3. Condutividade Iônica

O movimento de íons é descrito por um processo de saltos termicamente ativados para o qual o coeficiente de difusão D é dado por

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-\Delta G}{kT} \right) \quad (2.5)$$

onde D_0 é uma constante, ΔG é a energia livre de Gibbs, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Analogamente, a condutividade iônica σ_i pode ser escrita como

$$\sigma_i = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(\frac{-E_a}{kT} \right) \quad (2.6)$$

onde σ_0 é uma constante e E_a é a energia de ativação. A teoria da condução iônica em sólidos é descrita em termos da criação e movimento de defeitos atômicos, especialmente vacâncias e átomos intersticiais.

Nota-se do comportamento de óxidos iônicos que E_a na equação (2.6) assume valores diferentes dependendo da temperatura a qual o material está submetido. Em geral, para temperaturas mais baixas ocorre o intervalo *extrínseco* em que a concentração de portadores não está em equilíbrio térmico. Para temperaturas mais elevadas ocorre o intervalo *intrínseco* em que a condutividade varia com a temperatura como um produto da concentração de portadores e do coeficiente de difusão [8].

2.3. Materiais para eletrólito

Zircônia (ZrO_2) dopada com ítria (Y_2O_3) e céria (CeO_2) dopada com ítria ou com gadolínia (Gd_2O_3) estão entre os mais importantes eletrólitos condutores de íons oxigênio. Nesses materiais, a adição de cátions de menor valência induz à criação de vacâncias de oxigênio para compensação de carga o que faz desses materiais condutores iônicos puros sob um extenso intervalo de temperaturas sendo vacâncias de oxigênio os portadores de carga predominantes. Na zircônia dopada com ítria, a dopagem também leva à estabilização da estrutura cúbica fluorita. Como, normalmente, esses materiais estão presentes na forma policristalina, o contorno de grão é parte fundamental da microestrutura.

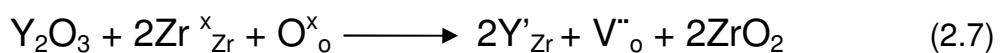
O contorno de grão, na zircônia e céria dopadas, apresenta um efeito bloqueante ao transporte iônico. Esse efeito foi inicialmente atribuído à presença de fase silicosa intergranular, mas tem sido explicado como

resultante do número muito menor de vacâncias de oxigênio no “*space charge-layer*”, região que eletricamente pertence ao contorno de grão e estruturalmente ao grão. [9]

2.3.1. Zircônia

A zircônia (ZrO_2) completamente estabilizada com ítria (Y_2O_3) é o material mais utilizado como eletrólito em sensores de oxigênio e pilhas a combustível de óxido sólido. A zircônia pura não pode ser utilizada como eletrólito devido à baixa condutividade iônica e à transformação de fase, sob aquecimento, de monoclínica para tetragonal associada à grande variação de volume. A adição de Y_2O_3 à zircônia cria um extenso intervalo de soluções sólidas cerâmicas possuindo significativa condutividade iônica e importantes propriedades mecânicas. A zircônia parcialmente estabilizada, com baixa concentração de dopante, apresenta resistência ao choque térmico e elevada resistência mecânica, mas pobre condutividade iônica. A zircônia completamente estabilizada, que mantém estrutura cúbica a temperatura ambiente, apresenta elevada condutividade iônica em temperaturas acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$, embora as resistências mecânica e a choque térmico não sejam tão boas [10].

A condutividade iônica da ZEI é explicada por dois fatores: 1) a estrutura cúbica resultante permite migração iônica com energia de ativação relativamente baixa; 2) o material dopado apresenta grande concentração de vacâncias de oxigênio podendo assim ocorrer rápida migração de íons oxigênio através de saltos sobre distâncias maiores que a interiônica, auxiliados pela ordenação dos defeitos. A reação de defeitos a seguir, mostra a formação de vacâncias de oxigênio a partir da adição de ítria à zircônia:



Numerosos experimentos mostram que a condutividade elétrica e a energia de ativação são otimizadas com a dopagem de ítria em torno de 8%mol na zircônia (ZEI-8) [11].

A ZEI é muito utilizada em pilhas PaCOS devido à sua condutividade iônica em temperaturas elevadas, excelente estabilidade química sob atmosferas oxidantes e redutoras, baixa condutividade eletrônica. Em geral, a condutividade iônica da ZEI com 8% mol de ítria é maior que $0,1 \text{ S/cm}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Para reduzir perdas ôhmicas no eletrólito, além de fazê-lo o mais fino possível, as pilhas PaCOS operam, obrigatoriamente, em temperaturas próximas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

À medida que a temperatura de operação da pilha é diminuída de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, eletrólitos mais finos são necessários para evitar o aumento da resistência elétrica do eletrólito. Se a espessura do eletrólito for reduzida, por exemplo, de $100\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$ para $5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$ o eletrólito fino não pode dar suporte mecânico à pilha, fazendo com que um dos dois eletrodos cumpra esse papel [12].

Filmes de ZEI com espessuras variando entre 10 e $20 \text{ }\mu\text{m}$ suportados pelo anodo de Ni-ZEI são muitas vezes fabricados. No entanto, tem sido mostrado que filmes apresentam menor condutividade comparada a amostras mais espessas do mesmo material em função da má adesão do eletrólito aos eletrodos e/ou a dissolução de Ni no eletrólito de ZEI diminuindo a condutividade do ZEI [13].

Uma limitação da utilização da ZEI como eletrólito foi detectada por C. Haering *et al.* [14] mostrando que o tratamento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1000 h reduz a condutividade elétrica da ZEI-8, sendo que tal degradação não é causada por mudança de fase que ocorre em amostras com menor teor de dopante e sim pela transformação na forma com que defeitos, presentes antes do tratamento, passam a se associar.

Além da necessidade de se obter melhor desempenho de eletrólitos de ZEI, é fundamental o desenvolvimento de novos eletrólitos utilizando materiais que apresentem maior condutividade iônica em temperaturas mais baixas. Outras cerâmicas a base de zircônia têm apresentado recente destaque. Zircônia dopada com escandia (Sc_2O_3) é um forte candidato a material para eletrólito por apresentar os mais elevados valores de condutividade iônica de sistemas a base de zircônia. K. Kobayashi *et al.* [15] encontrou bons resultados de desempenho de pilhas tendo zircônia dopada com escandia (SSZ) como

eletrólito. Para superar problemas relacionados à estabilidade do sistema zircônia-escândia, F.Tietz *et al.* [16] adicionou alumina para estabilizar a fase cúbica. D.-S. Lee *et al.* [17] propõe a adição de céria à SSZ mostrando ótimos resultados de condutividade iônica e de estabilidade química de corpos sinterizados a 1350°C. C. Haering *et al.* [18] encontrou valores maiores de condutividade em amostras de zircônia com 10% mol de escandia e em amostras com menor dopagem foi detectada degradação da condutividade elétrica. A utilização de escândia tem como principal desvantagem o elevado custo.

2.3.2. Céria

Eletrólitos sólidos à base de céria têm chamado a atenção devido ao grande potencial para utilização em pilhas a combustível que operem em temperaturas intermediárias (500 °C - 700 °C) [19]. A céria dopada com óxidos alcalinos terrosos ou terras raras exibe maior condutividade iônica que ZEI. Muitas cerâmicas a base de céria têm sido estudadas incluindo $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, e $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. H. Yashiro *et al* [20] obteve, para céria dopada com gadolínia, condutividade iônica de 0,047 S/cm a 700°C, valor comparável a ZEI a 1000°C. Outra importante característica dessas cerâmicas é a baixa reatividade com materiais utilizados como eletrodos em PaCOS.

A estrutura de defeitos da céria dopada é muito influenciada pela pressão parcial de oxigênio. Em pressões elevadas e intermediárias, a equação de formação de defeitos é muito semelhante à equação da ZEI, no entanto sob baixas pressões parciais de oxigênio, como em atmosfera de hidrogênio no anodo da pilha, a céria pode ser facilmente reduzida através da redução parcial do Ce^{4+} para Ce^{3+} tornando a céria um condutor misto de condutividade eletrônica maior que a condutividade iônica acima de 550°C. [21]. O surgimento de condutividade eletrônica no eletrólito é extremamente danosa para o funcionamento da pilha PaCOS devido ao curto circuito interno e à geração de não estequiometrias e alterações na rede cristalina levando ao enfraquecimento do material.

De forma geral, as propriedades mecânicas da céria dopada são piores que a ZEI, por motivos ainda desconhecidos, não sendo indicada a sua

utilização em pilhas PaCOS suportadas pelo eletrólito. Estudos de simulação indicam que eletrólitos de céria se tornam mecanicamente instáveis acima de 700°C [22].

A elevada condutividade iônica (comparada a ZEI) em baixas temperaturas combinada com problemas de redução que surgem em temperaturas elevadas tornam eletrólitos a base de céria viáveis somente em baixas temperaturas de operação [23].

Para a sinterização de cerâmicas a base de céria, são necessárias temperaturas elevadas devido a baixa sinterabilidade da céria. Resultados de densidade aparente e de observações da microestrutura em amostras de céria dopada com ítria mostram que o Y_2O_3 não atua apenas melhorando a condutividade elétrica da céria, mas também é um agente densificador tornando possível obter densidades elevadas em temperaturas variando entre 1500-1600°C [24,25].

Para a céria dopada com gadolínio (CDG), H. Inaba *et al.* [26] mostrou que a taxa de densificação é consideravelmente maior que a da céria embora a taxa de crescimento de grão seja muito menor. A densificação é determinada principalmente pela difusão de oxigênio desde que a taxa de retração e/ou de eliminação de poros pode ser limitada pela difusão de oxigênio. Maior taxa de densificação pode ser justificada pela maior mobilidade de oxigênio. Outro resultado importante de Inaba é que pós com tamanho de partícula pequeno têm maior taxa de densificação e maior taxa de crescimento de grão que pós com tamanho de partícula grande resultado da maior energia superficial disponível em pós de partículas menores. Este resultado concorda com J.-G. Cheng *et al.* [27] que obteve amostras com 96% da densidade teórica sinterizadas a 1450°C com condutividade iônica máxima de 0,0462 S/cm medidas a 700°C ao ar. Medidas elétricas a 600 °C em diferentes atmosferas mostram que a CDG é condutor iônico puro [28].

Diante da necessidade de utilização de temperaturas elevadas, em torno de 1600 °C, são adotadas, usualmente, duas maneiras de atingir completa densificação. Uma delas é utilizar pós com tamanho médio de partículas da ordem de nanômetros o que aumenta a energia superficial disponível à

sinterização e aumenta o número de pontos de contato entre as partículas. Outra forma é utilizar pequenas quantidades de aditivos de sinterização, por exemplo, óxidos de metais de transição tais como CoO_{1-x} , CuO_{1-x} , NiO_{1-x} , MnO_{1-x} e FeO_{1-x} que são adicionados para aumentar a taxa de sinterização. No caso da CDG dopada com CoO_{1-x} tem sido observado que a dopagem torna suficientes temperaturas de sinterização mais baixas, em torno de 1250 a 900°C, para obter materiais densos. As melhorias das propriedades de sinterização da céria dopada com CoO_{1-x} são atribuídas a existência de uma fina camada rica em CoO_{1-x} amorfo no contorno de grão que é considerada agir como um caminho de difusão rápida. Temperaturas de sinterização menores e aumento da densificação foram obtidos por E. Jud *et al.* [29] com a adição de 1% mol de óxido de cobalto em experimentos com taxas de aquecimento constantes.

Outro material utilizado como eletrólito é a CDS, céria dopada com samária (Sm_2O_3) que possui condutividade iônica maior que a ZEI em todo intervalo de pressões parciais de oxigênio. Entretanto, CDS é condutor iônico puro apenas em atmosfera oxidante, sendo condutor misto em atmosfera redutora [30]. Pequena quantidade de gálio (1%) adicionada a CDS promove densificação diminuindo a temperatura de sinterização necessária para se obter corpos densos [31]. Elevado desempenho pode ser obtido de pilhas com eletrólitos de CDS operando a 600°C [32].

B. C. H. Steele fez um estudo comparativo entre várias composições de eletrólitos a base de céria dopada com ítria, gadolínia e samária [19]. Dados obtidos por Steele e selecionados por ele de outros pesquisadores indicam que a 500°C a condutividade iônica de amostras $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ é maior, mas a medida que a temperatura aumenta a diferença entre as demais composições diminui. Estudos de co-dopagem de Gd^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} à céria e de adição de prasodímia ou neodímia também estão sendo realizados.

2.3.3. Pós nanométricos

Uma alternativa para se obter melhor desempenho de eletrólitos é através da utilização de pós com elevada área superficial ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$), de maior

sinterabilidade, permitindo a obtenção de elevada densidade em eletrólitos finos. Uma importante vantagem é a redução de temperaturas utilizadas para sinterização podendo ser obtidos corpos densos de ZEI sinterizados a 1200°C [33-35]. Resultados mostram que filmes finos de ZEI com tamanho de grão nanométricos (~20 nm) têm maior condutividade elétrica que cerâmicas com tamanho de grão médio de 2,4 µm [36]. Muitos são os métodos de obtenção de pós nanométricos com destaque para os métodos de co-precipitação, sol-gel, gel combustão, síntese hidrotérmica e citrato nitrato [37]. H. S. Kang *et al.* [38] mediu a condutividade de eletrólitos de CDG obtidos a partir de pós nanométricos (46 nm) e obteve valores similares a ZEI comercial no intervalo de 600 a 900 °C.

2.3.4. Outros materiais

Outras alternativas de materiais para serem utilizados como eletrólito em pilhas PaCOS têm sido analisados. Devido ao crescente interesse em formas de geração de energia ecologicamente corretas nos últimos 10-15 anos, o desenvolvimento de novos condutores iônicos tem sido intensificado. Além dos eletrólitos sólidos a base de ZrO₂, CeO₂, δ-Bi₂O₃, ThO₂ e HfO₂ conhecidos desde dos anos 1960-70 novos materiais têm surgido incluindo perovskitas a base de LaGaO₃ [39], derivados do Bi₄V₂O₁₁ (BIMEVOX) e La₂Mo₂O₉ (LAMOX), perovskitas como Ba₂In₂O₅, pirocloros como (Gd,Ca)₂Ti₂O_{7-δ} e materiais apatita derivados do Ln_{10-x}Si₆O_{26±δ}, onde Ln é um cátion de terra rara [40]. P. Che *et al.* [41], de dopagens no sistema Ce_{6-x}Ln_xMoO_{15-δ} (Ln= Y, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb) mostrou que esses compostos tem estrutura cúbica fluorita e que apresentam condutividade iônica duas ordens de grandeza maior que céria dopada com ítria.

2.4. Colagem de fitas cerâmicas

Desde o início da era moderna da cerâmica, durante a Segunda Guerra Mundial, ocorreram muitos avanços na tecnologia de processamento cerâmico. Um dos mais novos e mais representativos desses avanços tem sido o desenvolvimento e a implementação da colagem de fitas (*tape casting*) como

um processo de manufatura para produção de superfícies cerâmicas finas e planas. A colagem de fita é uma técnica bem conhecida em indústrias de papel, plásticos e de tintas, mas foi Glenn Howatt quem primeiro documentou esta técnica para a conformação de cerâmicas, pertencendo a ele a primeira publicação e patente descrevendo o processo, tendo a indústria eletrônica como foco, assim como citado por R. E. Mistler e E. R. Twiname [42].

A principal vantagem da colagem de fitas é a de ser a melhor maneira de se obter cerâmicas planas, finas e de grande área. Outras maneiras como prensagem e extrusão podem ser descartadas para essa finalidade. Por apresentar áreas muito maiores que suas espessuras, cerâmicas obtidas por colagem de fita são essencialmente bidimensionais. Atualmente, o intervalo de espessuras de corpos verdes (fitas) compreendido pela técnica varia de 20 a 1000 μm . Alguns fabricantes de equipamentos, como Keko Equipment, afirmam ser possível obter fitas com 5 μm de espessura [43].

Na indústria cerâmica, a colagem de fita é semelhante à tradicional colagem de barbotina (*slip casting*) devido à utilização de suspensão cerâmica como ponto de partida. No entanto, na colagem de barbotina é utilizada água como solvente, são necessários baixos valores de viscosidade da suspensão e a eliminação do solvente (secagem) ocorre através de absorção por um molde poroso. A colagem de fita utiliza, na grande maioria das vezes, solvente não aquoso (orgânico), suspensões com maior viscosidade e a eliminação do solvente é resultante de um processo evaporativo.

A figura 2.4 é uma representação do processo de colagem de fitas e ilustra os princípios básicos envolvidos. A formação da fita tem início com o preenchimento do reservatório por uma suspensão de viscosidade adequada. No fundo do reservatório existe uma abertura determinada pela altura da lâmina niveladora (*doctor blade*) que pode ser ajustada com o auxílio de um ou dois micrômetros. Sob o reservatório, uma superfície coletora (esteira) se move com velocidade constante previamente estabelecida facilitando o escoamento da suspensão. A altura da lâmina niveladora, bem como a velocidade com que a superfície coletora passa sob o reservatório, tem influência direta sobre a espessura das fitas cerâmicas. Outras variáveis

importantes são: viscosidade da suspensão, profundidade do reservatório e forma da base da lâmina niveladora. Para acelerar a secagem, o processo pode ser equipado com uma câmara de secagem em que a fita recém conformada (molhada) é exposta a fluxo de ar com temperatura controlada. A fita seca tem superfície lisa e é flexível de tal forma que pode ser enrolada. A cerâmica verde é então separada da superfície coletora, cortada em formatos e dimensões desejados para então ser levada à sinterização.

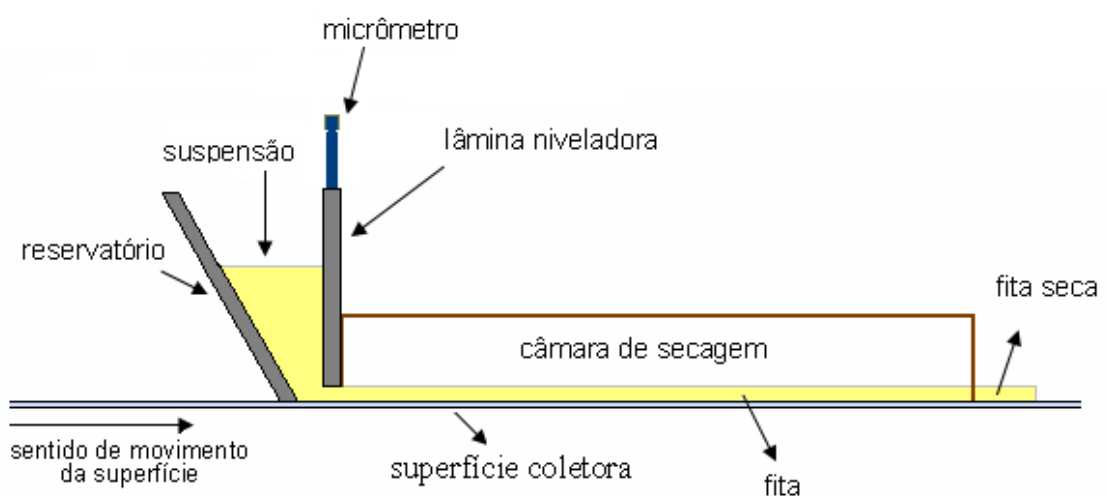


Figura 2.4 Princípios básicos do processo de colagem de fitas cerâmicas.

Desde os trabalhos de Glenn Howatt até hoje a principal aplicação da colagem de fitas está relacionada à indústria eletrônica. As principais aplicações atuais incluem capacitores de multicamadas de titanato de bário, substratos para circuitos eletrônicos e pacotes eletrônicos multicamadas de alumina, de nitreto de alumínio e de vitrocerâmica [44]. Outra aplicação está relacionada à obtenção de membranas para processos de filtragem tais como de sucos e de tratamento de água, e de seleção de gases [45].

Crescente interesse da colagem de fitas é depositado sobre a obtenção de componentes de pilha a combustível de óxido sólido, pois anodos e eletrólitos podem ser obtidos através dessa técnica com importantes vantagens tais como baixo custo, elevado grau de homogeneidade, controle de espessura e possibilidade de se fazer uma fita sobre outra (dupla colagem), fato esse

extremamente importante para o processo de co-queima com o objetivo de se obter melhor adesão entre as camadas. J. Will *et al.* [12] documentou a utilização da colagem de fitas para produção de componentes de PaCOS em que eletrodos foram obtidos por camadas feitas uma sobre a outra e de eletrólitos depositados sobre anodos verdes. C. Lu *et al.* [46] usou a técnica de dupla colagem para obter uma fita de ZEI com formador de poros sobre uma outra fita de ZEI. J.S. Thokchom *et al.* [47] utilizou dupla colagem para obter uma fita de compósito alumina-zircônia com grafite (formador de poros) sobre outra fita do compósito sem grafite, após a queima, a camada porosa foi impregnada com céria e cobre para formar o anodo.

O processo de produção de corpos cerâmicos finos e planos utilizando colagem de fitas é composto por etapas que estão representadas no fluxograma da figura 2.5. A primeira etapa, e a mais importante, é o preparo da suspensão a ser colada. Essa etapa tem início com a dispersão do pó cerâmico em um solvente, ou mistura de solventes, com o auxílio de um dispersante (ou defloculante). Geralmente, o solvente escolhido é não aquoso devido à maior facilidade de dispersão do pó e secagem da fita, apesar de problemas relacionados à saúde e ao meio ambiente. Após quebra dos aglomerados tornando mais efetivo o efeito do dispersante sobre a superfície das partículas, são adicionados o ligante e o plastificante. Assim todos os componentes da suspensão estão agindo em conjunto, cada um com sua devida função. Em seguida, é importante que, antes da colagem, a suspensão tenha suas bolhas eliminadas evitando que causem defeitos na fita verde. A suspensão é colada segundo parâmetros de colagem como viscosidade da suspensão, velocidade da superfície coletora e altura da lamina, previamente estabelecidos. A secagem da fita é feita ao ar ou utilizando aquecimento da base da câmara de secagem e/ou do fluxo de ar no interior dessa câmara. A fita flexível seca é separada do filme coletor e cortada no formato desejado com o auxílio de tesoura, estilete ou vazador. Por fim, as peças cortadas são levadas ao forno para sinterização. Todas as etapas envolvidas devem ser rigorosamente controladas a fim de se obter produtos de qualidade que possam ser reproduzidos [48].

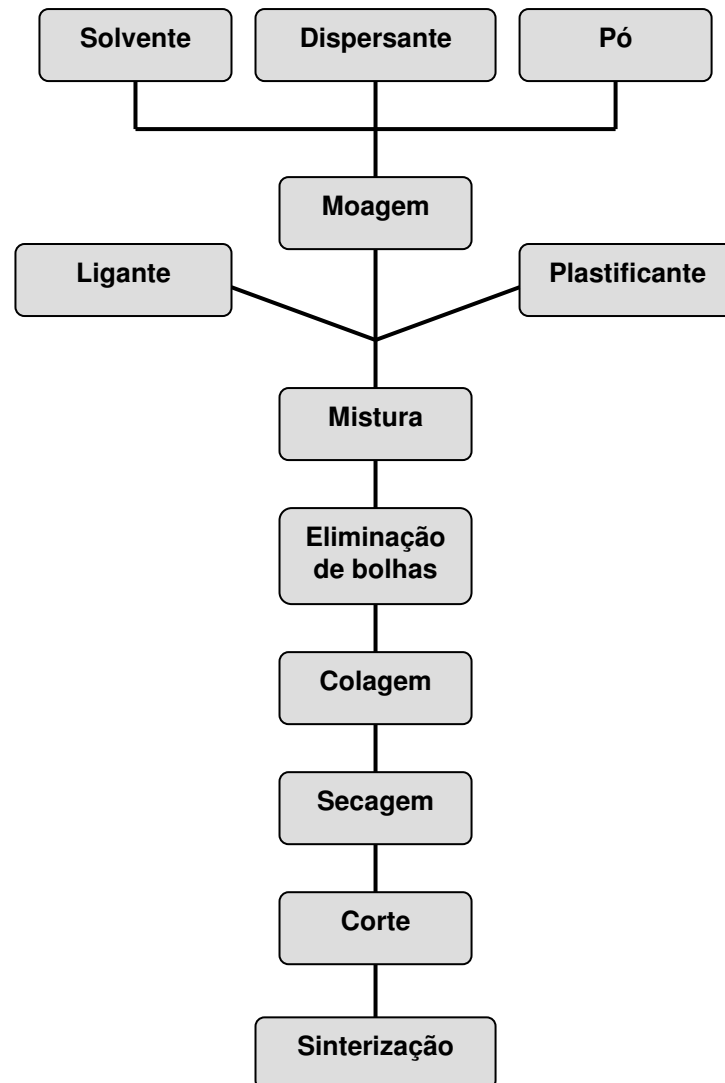


Figura 2.5 Etapas do processo de colagem de fita.

A espessura da fita colada é determinada por fatores físicos como viscosidade da suspensão, velocidade da esteira, pressão sobre a suspensão que sai na abertura da lâmina e parâmetros geométricos como abertura da lâmina, espessura da lâmina e geometria do reservatório. A figura 2.6 ajuda a identificar alguns importantes parâmetros envolvidos no processo de colagem de fita. Quanto à viscosidade, quando essa é elevada, a fita é aproximadamente independente da velocidade da esteira em todo intervalo de baixas velocidades o que leva a significativa vantagem no controle de qualidade

da operação de colagem [49]. Porém, de forma geral, quanto maior a velocidade da esteira menor a espessura da fita. A espessura da fita aumenta com o aumento da altura da lâmina, com o nível de suspensão no reservatório, com a diminuição da espessura da lâmina [50]. Para se saber qual a geometria de reservatório mais indicada para cada finalidade, é importante entender como o escoamento da suspensão no reservatório é influenciado pela geometria do reservatório e condições de operação desde que a presença de fluxos de recirculação pode levar a ocorrência de defeitos como bolhas, por exemplo, na fita colada [51].

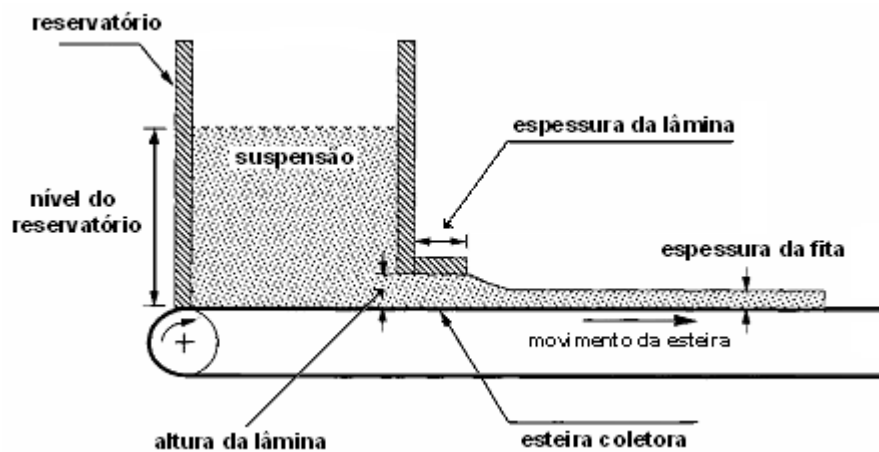


Figura 2.6 Parâmetros importantes na colagem de fitas [51].

Para que se conheça as taxas de cisalhamento no momento em que a suspensão passa sob a lâmina (durante a colagem), deve ser utilizada a equação (8) que estabelece a taxa de cisalhamento durante a colagem determinada pela razão entre a velocidade da esteira coletora e a abertura da lâmina [52].

$$\text{Taxa de cisalhamento} = \frac{\text{velocidade da esteira}}{\text{abertura da lâmina}} \quad (2.8)$$

Na colagem de fita, a secagem é um processo evaporativo em que é estabelecido um gradiente de pressão de líquido entre o interior da fita, recém

colada, e o ambiente próximo a sua superfície. Ao mesmo tempo a pressão causa deformação da rede sólida e dilatação dos poros por onde o líquido passa. As forças que produzem a retração da rede sólida são pressão de capilaridade, pressão osmótica, pressão de desligamento e tensão de umidade. Os mecanismos envolvidos no transporte do líquido são dados pela lei de Darcy em que o fluxo de um líquido através de um meio poroso é proporcional ao gradiente de pressão do líquido, e pela primeira lei de Fick em que o fluxo de líquido é proporcional ao gradiente de concentração [53].

A colagem de fita permite o desenvolvimento de arquiteturas únicas de materiais que não podem ser obtidas por processos convencionais. Um exemplo é a colagem de fitas com diferentes composições utilizadas para produzir um corpo laminado em que a composição varia através de sua espessura permitindo a criação de materiais conhecidos como FGM (*functionally gradient materials*) desenhados para atender a solicitações específicas. H. Tomaszewski *et al.* [54] realizou colagem de fita de LaPO_4 com espessuras de 10 a 100 μm sobre outra fita de alumina com espessuras variando entre 50 a 300 μm . Outros benefícios da técnica podem vir da facilidade em se obter microestruturas altamente orientadas de grande interesse em materiais piezoelétricos [55].

A simplicidade do processo de colagem de fitas cerâmicas esconde inúmeros problemas tecnológicos e de processamento cerâmico. A escolha de equipamentos, acessórios e materiais, a determinação de formulações, o ajuste de parâmetros citados anteriormente e a utilização de temperatura tornam o processo extremamente complexo e trabalhoso.

2.5. Suspensões para colagem de fita cerâmicas

As suspensões para colagem de fita são basicamente constituídas de pó cerâmico, solvente, dispersante, ligante e plastificante. Em suspensões aquosas são comumente utilizados ainda anti-espumantes e agentes de molhamento. O preparo de suspensões, mais comumente utilizado, ocorre através de duas etapas principais. Na primeira, o dispersante é dissolvido no

solvente e o pó cerâmico é disperso. Na segunda etapa são adicionados o ligante e o plastificante.

A característica mais importante de uma suspensão para colagem de fitas é seu comportamento reológico. Na busca por fitas altamente densas, são utilizadas suspensões com elevada carga de sólidos, porém, ao mesmo tempo, a viscosidade deve ser adequada para facilitar o fluxo da suspensão sob a lâmina.

Na figura 2.7 são apresentados tipos de comportamentos viscosos em suspensões submetidas a cisalhamento mostrando para cada situação como a viscosidade (η) varia em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). O comportamento newtoniano é a forma mais simples em que a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento [curva (1)]. O comportamento pseudoplástico ocorre quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento [curva (2)]. Essa resposta pode ser acompanhada por um ponto de escoamento τ cuja magnitude depende da resistência da rede formada pelas partículas, se a curva de fluxo acima de τ é linear, o sistema é denominado fluxo plástico de Bingham [curva (4)]. O comportamento dilatante ocorre quando a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento [curva (3)]. [56].

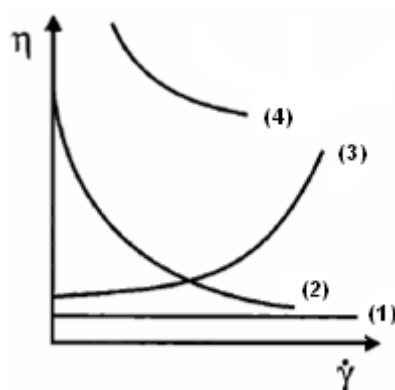


Figura 2.7 Comportamentos de suspensões submetidas a cisalhamento [56].

O comportamento reológico discutido acima foi assumido ser independente da história de cisalhamento e do tempo de cisalhamento. As propriedades reológicas de suspensões concentradas são muitas vezes

dependentes do tempo. Para alguns materiais a resistência ao cisalhamento e a viscosidade em uma taxa particular de cisalhamento pode diminuir com o tempo de cisalhamento. Este comportamento é chamado de *tixotropia* e é frequentemente observado em materiais pseudoplásticos quando a orientação e a ligação entre as partículas variam com o tempo durante o fluxo de cisalhamento. O comportamento tixotrópico muitas vezes observado em suspensões cerâmicas é muitas vezes reversível. Para um material tixotrópico com tensão de escoamento, a resistência ao escoamento é maior depois que a suspensão tenha ficado em repouso e uma estrutura de partículas tenha sido formada. Esta maior tensão de escoamento após um período de descanso é muitas vezes chamada de “*gel strength*”. Poucos materiais exibem aumento na resistência ao cisalhamento com o tempo quando cisalhados a taxa constante. Este comportamento é chamado *reopético* e pode ser esperado quando agitação aumenta a ligação entre unidades estruturais na suspensão.

Para colagem de fita, o comportamento pseudoplástico, em que a viscosidade diminui devido à tensão de cisalhamento que ocorre quando a suspensão passa sob a lâmina, é desejado. Após essa passagem não há forças de cisalhamento presentes e a viscosidade aumenta novamente evitando que ocorra sedimentação das partículas e, assim, a uniformidade da fita é preservada reduzindo a mobilidade dos constituintes [57].

Elevada carga de pó implica em correspondente quantidade de dispersante para manter as partículas suspensas. Para facilitar a manipulação das fitas verdes, essas são feitas flexíveis exigência que leva a um elevado teor de ligantes na suspensão e, conseqüentemente, de plastificantes. Dessa forma, é possível ter uma idéia da complexidade envolvida no preparo de suspensões para colagem de fita levando a constante busca por novos aditivos, combinações e formulações que tragam avanços no desempenho de produtos.

2.5.1. Pós cerâmicos

O componente mais importante da suspensão é o pó cerâmico, pois, após a eliminação dos componentes orgânicos, é a única porção que resta e

que define as propriedades do produto acabado. Os demais componentes têm a função de facilitar a fabricação e de contribuir com a obtenção de densidade a verde elevada.

Assim como em qualquer processamento de materiais cerâmicos, é essencial, na colagem de fita, que os pós envolvidos sejam bem caracterizados. Parâmetros importantes que devem ser monitorados são: tamanho médio de partículas, distribuição de tamanho de partículas, área superficial, nível de impurezas e densidade do pó.

A colagem de fita é a única técnica de processamento de materiais em que a gravidade e o encolhimento do sistema orgânico durante a secagem geram a densidade de empacotamento através de um processo evaporativo. Este processo de densificação único demanda controle do tamanho de partículas e da distribuição do tamanho a fim de que se obtenha elevada densidade a verde. As mais elevadas densidades antes da sinterização são obtidas através da colagem de fita.

Os pós devem ter área superficial superior a $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e distribuição de tamanho de partículas tal que partículas menores ocupem interstícios de partículas maiores. Durante a secagem da fita, as partículas bem dispersas se arranjam se mantendo próximas para formar uma camada densa. Em geral, o tamanho médio de partículas de pós utilizados varia entre $0,1$ e $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ e se localiza no intervalo de definição de partículas conhecidas como colóides (10^{-3} a $1,0 \text{ }\mu\text{m}$).

O interesse na área superficial de pós cerâmicos existe por se tratar do fator principal na interação entre pó e aditivos orgânicos tais como dispersantes e ligantes, além do poder de afetar significativamente a relação entre temperatura de sinterização e densidade queimada. A área total do pó é diretamente proporcional à quantidade de orgânicos que deve ser adicionada. Em geral, pós com área superficial elevada, tal como acima de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, são muito mais difícil de trabalhar do que entre 5 e $15 \text{ m}^2/\text{g}$. A dispersão de pós nanométricos constitui uma questão central na colagem de fitas para novos eletrólitos de pilhas PaCOS. L. P. Meier *et. al.* [71] obteve fitas a partir de

suspensões de céria dopada com gadolína com pós de tamanho médio de partícula de 37 nm e área superficial de 24 m²/g.

Considerando um caso simples de partículas esféricas e de mesmo tamanho, a área superficial específica (m²/g) pode ser calculada a partir do tamanho de partícula através da seguinte relação

$$\begin{aligned} \text{Área} \\ \text{Superficial} \\ \text{Específica} \end{aligned} = \frac{A}{m} = \frac{A}{\rho V} = \frac{4\pi r^2}{\rho(4/3\pi r^3)} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (2.9)$$

Onde A é a área superficial, m é a massa, ρ é a densidade, r é o raio e d é o diâmetro da partícula [58].

Um das etapas mais importantes de todo o processo de colagem de fita é a dispersão dos pós. A elevada área superficial dos pós permite a atuação de forças de van der Waals e pontes de H entre partículas levando a formação de aglomerados que devem ser quebrados a fim de se obter melhor distribuição de tamanho de partículas, partículas mais uniformes e maximizar a função do dispersante, por isso o processo de moagem é fundamental.

Durante o estágio de dispersão, assim como o de caracterização reológica, o sistema que apresenta menor viscosidade e comportamento mais próximo ao newtoniano é considerado melhor disperso. Suspensões otimizadas para colagem de fita exibem características reológicas de pseudoplasticidade [59].

Em geral, o teor de pó (ou carga de sólidos) utilizado em suspensões para colagem de fita é acima de 30 %vol. A elevada carga de sólidos é importante a fim de que durante a secagem a retração seja a menor possível.

2.5.2. Solventes

A seleção do solvente é definida pela escolha de outros aditivos. O solvente também deve dissolver outros aditivos e por isso é comum a utilização de mais de um solvente. São requisitos básicos de um solvente para colagem de fitas: dissolver ingredientes, distribuir uniformemente as partículas de pó e

outros aditivos e, após a colagem, evaporar o mais rapidamente sem prejuízo à fita.

A maioria das suspensões para colagem de fitas é formulada com solventes orgânicos tais como etanol, metanol, tolueno, xilol e metil etil cetona. O uso desses solventes é foco de muita controvérsia em função de riscos à saúde como toxicidade, inflamabilidade e ao meio ambiente. Atualmente, constantes esforços, com bons resultados, têm sido despendidos buscando total abandono desses solventes por solventes aquosos [60-63]. As principais diferenças entre suspensões aquosas e não aquosas são a sensibilidade a perturbações do processo e a taxa de evaporação [64].

2.5.3. Dispersantes

Uma tendência natural das partículas em suspensão é de se agruparem em aglomerados devido à ação de forças como a de van der Waals, conseqüência das propriedades dielétricas das partículas e do solvente. Esses aglomerados diminuem a interface sólido-líquido e são responsáveis diretos pelo aparecimento de imperfeições na fita verde, pois retém solvente e/ou ar em seu interior e por isso devem ser reduzidos a partículas simples. A quebra de aglomerados é feita durante a moagem e é função do dispersante manter as partículas dispersas.

Em suspensões orgânicas podem ser destacados os seguintes materiais utilizados como dispersantes:

- Óleo de Peixe (*Manhaden Fish Oil*): sua habilidade como agente defloculante está na grande variedade de ácidos graxos de cadeias longas (mais de 20) presentes em sua composição. É um defloculante por estabilização estérica, mecanismo em que ocorre interação física de substâncias poliméricas de cadeias longas adsorvidas por partículas dispersas [56].
- Fosfato Éster: pode ter um efeito ainda melhor que o óleo de peixe porque funciona por estabilização eletroestérica, mecanismo em que, conjuntamente à estabilização estérica, ocorre a estabilização eletrostática, por meio de formação de uma dupla camada elétrica

em torno de cada partícula de pó disperso em um líquido polar. É solúvel em água e em grande número de solventes orgânicos.

2.5.4. Ligantes

Ligantes são adicionados às suspensões para dar resistência mecânica à fita verde facilitando a manipulação e o armazenamento. O ligante fornece uma rede que mantém o sistema coeso para o decorrer do processo. Essencialmente, a fita verde é uma matriz polimérica impregnada com uma grande quantidade de material cerâmico. Sendo a única fase contínua, o ligante é responsável por propriedades da fita verde como resistência mecânica, flexibilidade, plasticidade, laminalidade, tenacidade, durabilidade [65].

A maioria dos ligantes utilizados em colagem de fita pertence a famílias dos polivinil (vinil), dos poliacrilatos (acrílico) e celulose. A diferença principal entre eles está nas características de eliminação (decomposição do polímero) em diferentes atmosferas.

Quanto menor o peso molecular do polímero, menor seu comprimento, resultando em menor viscosidade quando dissolvido. A suspensão resultante tenderá a ter menor viscosidade permitindo dessa forma maior carga de sólidos. Por outro lado, polímeros de baixo peso molecular resultam no enfraquecimento da fita, necessitando de maior quantidade de ligantes.

Na família vinil se destaca o polivinil butiral (PVB), resina polivinilica mais utilizada em colagem de fitas e álcool polivinílico (PVA), considerado um ligante para solvente aquoso.

O polímero polivinílico queima em temperaturas elevadas e dessa forma precisa de oxigênio na atmosfera para completa eliminação. O que resta da queima do polímero é o carbono e por isso há a necessidade de O_2 , formando CO e CO_2 . A figura 2.8 mostra análise termogravimétrica de PVB Butvar (Solutia), nota-se que entre 350 e 550 °C ocorre praticamente toda eliminação do polímero [66].

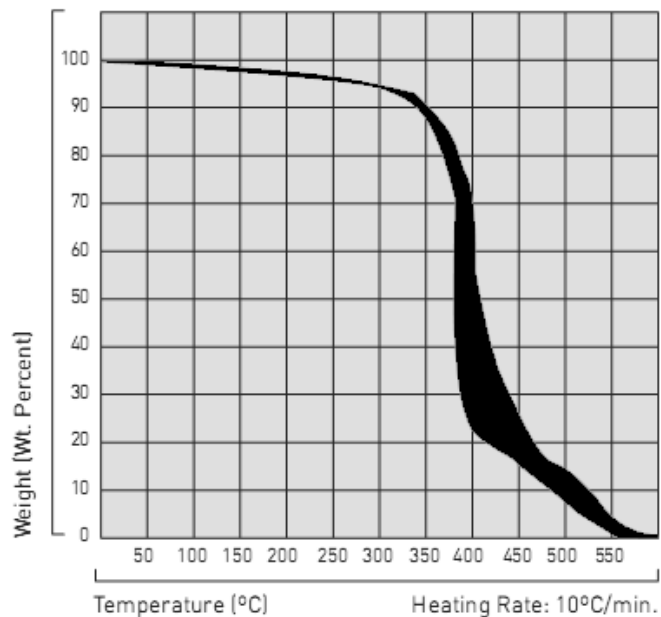


Figura 2.8 Análise termogravimétrica de PVB Butvar (Solutia).

2.5.5. Plastificantes

A função do plastificante na fita verde é de torná-la flexível para que possa ser manipulada sem quebrar. Sua atuação se dá sobre ou ao redor das correntes poliméricas do ligante, permitindo movimento dentro da matriz sem rompimento. A maioria dos ligantes poliméricos utilizados para conformar fitas, produz corpos relativamente fortes, duros e frágeis na ausência de plastificantes.

Os plastificantes podem atuar através de dois mecanismos diferentes o que os classifica como plastificantes do tipo I e do tipo II. Os plastificantes do tipo I são utilizados para amolecer as cadeias poliméricas do ligante, permitindo que estiquem sob tensão aplicada. Estes aditivos são precisamente descritos como modificadores da temperatura de transição vítrea (T_g). Muitos membros da família dos ftalatos são bons solventes para ligantes permitindo bons resultados como plastificante. Os plastificantes do tipo II trabalham como um lubrificante na matriz da fita, permitindo movimento entre as partículas. Isso resulta na diminuição de fraturas durante o manuseio, mas aumenta a probabilidade de deformações plásticas que terão implicações no produto

sinterizado. Esse plastificante alivia as tensões geradas pela diferença entre as taxas de evaporação entre o topo e a base da fita. Outro benefício é a lubrificação entre a fita e a superfície coletora, seja de polímero, aço, vidro ou granito [67]. No entanto, a literatura é muito divergente quanto à concentração de plastificante a ser utilizada. Tendo a massa de ligante como referência é comum encontrar formulações em que foi utilizada concentração de plastificante igual à de ligante, muito acima ou muito abaixo da concentração de ligante.

2.6. Eletrólitos de céria e de zirconia obtidos por colagem de fita

O critério mais importante na produção de cerâmicas para eletrólitos de pilhas PaCOS é a obtenção de cerâmicas altamente densas para que não ocorra fluxo de gases através do eletrólito. No entanto, há dificuldade em se obter cerâmicas densas de pós de céria dopada, devido ao elevado ponto de fusão da céria pura (2400 °C), obtidas pelo método convencional do estado sólido em temperaturas inferiores a 1600 °C. Quando o eletrólito é feito fino, a pilha não pode ser suportada pelo eletrólito e quando suportada pelo anodo esse é sinterizado junto ao eletrólito num processo de co-queima e pra isso a temperatura não pode ser elevada como 1600 °C.

O método de obtenção do pó de céria dopada tem grande influência sobre a densidade do produto sinterizado. Resultados mostram que o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas influenciam a densidade a verde, densidade sinterizada e as propriedades elétricas dos corpos obtidos por colagem de fita. Para aumentar o empacotamento, J. Cheng *et al.* [68] utilizou uma mistura (50:50) de pós de céria gadolínica obtidos por métodos distintos (co-precipitação e por secagem de gel) conseguindo corpos sinterizados a 1400 °C com 96% da densidade teórica e condutividade elétrica de 4,2 e 6,0 S/m⁻¹ a 700 e 800 °C, respectivamente, obtidas por espectroscopia de impedância. H. Li *et al.* [69] estudou a sinterabilidade de partículas de céria samária em corpos obtidos por colagem de fita. Nesse trabalho, partículas de 1 µm foram reduzidas a 0,62 e 0,37 µm após 24 e 48 horas de moagem em moinho de bolas. O pó com partículas menores levou a corpos com 98% da

densidade teórica após sinterização a 1400°C, por outro lado os pós com tamanho médio de 0,62 µm resultaram em corpos com 76% da densidade teórica.

J. V. Herle *et al.* [70] mostrou a influência da viscosidade de suspensões de céria-íttria bem como do teor de ligante e plastificante sobre fitas e corpos sinterizados. Utilizando tamanho médio de partícula de 0,35 µm, para viscosidades variando entre 1000 e 9000 cP, não foi observada diferença na densidade dos corpos sinterizados que ficou em torno de 98,5% da teórica. No entanto, o excesso de solvente em suspensões com viscosidade abaixo de 1000 cP e a baixa fluidez de outras com valores entre 6000 e 7000 cP levaram a imperfeições na superfície das fitas. Quanto ao teor de ligante e de plastificante, Herle mostrou que o elevado teor de ligante é importante para evitar o aparecimento de trincas e de empenamento no corpo sinterizado, mas que não tem influência sobre sua densidade.

Cerâmicas nanocristalinas prometem muitas vantagens em relação às cerâmicas comuns, mas são difíceis de serem obtidas. Para produzir uma cerâmica altamente densa, a carga de sólidos do corpo verde tem que ser o mais elevada possível. No entanto, suspensões estáveis com pós nanométricos são compostas por carga de sólidos menor que suspensões com partículas maiores. A dispersão estérica forma uma camada de moléculas sobre a superfície das partículas e com a diminuição do tamanho das partículas, essa camada se torna cada vez mais importante até que para partículas nanométricas a carga máxima de sólidos é reduzida. Como conseqüência, os corpos verdes resultantes têm baixa densidade a verde e são difíceis de sinterizar até cerâmicas densas. Para L. P. Meier *et al.* [71] o sucesso na homogeneização da suspensão de céria gadolínica nanocristalina está em se utilizar suspensões menos concentradas, com excesso de solvente tendo conseguido 92% da densidade teórica sinterizando a apenas 980 °C.

Apesar dos trabalhos citados acima, a literatura é muito escassa sobre a utilização da colagem de fitas em sistemas a base de céria. Em se tratando de céria dopada com gadolínica, a literatura ainda é mais escassa.

Com relação à ZEI, devido à necessidade de co-queima com materiais de eletrodos em diferentes designs é fundamental que a temperatura de sinterização da ZEI seja reduzida da habitual [72]. Para eletrólitos tão finos quanto 20 μm é necessário que os grãos de ZEI sejam pequenos para garantir a densificação e desempenho. No entanto, a utilização de partículas de elevada energia superficial facilita o crescimento dos grãos durante a sinterização. Logo, é preciso controlar o crescimento de grãos para se obter microestrutura densa em temperaturas mais baixas [73].

A. Mukherjee *et al.* [74] estudou a relação entre reologia, densidade a verde e densidade sinterizada de amostras de ZEI obtidas por colagem de fita. Nesse trabalho é mostrada a eficiência do fosfato éster frente ao Manhaden Fish Oil na dispersão de ZEI e como partículas de ZEI de menor tamanho que o comercial Tosoh (0,3 μm) podem ser melhor dispersas. Quanto melhor a dispersão das partículas na suspensão melhor a uniformidade e a reprodutibilidade das fitas obtidas.

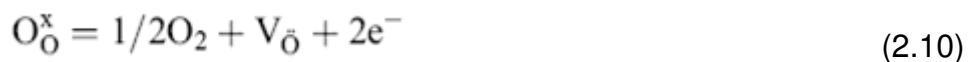
Y. J. Leng *et al.* [75] utilizando ZEI-8 Tosoh obteve fitas com 52% da densidade teórica que quando sinterizadas a 1400 $^{\circ}\text{C}$ / 2h apresentaram 96% da densidade teórica. De ensaio de espectroscopia de impedância a 350 $^{\circ}\text{C}$, Leng obteve resistividade de grão de $3,32 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ e resistividade de contorno de grão de $7,24 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. P. Timakul *et al.* [76] obteve para o pó Tosoh condutividade elétrica total a 350 $^{\circ}\text{C}$ de $2,28 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ de amostra sinterizada a 1450 $^{\circ}\text{C}/4\text{h}$.

2.7. Eletrólitos bicamadas

Céria dopada com alcalinos terrosos ou terras raras exibe condutividade iônica maior que zircônia-ítria. No entanto, a céria dopada exibe condutividade eletrônica não desprezível, sob atmosfera redutora, resultante da redução do íon cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} prejudicando a performance da pilha a combustível. Além disso, a redução do cério também causa expansão da rede cristalina o que leva a problemas de estabilidade mecânica no eletrólito. Na interface anodo / eletrólito a pressão parcial de oxigênio a 800 $^{\circ}$ C é da ordem de 10^{-18} a 10^{-20} atm e de 0.2 atm na interface catodo / eletrólito. A pressão parcial de

oxigênio no equilíbrio entre as fases Ce_2O_3 e CeO_2 é de $2,5 \times 10^{-20}$ atm, na mesma temperatura [77]. De maneira geral, a condutividade eletrônica surge da seguinte forma:

Em baixas pressões parciais,



Em pressões parciais médias a elevadas,



Em atmosfera rica em hidrogênio,



Sob condições normais de operação, a concentração de íons oxigênio assim como de vacâncias de oxigênio permanecem inalteradas.

Uma forma de se contornar o problema da exposição da céria dopada a atmosfera redutora e ao mesmo tempo bloquear sua possível condução eletrônica é através da utilização de uma camada fina de ZEI (condutividade eletrônica baixíssima e elevada estabilidade química em ambiente redutor) entre o eletrólito de céria dopada e o anodo da pilha formando um eletrólito de duas camadas como mostrado na figura 2.9. Logo, eletrólitos bicamada têm sido indicados com o objetivo de bloquear a corrente eletrônica criada na camada de céria, aumentando a pressão parcial de oxigênio na interface o que melhora a estabilidade química da céria dopada e conseqüentemente, aumentando a tensão de circuito aberto (OCV) da pilha. Yahiro *et al.* [77] propôs o modelo de duas camadas mostrando que a deposição de uma fina camada de ZEI sobre o eletrólito de céria no lado do anodo leva a um aumento significativo na tensão de circuito aberto assim como na densidade de potência com relação à céria não recoberta.



Figura 2.9 Estrutura esquemática de PaCOS com eletrólito bicamada CDG/ZEI-8.

Para que a estabilidade térmica do eletrólito bicamada seja garantida, é preciso que exista compatibilidade térmica entre céria dopada e ZEI. Os valores de coeficiente de expansão térmica de céria dopada com 10% mol de gadolínia ($11,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), com 5% mol de gadolínia ($10,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [78] e da ZEI-8Y ($9,9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) [79] evidenciam que existe compatibilidade térmica entre esses materiais.

Como a condutividade iônica de ZEI é muito baixa em temperaturas intermediárias, a camada sobre o eletrólito de céria dopada deve ser suficientemente fina para minimizar sua contribuição à resistência total do eletrólito bicamada. Para isso, técnicas como *radio frequency sputtering*, *ion plating*, *electrochemical vapour deposition* (EVD), *metal-organic chemical vapour deposition* (MOCVD), *DC sputtering* e recobrimento por sol-gel têm sido aplicadas para deposição de ZEI sobre céria dopada. Porém, todas essas técnicas envolvem equipamentos caros (como *RF sputtering* e *ion plating*) ou processos muito complexos (como recobrimento por sol-gel).

Do ponto de vista termodinâmico, quando a pressão parcial de oxigênio através da camada de céria for maior que o valor de equilíbrio da redução $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ a uma certa temperatura, a camada de céria será quimicamente estável. Logo, a estabilidade do eletrólito bicamada será determinada pela pressão parcial de oxigênio na interface ZEI / céria dopada.

A. V. Virkar [80] foi um dos primeiros pesquisadores a detalhar a questão da pressão parcial de oxigênio em pilhas com eletrólitos bicamadas incluindo alterações esperadas nesses sistemas quando em condições de operação como circuito aberto (OCV), curto circuito e máxima potência. Virkar propôs um modelo para cálculo da pressão parcial de O_2 que tem como parâmetros principais as características de condução das duas camadas. No entanto, teve que fazer simplificações desprezando parte das características do sistema para facilitar a abordagem analítica.

Em outros importantes trabalhos, foram realizadas análises teóricas de pilhas a combustível compostas por eletrólitos bicamadas sendo uma camada de céria dopada com gadolínia ou com ítria e outra (mais fina) de ZEI [81,82]. Nesses trabalhos é demonstrada a dependência da pressão parcial de oxigênio interfacial com a razão entre as espessuras das camadas de céria e de ZEI além de mostrar a importância das propriedades elétricas dos materiais do eletrólito. Em um trabalho bastante rico em detalhes, S. H. Chan *et al.* [83] desenvolveu um modelo para eletrólito bicamada de pilhas PaCOS. Neste trabalho, é mostrado com clareza a influência da relação entre as espessuras das duas camadas do eletrólito, o efeito bloqueante da camada de ZEI, bem como do aumento de desempenho da pilha com o design de eletrólito bicamada.

C. Brahim *et al.* [84] determinou, por espectroscopia de impedância, que quanto menor a razão entre as espessuras da camada de céria e a de ZEI, menor é a condutividade iônica do eletrólito bicamada sendo indicado fazer a camada de ZEI bem mais fina que a de céria gadolínia. Neste estudo, ambas as camadas foram feitas por *sputtering*.

Não apenas métodos caros têm sido empregados para depositar camadas finas de ZEI sobre eletrólitos de céria. Q. L. Liu *et al.* [85] produziu eletrólitos bicamadas ZEI (3 μm) / céria gadolínia (7 μm) sobre substrato de material para anodo utilizando spray. Dessa forma obteve valores de tensão de circuito aberto próximos dos valores teóricos mostrando a eficiência do bloqueio da condução eletrônica pela camada de ZEI.

S.-G. Kim *et al.* [86] realizou testes em uma pilha com eletrólito composto por uma fina camada de ZEI (2 μm), feita por recobrimento sol-gel, sobre uma camada de 1,6 mm de espessura de céria-ítria. A densidade de potência máxima a 800 $^{\circ}\text{C}$ foi de 122 mW/cm^2 a 285 mA/cm^2 , valor comparável ao de uma pilha com eletrólito de ZEI de mesma espessura a 1000 $^{\circ}\text{C}$ (144 mW/cm^2 a 330 mA/cm^2).

A literatura sobre eletrólitos bicamada para pilhas PaCOS mostra que ocorrem melhorias no desempenho de pilhas com relação a eletrólitos de ZEI ou de céria dopada não protegida pela camada de ZEI. No entanto, é importante saber qual o grau de afinidade química entre céria dopada e ZEI para a garantia da estabilidade química do eletrólito bicamada. A reação entre ZEI e céria dopada iniciada a partir de 1500 $^{\circ}\text{C}$, leva à formação de céria-zircônia dopada com ítria, fase cúbica de condutividade iônica baixa. W. S. Jang *et al.* [87] não detectou a formação de tal fase indesejada em eletrólito bicamada (céria e ZEI) sinterizados a 1400 $^{\circ}\text{C}$. V. Grover *et al.* [88] mostra a formação de fases como zirconato de gadolínio, cerato de gadolínio e cerato de zircônio a partir da mistura dos óxidos CeO_2 , Gd_2O_3 e ZrO_2 em amostras sinterizadas a 1400 $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$.

Outra questão importante é a interdifusão iônica entre céria dopada e ZEI. A consideração de tal questão se deve ao aumento da condutividade eletrônica da ZEI em função da contaminação por céria. G. A. Tompsett *et al.* [89] encontrou que a reatividade entre céria gadolínica e ZEI é baixa e que apenas após 3 dias de tratamento a 1300 $^{\circ}\text{C}$ é que foi identificado alguns sinais de difusão iônica.

Além das vantagens já citadas da utilização de eletrólitos bicamadas, T. Tsai *et al.* [90] mostrou que trocando um eletrólito de ZEI por um eletrólito bicamada de céria-ítria com uma fina camada de ZEI ocorre diminuição da polarização do catodo (compósito de LSM e ZEI) por sobrepotencial que somado ao decréscimo da perda ôhmica do eletrólito leva a maior densidade de potência.

2.8. Laminação de fitas

Laminação de fitas obtidas por colagem é algo que vem sendo feito há muitos anos especialmente no sistema zircônia-alumina. A literatura que aborda a colagem de fitas cerâmicas possui uma quantidade bastante significativa de artigos sobre compósitos alumina/zircônia multicamadas atendendo a solicitações mecânicas, resistência a abrasão, resistência ao choque térmico. Alumina e zircônia têm coeficientes de expansão térmica e retrações de queima diferentes o que estimula tensões residuais nas estruturas laminares. Tais tensões são criadas entre as camadas (zircônia / alumina+zircônia) ou dentro de um compósito (alumina-zircônia) levando ao reforço do material [91-97].

Segundo o modelo de Hellebrand, para que se obtenha uma boa adesão entre fitas laminadas é fundamental que ocorra interpenetração entre as partículas de pó de cada fita como mostrado na figura 2.10 [98].

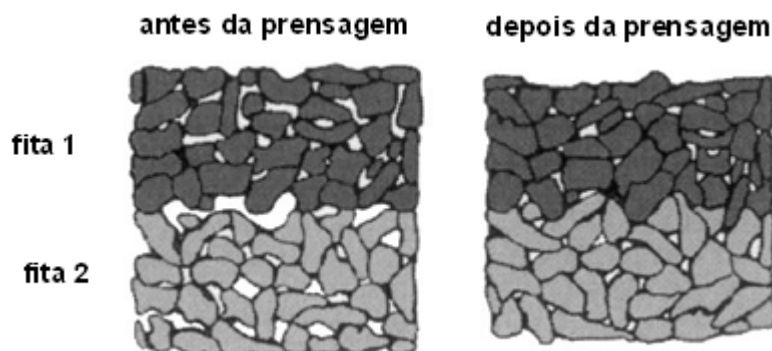


Figura 2.10 Modelo de Hellebrand da interpenetração de partículas de pó de cada fita [98].

Recentemente, processos de laminação tem sido utilizados para produção de partes de pilhas PaCOS, principalmente anodo e eletrólito. J.-H. Song *et al.* [99], obteve amostras de anodo e eletrólito unidos a partir da laminação a 80 °C por 30 min sob pressão de 200 kgf.cm⁻² de 40 fitas de material para anodo com 40 µm de espessura cada com uma fita de ZEI de 10 µm, o corpo laminado foi queimado a 1350 °C/3h. Para compatibilizar a retração de queima de amostra de anodo/eletrólito obtida por laminação de

fitas, H. Moon *et al.*[100] variou a proporção de partículas de pó de ZEI finas e grossas no anodo compósito. Z. R. Wang *et al.*[101] obteve sucesso na laminação de fitas de anodo e de zircônia dopada com escandia por meio de prensagem isostática. C. T.-Garibay *et al.* [102] utilizou para laminação de fita de eletrólito com 100 μm de espessura e de anodo com 400 μm , temperatura de 85 °C durante 10 min com pressão de 19,3 MPa.

3. Materiais e métodos

Tabela 3.1 Equipamentos utilizados

| Equipamento | Marca | Modelo |
|---|-------------------------|--------------------|
| Máquina de colagem de fitas | Richrad E. Mistler Inc. | TTC-1200 |
| Viscosímetro | Haake | Viscotester 550 |
| Analizador de impedância LF | HP | 4192A LF |
| Analizador de tamanho de partículas | Horiba | CAPA-700 |
| Balança de precisão | Mettler Toledo | AX204 |
| Balança de precisão | Gehaka | BG440 |
| Difratômetro de raios X (DEMa) | Siemens | D5000 |
| Estufa | Fabbe | |
| Forno elétrico | CM, Inc. | 900921-1 |
| Forno elétrico | CM, Inc. | 060543 |
| Mufra | EDG | EDGCON 1P |
| Microscópio eletrônico de varredura (MEV) | Phillips | XL 30 FEG |
| Microscópio eletrônico de varredura (MEV) | Phillips | XL 30 TMP |
| Prensa isostática | AIP | CP 360 |
| Agitador magnético | Tecnal | TE-0851 |
| Agitador magnético | Tecnal | TE-085 |
| Micrômetro | Mitutoyo | Pontas cônicas-30° |
| Micrômetro | Mitutoyo | Pontas |
| Prensa uniaxial (capacidade: 15 ton) | Skay | |
| Politriz automática | Buehler | Minimet 1000 |

3.1. Síntese de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$

Foi preparado pó de céria dopada com 10 % mol de gadolína, $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$, pela mistura de óxido de cério (Aldrich 99,5% de pureza) e óxido de gadolínio (Aldrich) em jarro de polietileno (Nalgene) contendo álcool isopropílico e meios de moagem de zircônia. A mistura foi feita em moinho vibratório por 8 h e em seguida o material foi seco e calcinado a 550 °C por 1 h. O processo de mistura em moinho vibratório por 8 h seguido de calcinação foi feito por três vezes seguidas. O pó obtido por esse processo de calcinações sucessivas foi chamado de CDG-cs.

3.2. Moagem de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,8}$

Além da utilização do pó CDG-cs assim como foi obtido, foi utilizado também um pó resultante da moagem de CDG-cs para diminuição do tamanho médio de partículas. Essa moagem foi feita adicionando o material em jarro de polietileno com meios de moagem de zircônia revestidos por pequena adição de etileno glicol, seguida por 24 h em moinho vibratório.

3.3. Síntese de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ dopado com cobalto

Uma pequena parcela do pó importado da marca Fuel Cell Materials com área superficial de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ foi dopado com 2% mol de óxido de cobalto (Synth) por meio de mistura de óxidos em jarro de polietileno (Nalgene) contendo álcool isopropílico e meios de moagem de zircônia, seguido de calcinação a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. O pó obtido pela dopagem de CDG-cs com cobalto foi chamado de CDG-Cob.

3.4. Preparo de suspensões

Inicialmente, para se determinar a concentração ideal de dispersante (fosfato éster), em suspensões de ZEI-8 e de CDG partiu-se de suspensão com $1,5$ e $1,7 \text{ g/cm}^3$ de densidade, respectivamente, tendo como solvente uma mistura 50:50 em massa de etanol e xilol, e partindo da concentração inicial de dispersante de 0,2% em relação a massa de pó de ZEI-8 e de 0,48% para pó de CDG. A cada nova adição de dispersante, a suspensão foi deixada 30 minutos em agitação em moinho de bolas e em seguida foram feitas medidas de viscosidade.

As suspensões para colagem de fita foram preparadas em duas etapas principais. Na primeira o pó cerâmico foi adicionado à mistura de xilol e etanol com dispersante dissolvido em jarro de polietileno com meios de moagem de zircônia, esse conjunto foi submetido à agitação mecânica em moinho de bolas por 4 h. Na segunda etapa foram adicionados o ligante e plastificantes, concluindo a composição da suspensão que foi submetida a mais 24 h em moinho de bolas. As matérias primas utilizadas no preparo das suspensões são mostradas na tabela 3.2. Ao longo do texto, o nome dado às formulações de suspensões é o mesmo dado à fita originada.

Tabela 3.2 Matérias primas utilizadas no preparo de suspensões.

| |
|---|
| Pó de zircônia com 8%mol de ítria (ZEI-8), Tosoh |
| Pó $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ (CDG-cs) |
| Pó $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$, lote 274-147, Asuperficial = 6,6 m ² /g, Fuell Cell Materials |
| Pó $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$, lote 274-040, Asuperficial = 32,6 m ² /g, Fuell Cell Materials |
| Pó $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$ dopado com óxido de cobalto (CDG-Cob) |
| Etanol, Qhemis (solvente) |
| Xilol, Synth (solvente) |
| Fosfato ester, Huntsman (dispersante) |
| Polivinil butiral (PVB), MM: 90.000-120.000, Aldrich (ligante) |
| Polivinil butiral (PVB) - Butvar B98, Solutia (ligante) |
| Polietileno glicol 400, Synth (plastificante) |
| Polietileno glicol 600, Rieder de Haën (plastificante) |
| Polialquileno glicol UCON 50HB2000, Dow Chemical (plastificante) |
| Benzil butil ftalato, Aldrich (plastificante) |
| Trietileno glicol di-etilhexanoato (S2075), Solutia (plastificante) |

3.5. Preparativos para colagem

Após ficar 24 h sob agitação em moinho de bolas, a suspensão foi despejada em um béquer e deixada sob agitação em agitador magnético por períodos que chegaram a até 3 dias para eliminação do excesso de solvente, permitindo que a suspensão alcançasse valores de viscosidade em torno de 2000 mPa.s. No entanto, na maior parte do trabalho o tempo de agitação para eliminação de solvente foi diminuído com a utilização de um sistema em que o béquer com a suspensão foi colado dentro de um dissecador e submetido a vácuo, sem prejuízo à fita colada.

3.6. Viscosidade

A caracterização das suspensões foi realizada por medidas de viscosidade em viscosímetro Haake Viscotester 550 com sistema cone-placa e sensor PK100D, utilizando taxas de cisalhamento entre 0 e 200 s⁻¹.

Para determinar a melhor condição de dispersão das partículas de pó em suspensão, o teor de dispersante foi aumentado partindo de uma quantidade inicial em uma mistura de xilol e etanol. Após cada adição de dispersante, a suspensão foi mantida em moagem por 30 min e, em seguida, foi feita nova medida de viscosidade. Nesse ensaio as taxas de cisalhamento utilizadas variaram entre 0 e 3000 s^{-1} .

3.7. Colagem de fita

Para a conformação das fitas foi utilizado o equipamento Tape Casting Machine TTC-1200 (Richard E. Mistler, Inc.). O material da esteira coletora sobre a qual a suspensão foi depositada é conhecido como Mylar, um filme de poliéster inerte à fita colada. Para todas as colagens, a velocidade com que a esteira coletora desliza sob a lâmina foi mantida constante a $0,2 \text{ m/min}$ e a altura da lâmina niveladora em relação à superfície coletora (abertura da lâmina) foi ajustada em função da espessura de fita pretendida, variando de $25 \mu\text{m}$ a $1,5 \text{ mm}$. Quanto à suspensão, a condição para colagem foi a de que não se deformasse por ação da gravidade após a colagem. A secagem foi realizada ao ar sem utilização de aquecimento.

A colagem de uma fita sobre outra fita seca (dupla colagem) formando uma fita bicamada, na maior parte dos casos, foi feita como mostrado na figura 3.1 em que uma fita mais espessa de CDG ($\sim 300 \mu\text{m}$) foi colada sobre uma fita seca de ZEI-8 mais fina ($\sim 50 \mu\text{m}$).

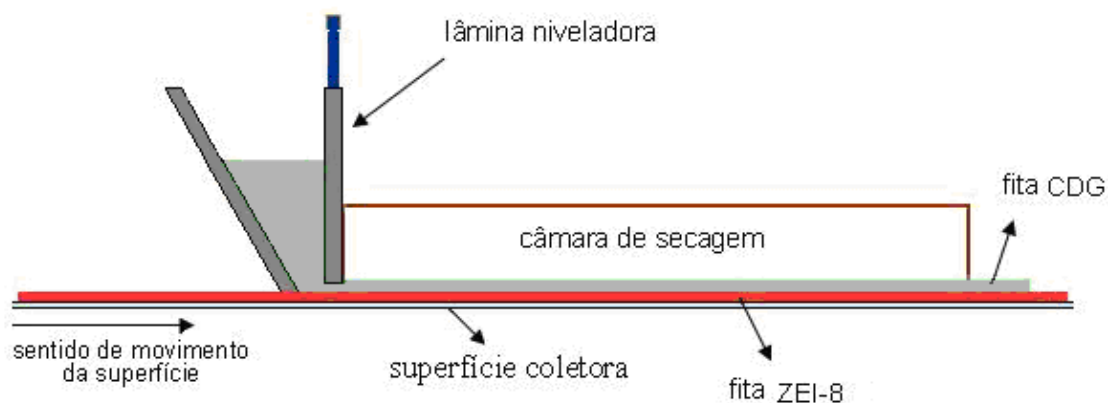


Figura 3.1 Produção de uma fita bicamada por dupla colagem.

3.8. Corte de amostras verdes

O corte de amostras a partir de fitas secas foi feito com vazadores de aço com diâmetro de 20 e 22 mm sobre superfície de madeira. Foram utilizados também bisturis cirúrgicos para o corte de peças quadradas.

3.9. Densidade a verde

Amostras verdes foram submetidas a medidas dimensionais e pesadas para determinação da densidade geométrica (D_g) utilizando paquímetro, micrômetro e balança eletrônica de precisão Mettler Toledo. No entanto, como as amostras verdes contêm grande quantidade de aditivos orgânicos é preciso corrigir o valor da densidade geométrica com respeito unicamente à parte inorgânica da amostra. Essa correção é feita por meio do fator de correção f que é dado pela equação 3.1 em que para massa total não é considerada a massa de solvente.

$$f = \frac{\text{MASSA PÓ}}{\text{MASSA TOTAL}} \quad (3.1)$$

Dessa forma, a densidade a verde (D_v) de fitas obtidas por colagem é dada pela equação 3.2.

$$D_v = f \times D_g \quad (3.2)$$

3.10. Laminação de fitas

A produção de amostras bicamadas CDG/ZEI-8 por laminação partiu de peças cortadas com vazador de 22 mm. Em seguida foi realizada em prensagem uniaxial com carga de 1 ton por 1 min e temperatura do molde em aproximadamente 70 °C. Por fim as peças foram cortadas com vazador 20 mm.

3.11. Substratos de queima

Para o preparo de substratos de queima feitos de alumina foram utilizadas alumina Almatís e alumina eletrofundida Elfusa 120P e 36P. Aos pós de alumina foi misturado 4% da massa total de pó de CMC (carboxi metil

celulose). O material obtido foi prensado em prensa uniaxial com carga de 2 ton e em seguida sinterizado a 1600 °C por 2h.

O preparo de substratos de queima de zircônia dopada com 3% mol de magnésia (ZircMag) foi efetuado misturando o pó de zircônia dopada com 3% mol de magnésia a esse mesmo pó calcinado a 1400 °C/ 1h (chamote). O material obtido foi prensado em prensa uniaxial com carga de 2 ton e em seguida sinterizado a 1600 °C por 2h.

3.12. Queima de amostras obtidas por colagem de fita

Amostras de ZEI-8 foram sinterizadas entre substratos de alumina e submetidas ao seguinte programa de queima:

- Taxa de 30 °C/h entre 0 e 600 °C
- Patamar de 30 min em 600 °C
- Taxa de 300 °C/h entre 600 e a temperatura de queima
- Paramar de 2 h na temperatura de queima
- Resfriamento à taxa de 1000 °C/h.

Amostras de CDG foram sinterizadas entre substratos ZircMag e foram submetidas a um programa de queima bastante semelhante ao de ZEI-8, porém com taxa de 20 °C/h entre 0 e 600 °C. Esse mesmo programa foi utilizado para queima de amostras multicamadas CDG/ZEI-8.

As taxas lentas de aquecimento para eliminação de orgânicos tiveram a temperatura limite de 600 °C baseando-se no gráfico de análise termogravimétrica do PVB Butvar feita ao ar, fornecida pelo fabricante, observado na figura 2.8 que mostra que, a 550 °C, o ligante ainda não é totalmente eliminado.

3.13. Caracterização dos corpos sinterizados

A caracterização de amostras sinterizadas foi feita em corpos com formato de pastilhas cortadas com vazador de 20 mm de diâmetro quando verdes.

3.13.1. Densidade

As amostras sinterizadas foram submetidas à medição dimensional e pesagem para determinação da densidade geométrica. As medidas de

diâmetro das amostras foram feitas com um paquímetro e as de espessura foram feitas com um micrômetro Mitutoyo de pontas cônicas. A pesagem de amostras foi efetuada utilizando-se balança eletrônica de precisão Mettler Toledo. Os erros nas medidas, apresentado junto aos valores no decorrer do texto, foram dados pelo desvio padrão.

3.13.2. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, técnica que permite avaliar a contribuição do grão e do contorno de grão à condutividade elétrica total.

Como eletrodo, foram utilizadas tinta de LSM (Fuel Cell Materials LSM20/YSZ, lote 164-125) em amostras de CDG e bicamadas e tinta de platina (Demetron 308A) em amostras de ZEI-8. Os eletrodos foram aplicados sobre a superfície das amostras com o auxílio de um pincel e depois de secos, levados ao forno para a fixação. A queima de eletrodo de LSM foi feita ao ar utilizando aquecimento de 300 °C/h até 1300 °C com 2 h de patamar e posteriormente, resfriamento a 1000 °C/h. A queima de eletrodo de platina foi feita ao ar com aquecimento de 800 °C/h até 1100 com patamar de 30 min e resfriamento a 1000 °C/h.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância a temperatura foi variada entre 150 e 500 °C e as medidas foram feitas a cada 50 °C. Os espectros de impedância foram obtidos variando-se a frequência entre 5 Hz e 13 MHz. Com os dados de resistência obtidos neste ensaio foi possível calcular a condutividade elétrica, traçar as curvas de Arrhenius e obter as energias de ativação para os processos de condução elétrica no grão e no contorno de grão. O equipamento utilizado foi o analisador de impedância LF modelo HP 4192A e os espectros de impedância foram analisados com o programa computacional Spect. A partir dos valores da resistência do grão (R_G) e contorno de grão (R_{CG}) as condutividades do grão (σ_g), contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_t) foram calculadas usando as relações 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$\sigma_g = \frac{L}{R_g \cdot A_e} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{L}{R_{cg} \cdot A_e} \quad (3.4)$$

$$\sigma_g = \frac{L}{(R_g + R_{cg}) \cdot A_e} \quad (3.5)$$

onde A_e e L são a área do eletrodo e espessura da amostra com eletrodo, respectivamente.

3.14. Microscopia eletrônica de varredura

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura foi estudada a superfície polida e atacada termicamente de amostras de ZEI-8 e para amostras contendo CDG, a superfície polida foi submetida a ataque térmico e químico para remoção de fase vítrea exudada durante o ataque térmico. A observação da interface eletrodo-amostra em CDG foi realizada em superfície de fratura.

O preparo de amostras polidas começou com o embutimento de amostras em resina acrílica (Arotec) seguido de desbaste em lixas com granulometria de 240, 320, 400 e 600. Após o desbaste, fez-se o polimento das amostras em politriz automática Buehler.

Depois do polimento as amostras foram limpas e levadas ao forno para o ataque térmico. O ataque térmico foi feito ao ar e tinha como objetivo revelar os grãos das amostras. Este ataque foi feito com rampa de aquecimento de 800 °C/h e patamar por 6 min em temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização de cada amostra. A taxa de resfriamento foi a 1000 °C/h.

Amostras de céria foram ainda submetidas a ataque químico em ácido fosfórico (85%, Synth) a 150 °C por 5 min. Este ataque foi feito após o ataque térmico para remoção da fase vítrea exudada.

Amostras prontas para análise em MEV foram coladas em porta-amostra com o auxílio de pequenas presilhas de alumínio permitindo que amostras finas (~200 µm) ficassem na posição vertical. Foi utilizada tinta prata Cerdec PC200B, fazendo contato elétrico entre a superfície para análise e o porta-amostra. Posteriormente, as amostras foram recobertas com fina camada de ouro.

4. Resultado e discussão

4.1. Zircônia estabilizada com ítria (ZEI-8)

O pó de ZEI-8 utilizado foi o disponível comercialmente pela Tosoh. Segundo o fabricante o pó apresenta área superficial de $7 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade de $5,9 \text{ g}/\text{cm}^3$. X. G. Capdevila *et al.* [103] obteve o tamanho médio de partículas para esse pó de $0,35 \text{ }\mu\text{m}$, o que concorda com o observado em laboratório, e área superficial de $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.1. Suspensões

Conforme descrito na seção 3.4 a curva de defloculação de ZEI-8 foi realizada com o teor de dispersante variando entre 0,2 e 1,8% em relação a massa de pó. A figura 4.1 mostra que a menor viscosidade foi obtida utilizando 0,8% de dispersante o que pode ser interpretado como a melhor condição de dispersão das partículas.

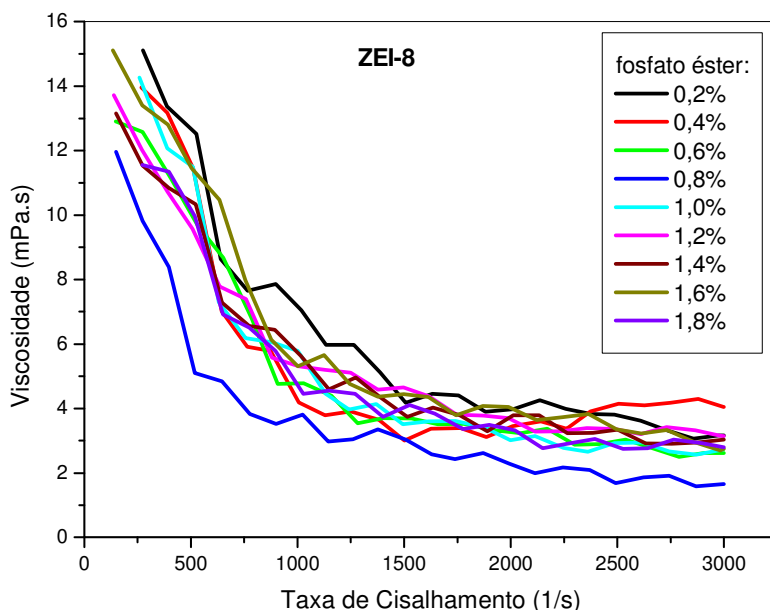


Figura 4.1 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensão de ZEI-8 com diferentes concentrações de dispersante.

A partir do resultado da figura 4.1, foram preparadas suspensões como descrito na seção 3.4, com vários teores de ligantes e plastificantes e até mesmo pequenas variações na concentração de dispersante. Em todas elas foi

observado o comportamento pseudoplástico no qual a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aplicada aumenta. Na figura 4.2, são apresentadas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de duas suspensões, A9b e B9 (composições descritas na tabela 4.2), obtidas imediatamente antes da colagem.

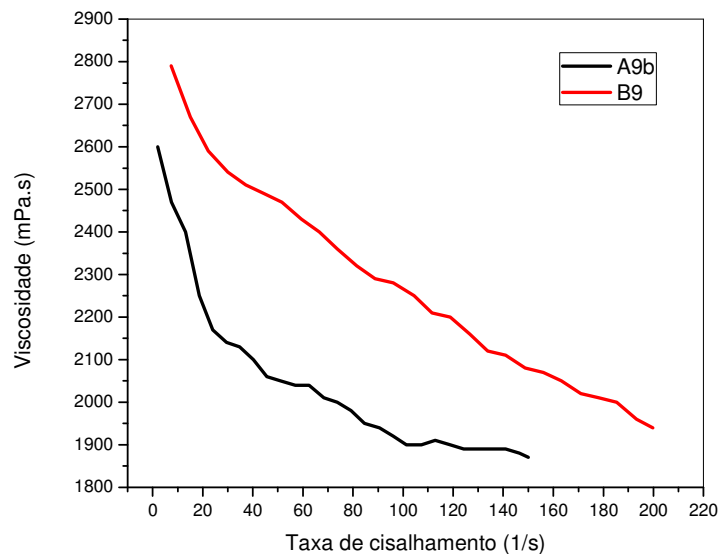


Figura 4.2 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões de ZEI-8 com composição A9b e B9 prontas para colagem.

Além do comportamento pseudoplástico observado, é preciso retirar uma importante informação dessas curvas que é a viscosidade da suspensão em taxas de cisalhamento semelhantes às encontradas no momento em que a suspensão passa sob a lâmina niveladora durante a colagem. A taxa de cisalhamento durante a colagem é estimada com sendo a razão entre velocidade da esteira e altura da lâmina. Considerando os parâmetros de colagem utilizados para as suspensões A9b e B9 descritos na tabela 1, foram obtidos os valores estimados de taxa de cisalhamento de $3,30$ e $2,64 \text{ s}^{-1}$ para A9b e B9 respectivamente. Portanto, é importante observar regiões com valores de taxa de cisalhamento inferiores a 15 s^{-1} , regiões com valores de viscosidade acima de 2300 mPa.s atendendo ao que a técnica de colagem de fita exige.

Tabela 4.1 Parâmetros de colagem utilizados para composições A9b e B9.

| Composição | Altura da lâmina (cm) | Velocidade da esteira (cm/s) |
|------------|-----------------------|------------------------------|
| A9b | 0,100 | 0,33 |
| B9 | 0,125 | 0,33 |

A tabela 4.2 apresenta todas as formulações de suspensões ZEI-8 coladas. Nelas são mostradas as concentrações utilizadas de cada componente. Em suspensões que tiveram o processo de dispersão modificado em relação ao descrito na seção 3.4, como a suspensão A15b, na tabela 4.2, está descrito que o tempo de moagem em moinho de bolas foi de 24 h e não 4h como o padrão seguido. Para a composição B8 e B9, o processo mecânico de dispersão foi feito em moinho vibratório por 4h.

Na tabela 4.2 pode-se notar que entre as formulações produzidas existem semelhanças em alguns casos e grandes diferenças em outros, porém o objetivo era o mesmo, de conhecer o efeito de variações dos componentes sobre a fita e, conseqüentemente, sobre as propriedades de amostras sinterizadas.

O plastificante benzil butil ftalato (BBP) amplamente utilizado em colagem de fitas e que oferece riscos à saúde, foi utilizado somente no início desse trabalho, nas composições A1 e A2. A substituição do BBP pelo trietileno glicol di-etilhexanoato (S2075) foi motivada pelo trabalho de R. E. Mistler *et al.* [104] que mostrou vantagens técnicas e de segurança nessa substituição.

Em colagem de fitas para eletrólitos, diante da necessidade de amostras sinterizadas com elevada densidade, é comum a busca por formulações em que haja elevado teor de sólidos. Em todo o decorrer desse trabalho essa preocupação se fez presente na determinação do momento correto para que as suspensões fossem coladas uma vez que após o preparo, as suspensões ficaram sob agitação, por períodos que chegaram a até três dias, para eliminação de excesso de solvente.

Tabela 4.2 Composição das suspensões de ZEI-8 coladas.

| Código | Pó (°) | Composição | | | | | Plastificantes (°) |
|--------|--------|-----------------------------|------------------------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (°) | Dispersante (°) | Ligante (°) | | | |
| A1 | 54,9 | Etanol: 45,1 | 0,9 | Aldrich 90-120: 26,0 | | BBP: 16,0 PEG600: 16,0 | |
| A2 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 26,0 | | BBP: 19,2 PEG600: 19,2 | |
| A6 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,7 | Aldrich 90-120: 26,0 | | S2075: 19,2 PEG600: 19,2 | |
| A7 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 26,0 | | S2075: 19,2 PEG600: 19,2 | |
| A9b | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 26,0 | | S2075: 12,6 PEG400: 25,4 | |
| A10 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 26,0 | | S2075: 34,0 PEG400: 66,0 | |
| A11 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 100,0 UCON: 100,0 | |
| A14 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 100,0 UCON: 66,0 | |
| A15 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 60,0 UCON: 40,0 | |
| A15b | 41,8 | Etanol: 7,1 Xilol: 51,1 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 60,0 UCON: 40,0 | |

(°): % em relação à massa de pó + solvente; (°): % em relação a massa de pó; (°): % em relação à massa de ligante.

Continuação da tabela 4.2.

| Código | Pó (°) | Composição | | | | | Plastificantes (°) |
|--------|--------|-----------------------------|------------------------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (°) | Dispersante (°) | Ligante (°) | | | |
| A16 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| A17 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Aldrich 90-120: 26,0 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| A18 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 15,0 UCON: 15,0 | |
| A19 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 26,0 UCON: 110,0 | |
| A20 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 120,0 UCON: 40,0 | |
| A21 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 34,0 PEG400: 66,0 | |
| A21b | 41,8 | Etanol: 7,1 Xilol: 51,1 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 34,0 PEG400: 66,0 | |
| A22 | 41,8 | Etanol: 7,1 Xilol: 51,1 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 26,0 | | S2075: 25,0 UCON: 25,0 | |
| B1 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 20,0 | | BBP: 25,0 PEG600: 25,0 | |
| B2 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 19,0 | | BBP: 26,3 PEG600: 26,3 | |
| B3 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 20,0 | | S2075: 25,0 PEG600: 25,0 | |

(°): % em relação à massa de pó + solvente; (°): % em relação a massa de pó; (°): % em relação à massa de ligante.

Continuação da tabela 4.2.

| Código | Pó (ª) | Composição | | | | Plastificantes (º) |
|--------|--------|-----------------------------|--|----------------------|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (ª) | Dispersante (º) | Ligante (º) | | |
| B4 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Butvar B98: 20,0 | S2075: 100,0 UCON: 100,0 | |
| B5 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 20,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| B6 | 41,3 | Etanol: 13,1 Xilol: 45,6 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 20,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| B6b | 41,3 | Etanol: 13,1 Xilol: 45,6 | 1,12 | Butvar B98: 20,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| B7 | 41,3 | Etanol: 13,1 Xilol: 45,6 | 0,8 (24h de dispersão) | Butvar B98: 20,0 | S2075: 110,0 UCON: 30,0 | |
| B7b | 41,3 | Etanol: 13,1 Xilol: 45,6 | 1,12 | Butvar B98: 20,0 | S2075: 110,0 UCON: 30,0 | |
| B8 | 41,3 | Etanol: 13,1 Xilol: 45,6 | 0,8 (4h de dispersão em moinho vibratório) | Butvar B98: 20,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| B9 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 (4h de dispersão em moinho vibratório) | Butvar B98: 20,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| C1 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 15,0 | BBP: 33,3 PEG600: 33,3 | |

(ª): % em relação à massa de pó + solvente; (º): % em relação a massa de pó; (º): % em relação à massa de ligante.

Continuação da tabela 4.2.

| Código | Pó (°) | Composição | | | | | Plastificantes (°) |
|--------|--------|-----------------------------|-----------------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (°) | Dispersante (°) | Ligante (°) | | | |
| C2 | 51,6 | Etanol: 24,2 Xilol: 24,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 15,0 | | S2075: 33,3 PEG600: 33,3 | |
| D1 | 59,4 | Etanol: 20,3 Xilol: 20,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 9,0 | | BBP: 55,5 PEG600: 55,5 | |
| E1 | 41,8 | Etanol: 29,1 Xilol: 29,1 | 0,8 | Butvar B98: 30,0 | | S2075: 30,0 UCON: 30,0 | |

(°): % em relação à massa de pó + solvente; (°): % em relação a massa de pó; (°): % em relação à massa de ligante.

4.1.2. Peças verdes

Além de uma etapa crucial na colagem de fitas, a secagem pode, em alguns casos, revelar informações valiosas sobre características da suspensão como homogeneidade e se a formulação está correta ou não. Inicialmente, fitas obtidas de suspensões contendo apenas etanol, composição A1, apresentaram perfil como mostrado na figura 4.3, em que é observado elevado grau de heterogeneidade em função de segregação de componentes da suspensão ao longo da fita. A explicação para esse resultado pode ser dada a partir da estrutura formada pelo ligante e plastificante durante a secagem. Sabe-se que o principal efeito do plastificante é reduzir a T_g do ligante, temperatura em que ocorre formação de estrutura gelificada [105]. Devido à formação dessa estrutura, a secagem é prejudicada, pois torna-se mais difícil para o solvente difundir até a superfície da fita. No entanto, uma vantagem da existência dessa estrutura é que o ligante não migra para a superfície. Portanto, caso ocorra migração de ligante para a superfície e estabelecendo como efetivo o processo de homogeneização dos constituintes da suspensão, duas hipóteses devem ser consideradas: 1) a estrutura em gel não está formada, o que mostra a importância de se estabelecer corretamente a proporção entre ligante e plastificante; 2) o processo de secagem ocorre com tamanha rapidez, suficiente para arrastar o ligante para a superfície e desordenar a distribuição dos componentes na fita. Para resolver esse impasse, o etanol foi substituído por uma mistura xilol e etanol. Nesse conjunto de dois solventes ocorre o aproveitamento do que cada um tem de melhor, sendo nesse caso a eficiência do etanol em dissolver o PVB e a taxa de secagem mais lenta do xilol (menor pressão de vapor) como pode ser visto na tabela 4.3 de valores de pressão de vapor dos dois solventes. Além de permitir que o sistema se ajuste mais lentamente à medida que o solvente evapora, a utilização do xilol evita o surgimento de cascas na superfície da fita.

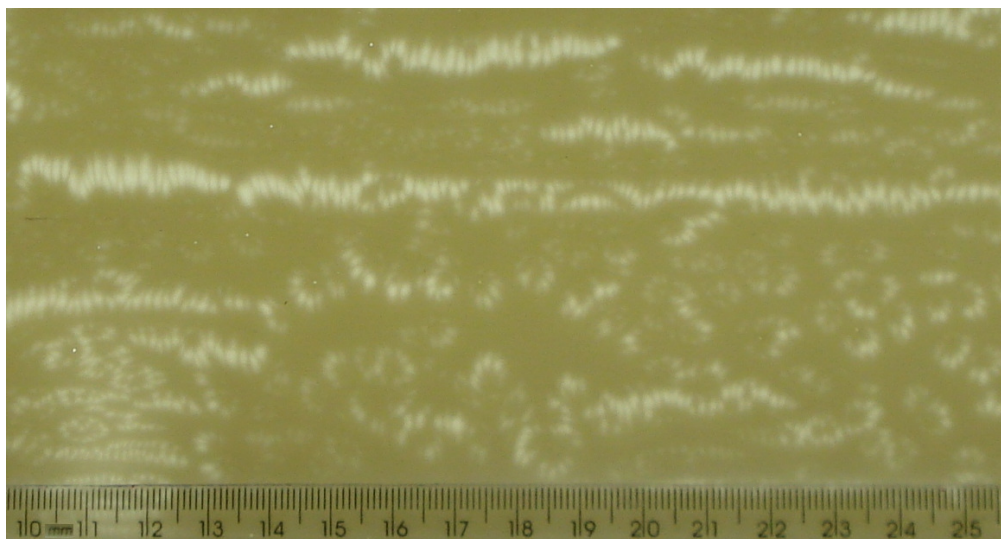


Figura 4.3 Fotografia de fita obtida de suspensão contendo apenas etanol como solvente.

Tabela 4.3 Pressão de vapor dos solventes xilol e etanol a 20 °C [106].

| Solvente | Pressão de vapor (mm Hg) |
|----------|--------------------------|
| Xilol | 10 |
| Etanol | 44 |

Outro caso que mostra como a secagem pode revelar importantes informações foi o observado em fitas de ZEI-8 de composição A6. Mantendo as mesmas condições de preparo e secagem, foram coladas fitas com as seguintes espessuras 35, 80, 150 e 300 μm . Fitas com até 150 μm se mostraram bastante homogêneas e sem ocorrência de defeitos. Porém, quando a fita foi colada com o dobro da espessura (300 μm), apresentou regiões com defeito semelhante ao mostrado na figura 4.3, embora com menor incidência. A explicação está no fato de que nas fitas mais finas, logo após a colagem, praticamente todo solvente está na superfície da fita e por isso a eliminação do solvente ocorre muito rapidamente. Em fitas mais espessas, a quantidade de solvente no interior da fita é considerável e no caminho até superfície, o solvente pode arrastar o ligante para a superfície. A ocorrência de

defeitos na fita mais espessa foi uma evidência de que a formulação utilizada não levou à formação da estrutura em gel bem estabilizada e, portanto a relação entre ligante e plastificante foi revista.

Em algumas composições de fitas ZEI-8 foi observada a ocorrência de superfície oleosa, pegajosa após a secagem. Como citado por Mistler [42] plastificantes do tipo II (PEG, UCON) podem migrar para superfície dando-a tal característica. Isso pode ocorrer mesmo em sistemas compatíveis devido ao uso excessivo desse componente.

Apesar do êxito em obter fitas de ZEI-8, foi observada a incidência de defeitos como os apresentados na fotografia da figura 4.4. Nessa foto, de fita B2, que apresentou regiões bastante homogêneas na maior parte de sua extensão (~1,0 m), notam-se desenhos circulares com espessura menor que das demais regiões da fita. Inúmeras tentativas foram feitas buscando a completa eliminação desse problema que culminou, por exemplo, em fitas das composições B5, B7b e B9.

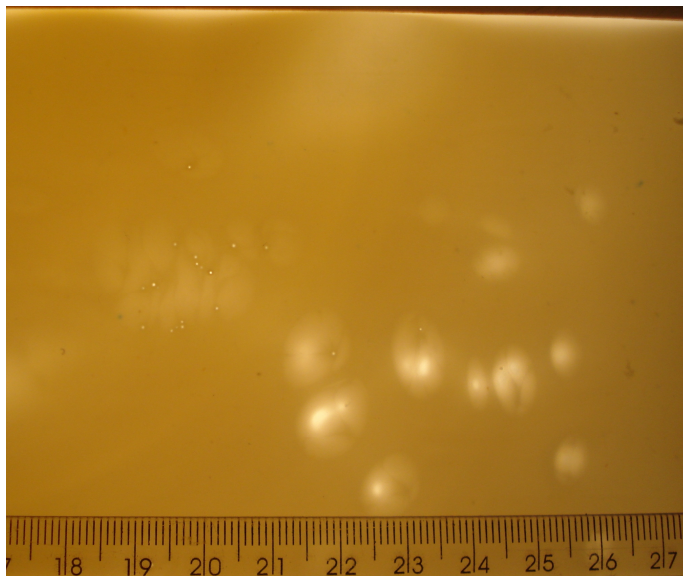


Figura 4.4 Fotografia de fita ZEI-8 B2 mostrando defeito mais freqüente.

Das composições de suspensões que levaram às melhores fitas de ZEI-8, foram cortadas amostras para medidas de densidade a verde. Os valores foram obtidos como porcentagem da densidade teórica e calculados a partir da

densidade geométrica e do fator de correção f que corrige os valores exclusivamente à parte inorgânica como descrito na seção 3.9. A figura 4.5 mostra os valores de densidade a verde obtidos e revela que metade das composições estudadas apresentou valores acima de 30% da densidade teórica. Amostras como A14, A20 e B4 apresentaram valores baixos de densidade a verde, no entanto amostras B1 e B2 apresentaram valores próximos a 40% da densidade teórica.

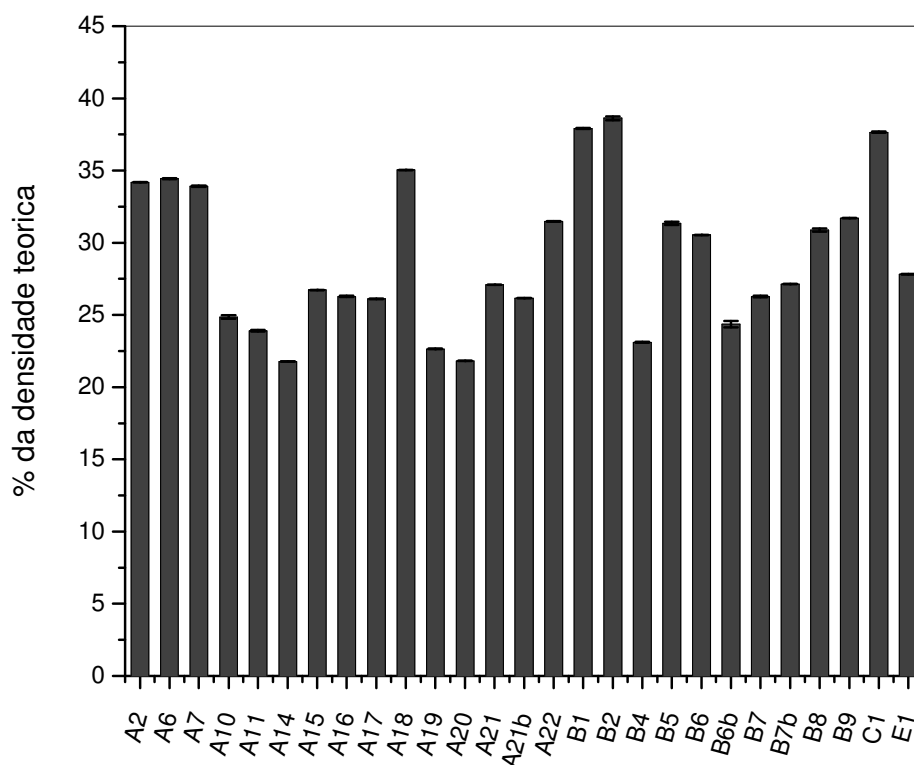


Figura 4.5 Densidade a verde de amostras de ZEI-8.

Com o intuito de aumentar a densidade a verde, foram selecionadas três fitas, A15, B4 e B5, para serem submetidas à prensagem isostática a 200 MPa por 1 min. O efeito dessa prensagem sobre a densidade a verde foi desprezível. Esse resultado pode ser explicado em função do caráter elástico das amostras que, apesar da elevada carga a qual foram submetidas, o material recupera suas dimensões ao cessar a carga.

4.1.3. Peças sinterizadas

4.1.3.1. Substratos de queima

Para a queima de amostras de ZEI-8, foi testada uma série de materiais comerciais e outros produzidos em laboratório, isolantes ou refratários, que atendessem aos requisitos para utilização como substratos de queima. Importante citar que a literatura não mostra especificações de substratos para queima de fitas. Isso se deve, provavelmente devido a dois aspectos principais: 1) trata-se de informações de alto valor tecnológico; 2) cada material exige substratos específicos. Durante a queima, as amostras ficaram entre duas placas do material escolhido. Os principais materiais comerciais utilizados estão descritos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 Materiais comerciais utilizados como substrato de queima

| Material | Composição | Densidade (g/cm ³) |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| AC 1700 (Smart) | Fibras de mulita | 0,44 |
| Duraboard 1600 (Unifrax) | Fibras de mulita | 0,21 |
| Alumina | Fibras de alumina | 0,50 |
| Mullfrax 301 (Saint Gobain) | Mulita eletrofundida e mulita | 2,37 |

Placas isolantes com fibras de alumina não levaram a bons resultados devido à baixa resistência mecânica deixando resíduos nas peças sinterizadas. Outra tentativa foi a produção de bases refratárias de alumina, como descrito na seção 3.11, contendo alumina eletrofundida. A tabela 4.5 apresenta as alternativas de substratos de queima preparados em laboratório, Alumina (40/60) é composta por 40% de alumina eletrofundida e de 60% de alumina fina. Melhores resultados foram obtidos com substratos Mullfrax 301 da Saint Gobain e com bases refratárias de alumina preparadas durante o desenvolvimento desse trabalho.

Tabela 4.5 Substratos de queima preparados durante o trabalho.

| Material | Densidade (g/cm³) |
|-----------------|-------------------------------------|
| ZircMag (40/60) | 4,95 |
| ZircMag (80/20) | 5,23 |
| ZEI-8 (Tosoh) | 5,79 |
| Alumina (60/40) | 2,62 |
| Alumina (80/20) | 2,75 |

4.1.3.2. Amostras sinterizadas

Amostras de todas as composições de fitas ZEI-8 foram sinterizadas a 1600 °C por 2h seguindo o programa de queima descrito na seção 3.12.

Para ser determinada a densidade de amostras sinterizadas foi adotada a medida da densidade geométrica e não medidas a partir do princípio de Arquimedes. Em alguns casos valores obtidos pelo método de Arquimedes não condiziam com a microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura devido à dificuldade de se obter o peso úmido das amostras. Outra dificuldade encontrada foi devido à amostras com espessuras inferiores a 150 µm serem de difícil manuseio dificultando as medidas de peso úmido, imerso e seco. Por isso, medidas de densidade geométrica foram adotadas.

A figura 4.6 apresenta os valores de densidade de amostras sinterizadas a 1600 °C/2h. Notam-se valores excelentes de algumas composições, bastante próximos à densidade teórica de ZEI-8 (5,9 g/cm³), como para A14, A18 e B8. Com exceção das composições A17 e C1, todas as composições tiveram valores de densidade acima de 90%. O resultado obtido para C1 indicou que 15% de PVB não é indicado. As fitas A10 e A17 têm como principal diferença a troca do plastificante PEG400 em A10 por UCON em A17 o que causou a diferença de densidade final. A fita A16 com mesma concentração de plastificantes de A17 e PVB Butvar B98, não teve a densidade final tão ruim como A17.

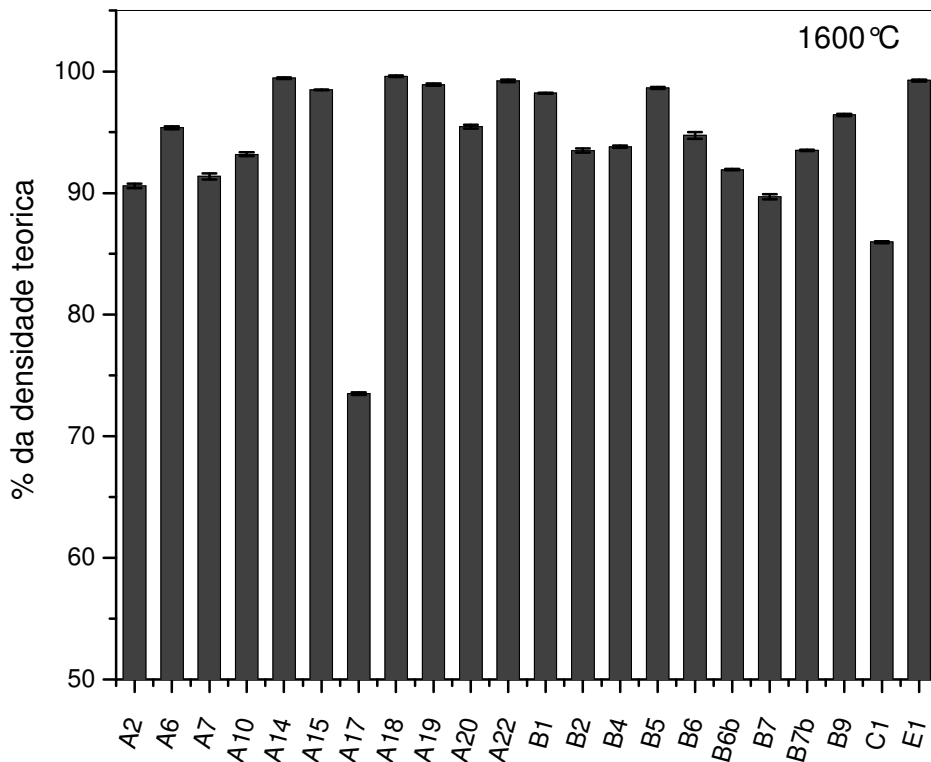


Figura 4.6 Valores de densidade como % da densidade teórica de amostras sinterizadas a 1600°C/2h.

Para sinterização a 1500°C foram selecionadas composições que quando sinterizadas a 1600°C resultaram em amostras com excelente acabamento. A figura 4.7 apresenta valores de densidade de amostras das composições sinterizadas a 1500°C/2h. Novamente valores elevados de densidade são observados com a vantagem que neste caso, todas as amostras apresentaram superfície lisa e livre de defeitos.

Buscando relacionar densidade a verde das composições com a densidade final (sinterizada), foi feita a figura 4.8 para amostras sinterizadas a 1600°C e a figura 4.9, para 1500°C. Entretanto, em ambos os casos aparentemente não há relação entre os dois estágios, verde e sinterizado, que justifique os valores de densidade final. Esse resultado mostra que a grande quantidade de aditivos orgânicos nas fitas, torna os estágios verde e sinterizado muito distintos. Cada formulação de suspensão levou a uma densidade a verde, no entanto, cada fita, justamente por ter formulações

específicas, passa de forma particular pela etapa de eliminação de orgânicos o que é determinante da densidade final.

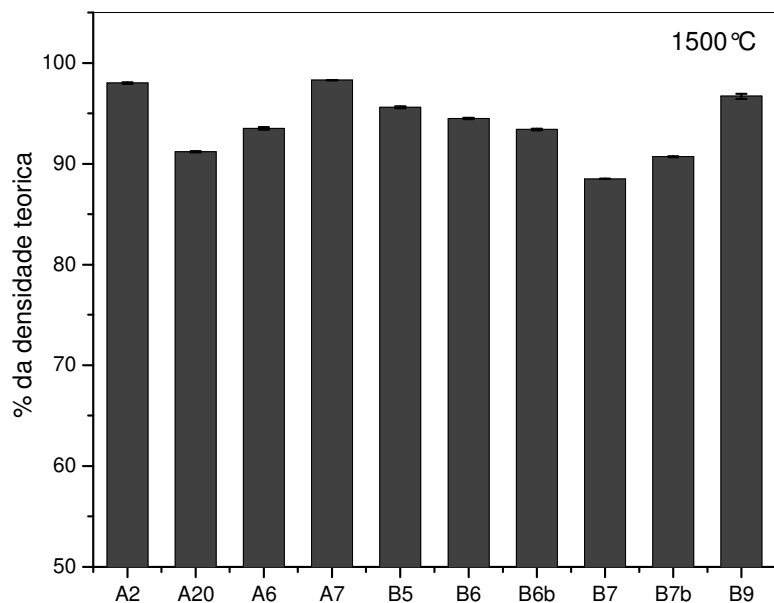


Figura 4.7 Valores de densidade como % da densidade teórica de amostras sinterizadas a 1500 °C/2h.

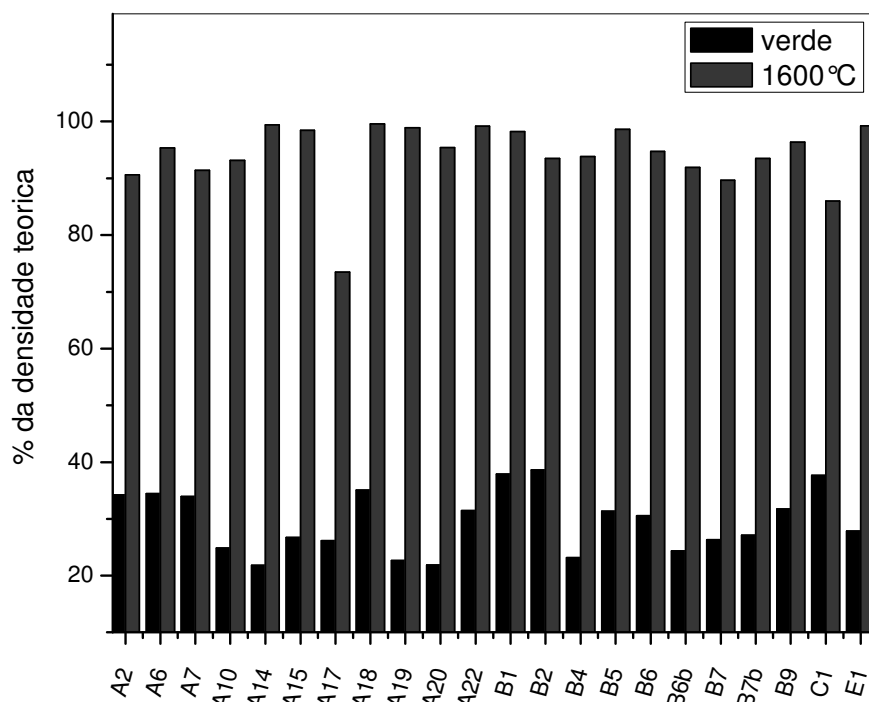


Figura 4.8 Comparação entre valores de densidade a verde com os de densidade de amostras sinterizadas a 1600 °C.

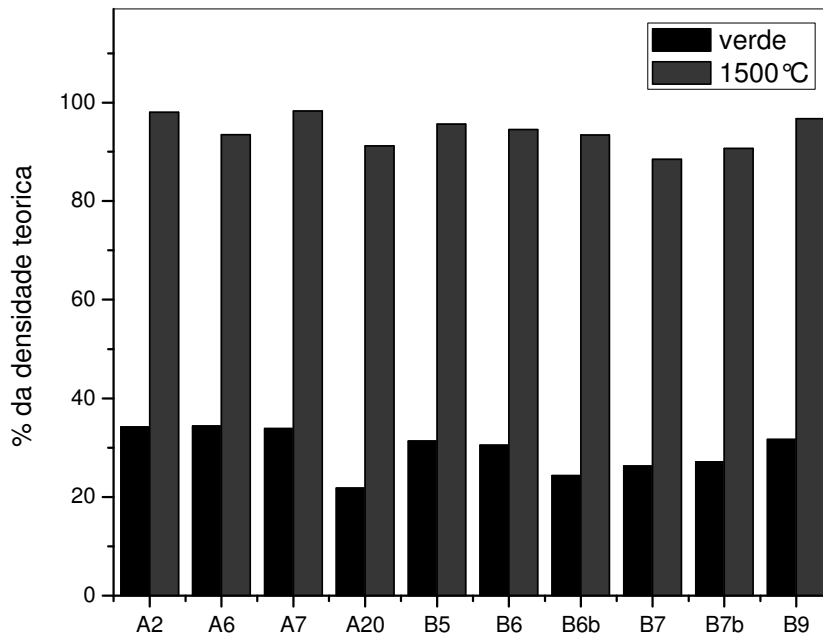


Figura 4.9 Comparação entre valores de densidade a verde com os de densidade de amostras sinterizadas a 1500°C.

A figura 4.10 apresenta fotografia, feita sobre fonte de luz, de placas ZEI-8 das composições A7, A20, B1, B7b e B9 sinterizadas a 1600°C/2h. A diferença de coloração entre elas se deve principalmente à diferença de espessura. As composições B7b e B9 levaram a amostras planas e completamente livres de defeitos.

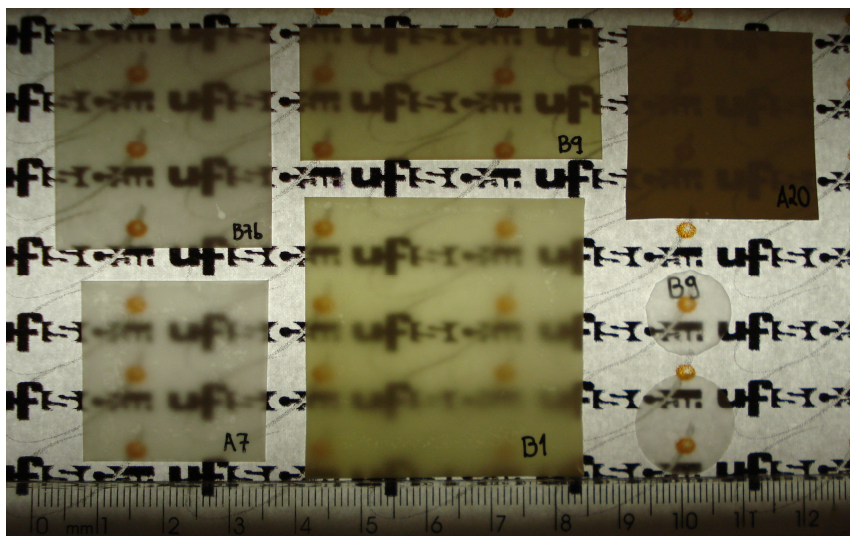


Figura 4.10 Amostras de ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h.

Outra etapa desse trabalho foi colar fitas com espessuras reduzidas, muito mais finas do que as fitas que vinham sendo produzidas. Como abordado na seção 4.1.2, foi constatado que fazer fitas mais finas, com 35 μm de espessura, por exemplo, era muito mais fácil que fazer fitas mais espessas, com 300 μm , em função de problemas de segregação de componentes, possivelmente o ligante, durante a secagem. Dessa forma, optou-se, primeiramente, em fazer fitas mais espessas (600 a 200 μm) para depois, tendo em mãos formulações que garantissem a produção de fitas com alto grau de homogeneidade, fazer fitas mais finas. A tabela 4.6 mostra alguns exemplos de composições que foram coladas com espessuras reduzidas, sendo que da composição B9 foi obtida uma fita com 25 μm de espessura, a mais fina de ZEI-8 feita nesse trabalho.

Tabela 4.6 Composições de fitas ZEI-8 coladas finas

| Composição | Espessura aproximada (μm) |
|------------|--|
| A2 | 35 e 80 |
| A9b | 40 |
| B5 | 50 |
| B9 | 25 e 50 |

Tendo sido produzidas fitas finas, o próximo passo foi saber se amostras dessas fitas suportariam o processo de queima. Na figura 4.10, no canto inferior direito, são mostradas amostras B9 com 25 μm de espessura após sinterização a 1600 °C/2h, quando verdes, essas amostras tinham 27 μm de espessura. Como pode ser visualizado nesse exemplo, amostras finas se mantiveram inteiras após a sinterização com e sem carga sobre elas (amostra da parte inferior da fotografia foi queimada apoiada entre substratos) e podem, portanto ser queimadas de maneira convencional.

4.1.3.3. Condutividade elétrica

Algo bastante interessante surgiu das medidas de espectroscopia de impedância relacionando propriedades elétricas às concentrações de ligante

em amostras verdes. A figura 4.11 mostra a comparação entre espectros obtidos a 300°C a partir das composições com 26% de PVB (A2 e A7) e com 20% de PVB (B5 e B6b), todas sinterizadas a 1500°C/2h. Nota-se que tanto para A2 como para A7 não há o semicírculo relativo ao contorno de grão, a contribuição do contorno de grão à resistência elétrica da amostra não é nítida e por isso não pode ser quantificada. Em termos físicos isso significa que o contorno de grão em A2 e A7 é muito pouco resistivo. A pequena diferença na resposta de grão, entre A2 e A7, pode ser resultado da troca do plastificante do tipo I utilizado, BBP em A2 e S2075 em A7. Porém para amostras B5 e B6b os espectros mostram o semicírculo do contorno de grão bem definido e como pode ser observado o grão de B6b é mais resistivo que de B5. Essa considerável diferença na condutividade do grão de B5 e B6b deve ser resultado do processo de dispersão que em B5, com 0,8% de dispersante e 24 h de moagem, foi mais efetivo que em B6b, com 1,12% de dispersante e 4 h de moagem.

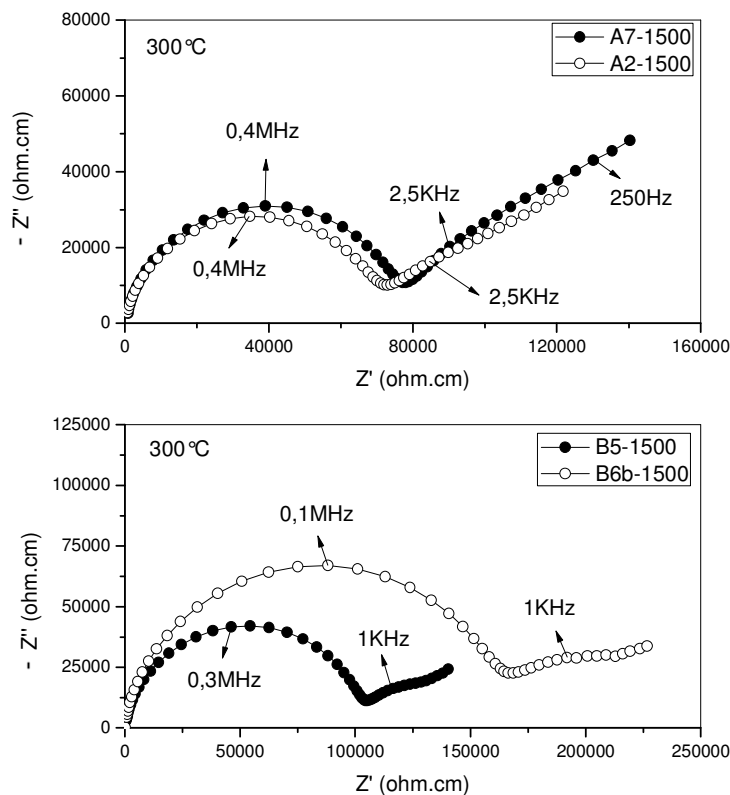


Figura 4.11 Espectros de impedância de amostras sinterizadas a 1500°C/2h.

Dos dados de espectroscopia de impedância foram feitos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para grão, contorno de grão e condutividade elétrica total das amostras. A figura 4.12 mostra a condutividade elétrica do grão e a figura 4.13, do contorno de grão de ZEI-8 de amostras sinterizadas a 1500°C/2h. A condutividade do grão é praticamente a mesma para todas as fitas. Na figura 4.13, nota-se que só foi possível obter valores para o contorno de grão em amostras B, com concentração de ligante de 20% e que B7 apresentou o contorno de grão mais condutivo.

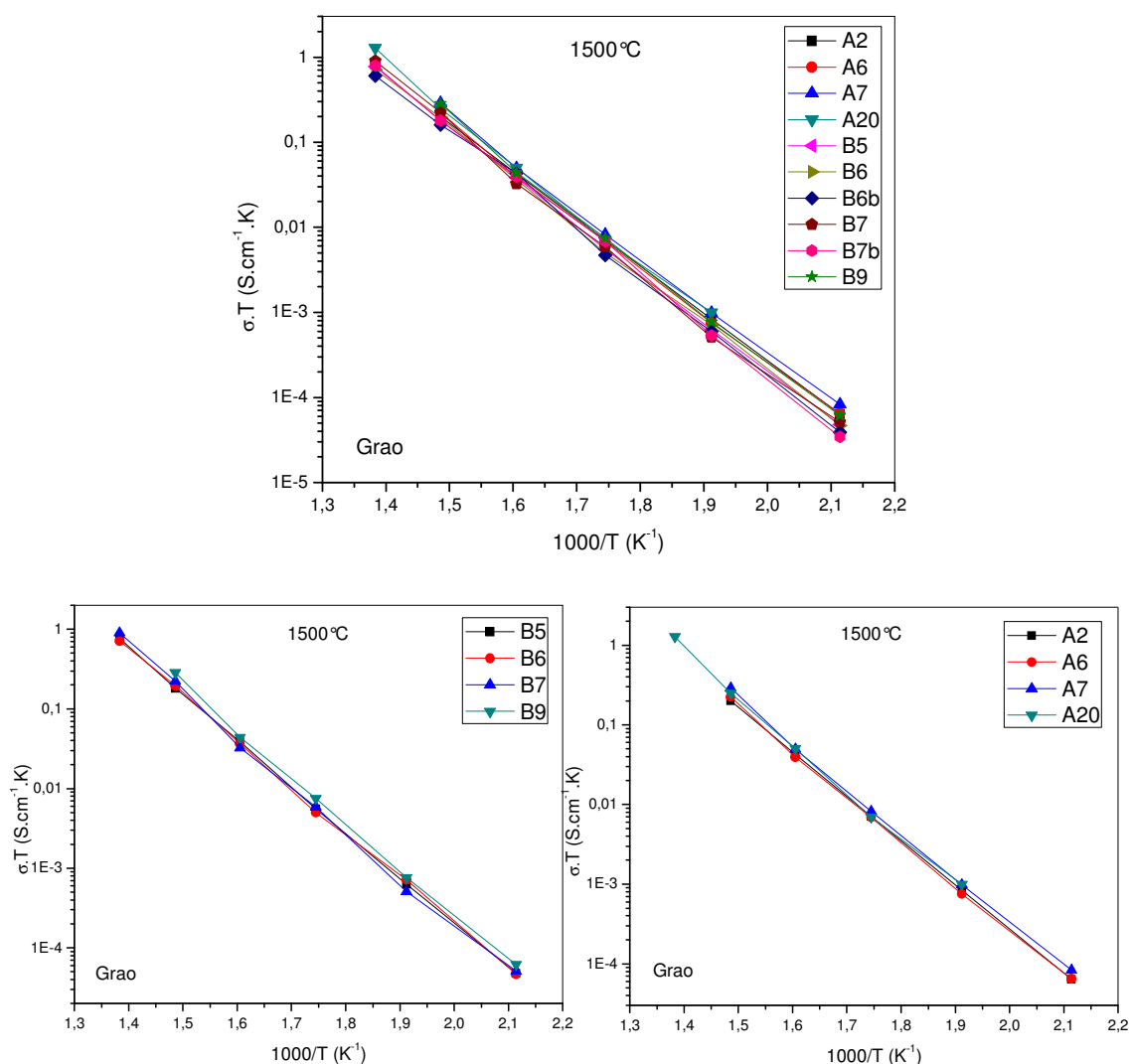


Figura 4.12 Condutividade elétrica do grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C/2h.

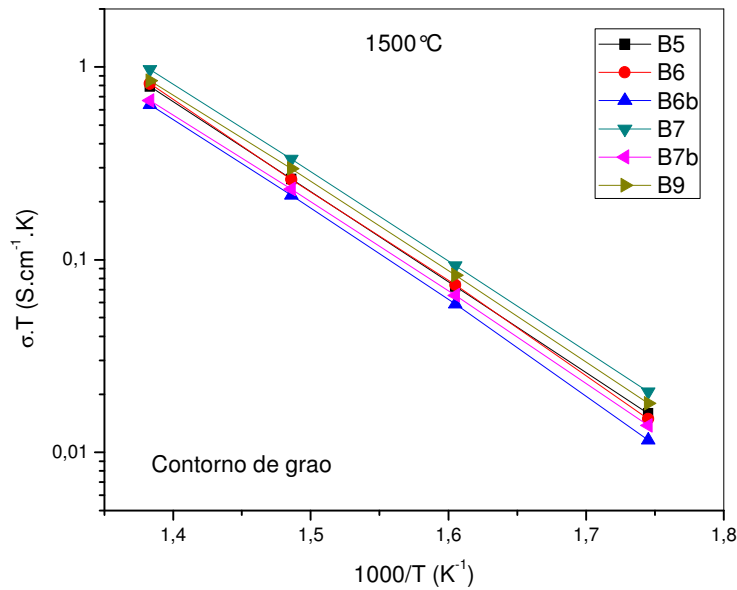


Figura 4.13 Condutividade elétrica de contorno de grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C/2h.

A figura 4.14 apresenta o comportamento da condutividade elétrica total em função da temperatura das amostras ZEI-8 sinterizadas a 1500°C. Observa-se que as composições A2, A7, e A20 apresentaram valores mais elevados de condutividade para essa temperatura de sinterização. Para explicar esse resultado, os espectros mostrados na figura 4.11 são muito úteis, pois além das amostras A2 e A7 não terem contorno de grão resistivo, essas ainda apresentam grãos menos resistivos que as amostras B5 e B6b, logo a maior condutividade elétrica de A2 e A7 em relação a B5 e B6b pode ser explicada.

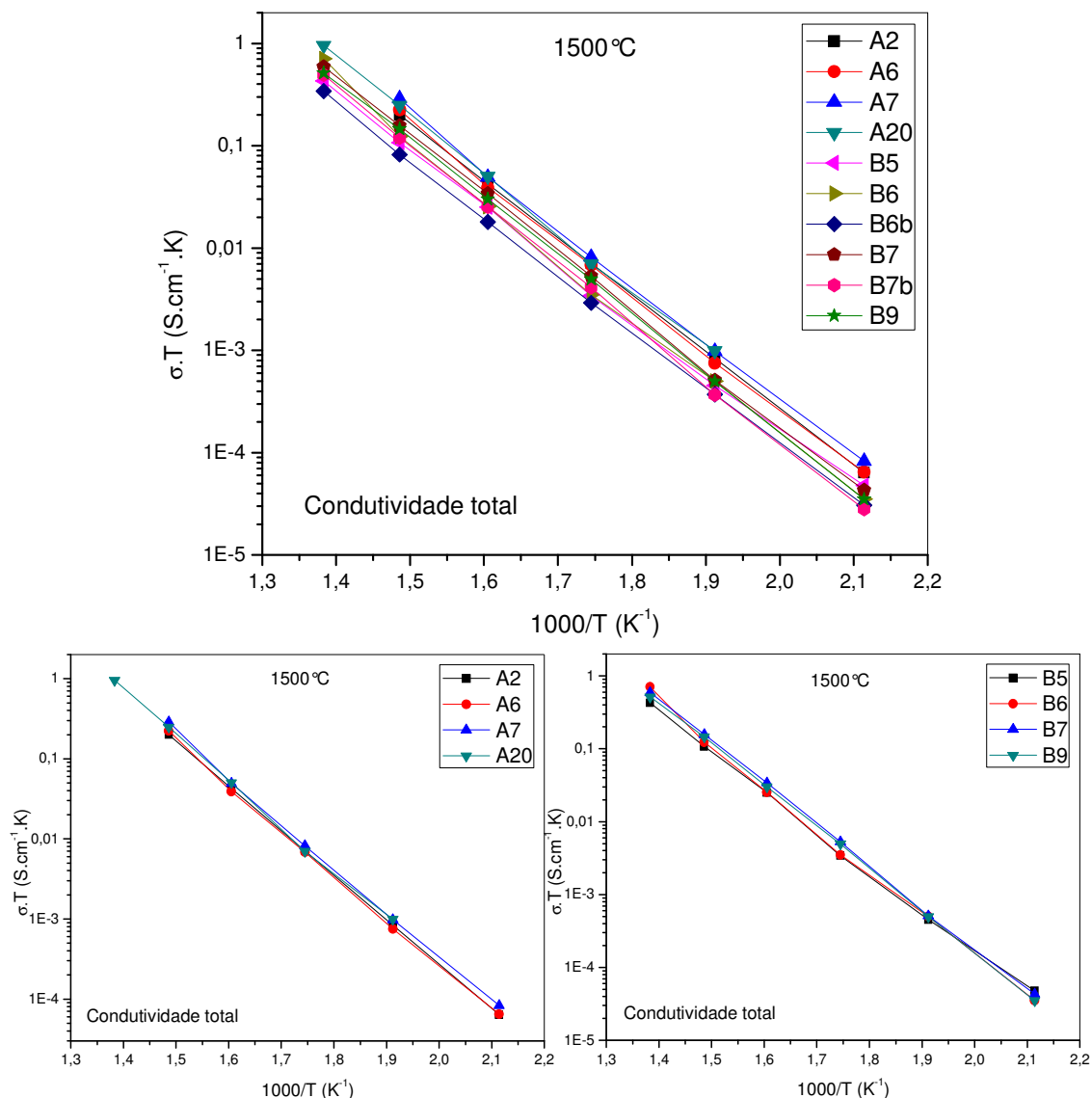


Figura 4.14 Condutividade elétrica total de amostras ZEI-8 sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A figura 4.15 mostra que para amostras sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ também foi observado, em espectros obtidos a 300°C , que a concentração de ligante em amostras verdes tem grande influência sobre a condutividade elétrica das amostras sinterizadas. Nota-se que para composições como A2 e A7 não é possível quantificar a contribuição do contorno de grão à condutividade elétrica total. Para as composições feitas com 20% de PVB

como B6b a contribuição do contorno de grão é bastante nítida. Para A2 e A7, em frequências próprias de contorno de grão de ZEI-8, como visto para B6b, o espectro aparece apenas como um prolongamento paralelo à contribuição do eletrodo.

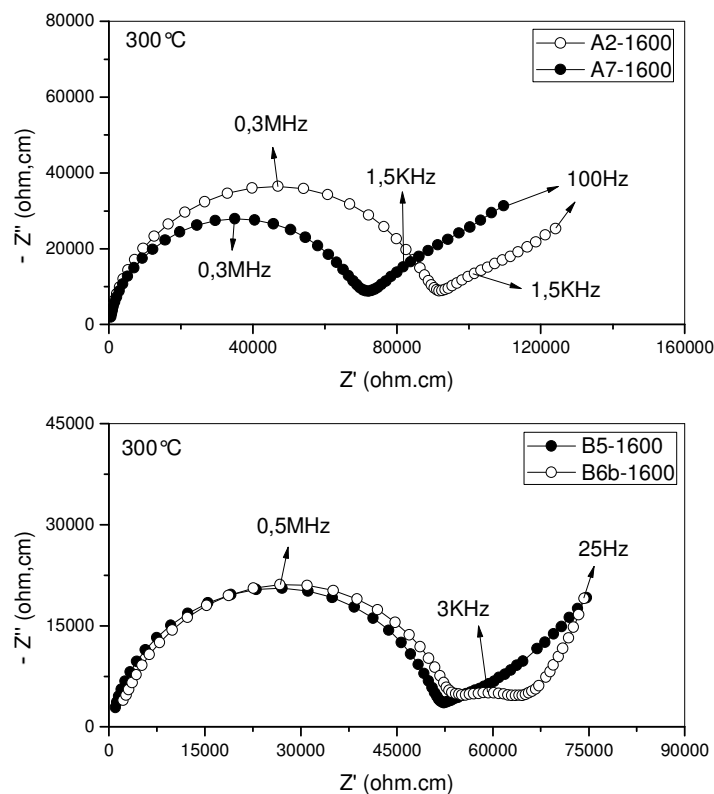


Figura 4.15 Espectros de impedância de amostras sinterizadas a 1600 °C/2h.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras de ZEI-8 sinterizadas a 1600 °C/2h são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17, respectivamente. Observa-se que, em geral os valores de condutividade de grão são próximos, mas é possível notar que as composições B5 e B6b apresentaram valores maiores. Entretanto, para a condutividade do contorno de grão (figura 4.16), que só pode ser quantificada para as composições B, os valores são bastante díspares sendo que os valores de condutividade elétrica de B5 são mais de 20 vezes maiores que os de B7. Esse resultado poderia ser determinado pelo tamanho de grão das amostras, mas a

condutividade elétrica específica manteve a mesma disparidade devido as amostras terem tamanho de grão muito semelhantes, em torno de $4\ \mu\text{m}$.

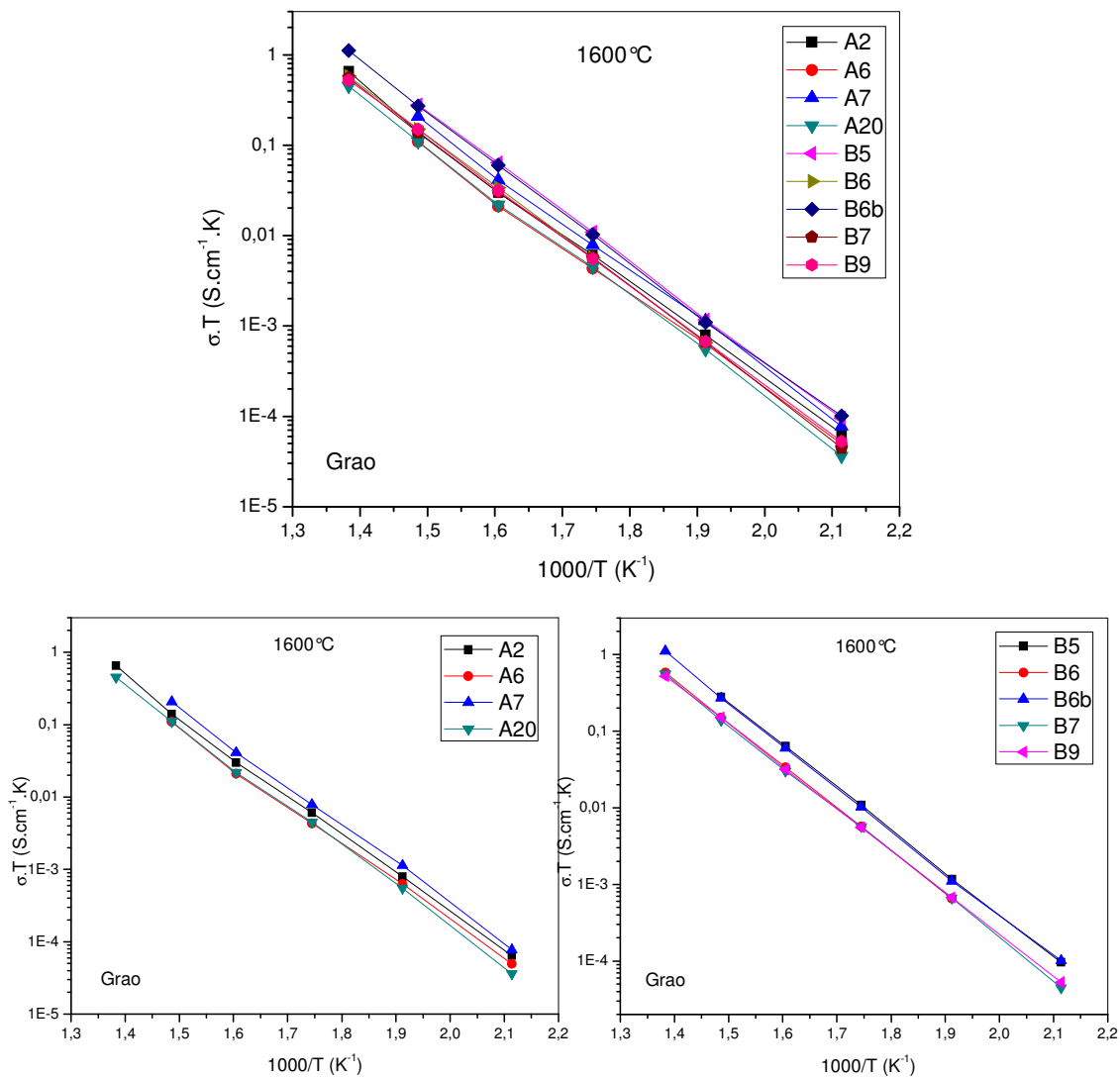


Figura 4.16 Condutividade elétrica do grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a $1600\text{°C}/2\text{h}$.

Para se entender a causa de tamanha diferença na condutividade do contorno de grão entre amostras B, deve-se verificar a tabela 4.2. A única diferença de processamento entre B5 e B9, composições que apresentaram valores mais elevados de condutividade de contorno, foi a utilização de moinho vibratório por 4 h na dispersão de B9. Conclui-se que a utilização de moinho de bolas por 24 h (em B5) foi mais efetiva que de moinho vibratório por 4 h (em

B9) para a dispersão. Comparando B5 e B9 com as demais composições pode ser observado que a proporção entre pó, etanol e xilol utilizada em B5 e B9 levou a melhores valores de condutividade elétrica do contorno de grão. B7 levou aos piores valores de condutividade de contorno devido à concentração incorreta de plastificantes utilizada.

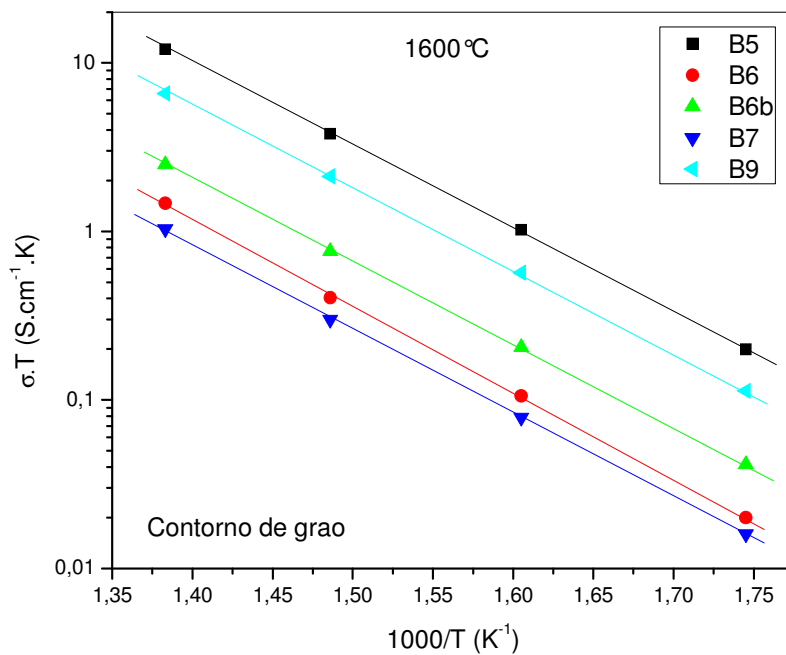


Figura 4.17 Condutividade elétrica do grão e do contorno de grão de amostras ZEI-8 sinterizadas a 1600°C/2h.

A figura 4.18 mostra o comportamento da condutividade elétrica total em função da temperatura. Pode ser observado que a composição B5, com energia de ativação de 1,10 eV, levou a melhores valores de condutividade elétrica por ter apresentado maiores valores de condutividade de grão e de contorno de grão como visto na figura 4.15. As composições A7 e B6b também levaram a bons valores de condutividade.

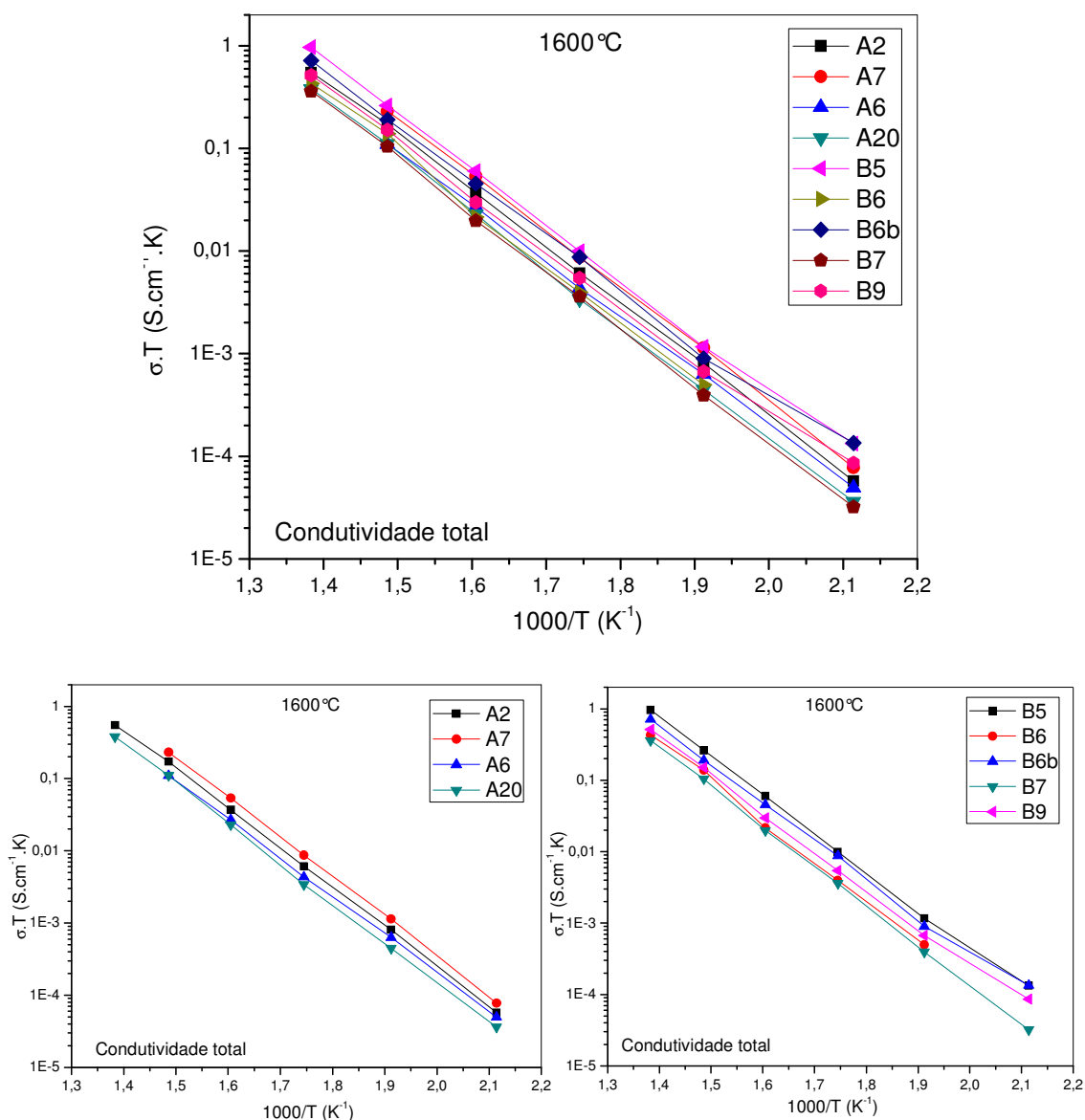


Figura 4.18 Condutividade elétrica total de amostras ZEI-8 sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Como os valores de densidade de amostras sinterizadas a 1500°C e a 1600°C são muito parecidos, uma maneira de melhor visualização dos dados de condutividade elétrica é agrupar em um só gráfico o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura de amostras que apresentaram valores mais elevados para 1500°C e 1600°C . Isso foi feito na figura 4.19 para as composições A7, B5. Pode ser notado que para A7 a

sinterização a 1600 °C não levou a aumento nos valores de condutividade elétrica quando comparados a 1500 °C. No entanto, para B5 a sinterização a 1600 °C dobrou a condutividade elétrica em relação à amostra sinterizada a 1500 °C. Na mesma figura 4.19 é mostrada a condutividade total de amostra de ZEI-8 obtida por prensagem do mesmo pó Tosoh e sinterizada a 1600 °C/2h. Nota-se que A7 sinterizada a 1500 e 1600 °C e B5 sinterizada a 1600 °C apresentaram condutividades elétricas superiores a amostra obtida por prensagem de pó em que foi utilizado 200 MPa em prensa isostática. Isso mostra a eficiência da colagem de fita na obtenção de eletrólitos condutores iônicos. É importante enfatizar que A7 sinterizada a 1500 °C é mais condutiva que amostra obtida por prensagem isostática de pó e sinterizada a 1600 °C.

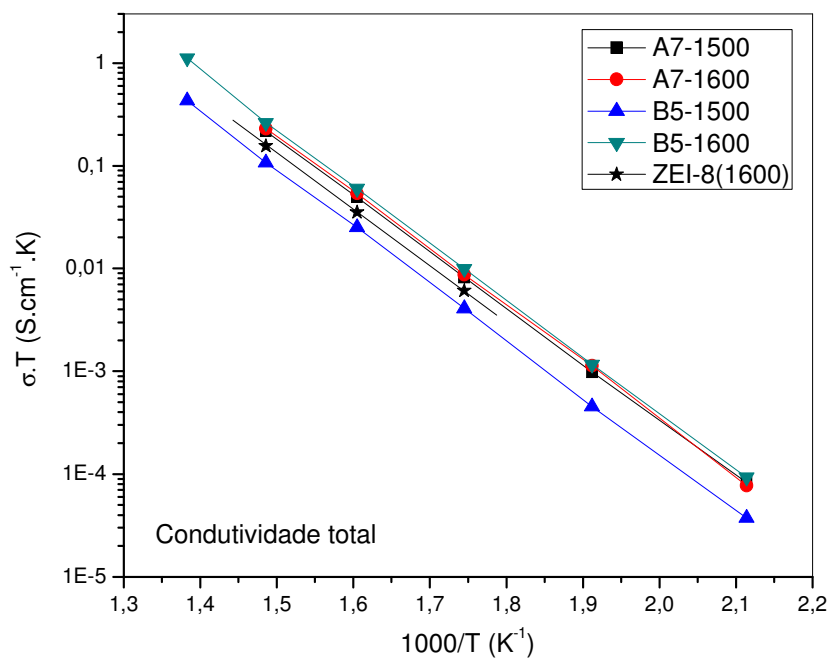


Figura 4.19 – Comparação da condutividade elétrica de amostras mais condutivas.

Comparando com trabalhos em que foi utilizado o mesmo pó Tosoh em fitas obtidas por colagem, foi encontrado que Y. J. Leng *et al.* [75] obteve a 350 °C resistividade de grão de amostra sinterizada a 1400 °C/2h de $3,32 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. A resistividade de grão a 350 °C de A7 sinterizada a 1500 °C é de $1,26 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ e a condutividade total é de $7,92 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, P. Timakul *et al.*

[76] obteve condutividade elétrica total a 350 °C de $2,28 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ de amostra sinterizada a 1450 °C/4h. A condutividade elétrica a 350 °C de B5 sinterizada a 1600 °C é de $9,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

4.1.3.4. Microestrutura

Para análise por microscopia eletrônica de varredura as amostras de A7 e B5 foram polidas e atacadas termicamente. Na figura 4.20 são mostradas micrografias de A7 sinterizada a 1500 (A) e 1600 °C (B). Nota-se a existência de poros intragranulares característicos de ZEI-8 e contorno de grão bastante estreito em ambas micrografias. O tamanho médio de grão de A7 sinterizada a 1600 °C é de 3,2 μm , como a espessura dessa amostra é de 96 μm , conclui-se que ao longo da espessura dessa amostra existem aproximadamente apenas 30 grãos.

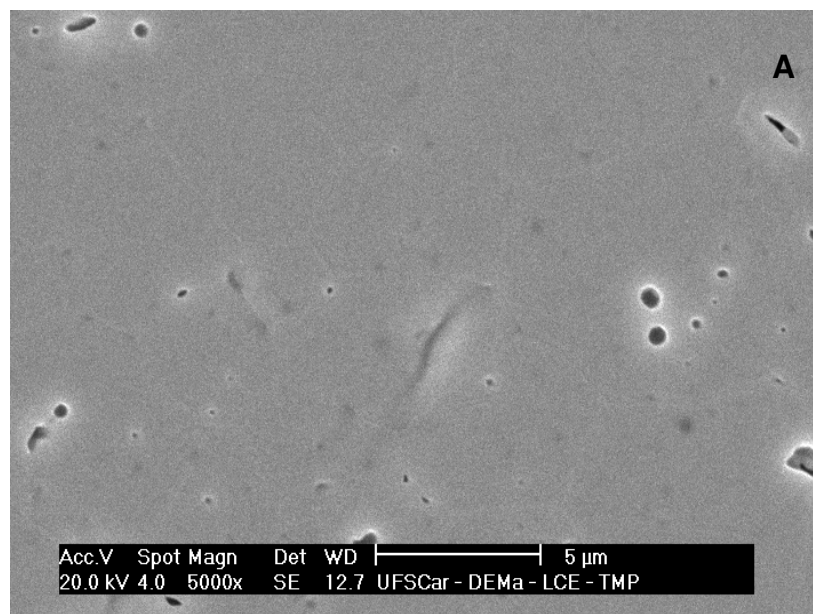


Figura 4.20-A Micrografia de ZEI-8 A7 sinterizada a 1500 °C.

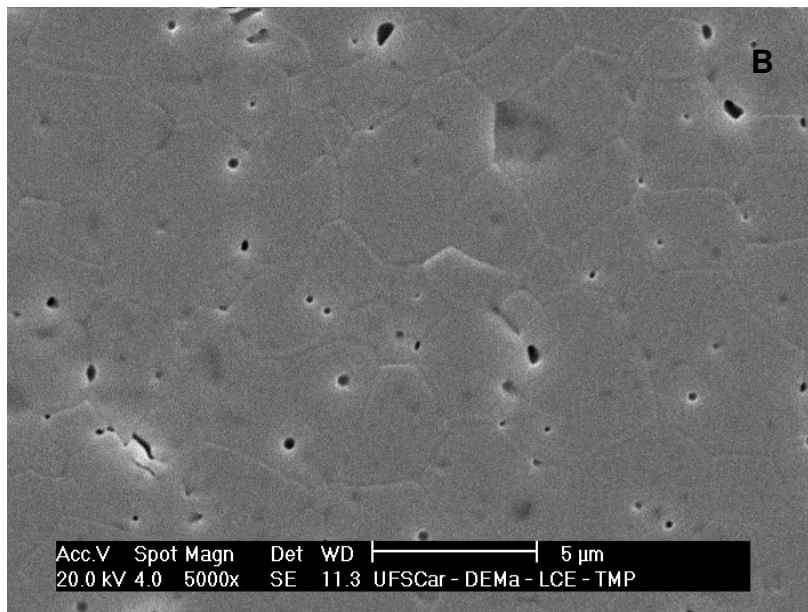


Figura 4.20-B Micrografia de ZEI-8 A7 sinterizada a 1600 °C.

A figura 4.21 apresenta micrografias de B5 sinterizada a 1500 (A) e a 1600 °C (B). Nota-se a existência de poros intragranulares e contorno de grão bastante estreito assim como em A7. A microestrutura livre de defeitos de B5 sinterizada a 1600 °C mostra porque que B5-1600 é mais condutiva que B5-1500, como observado na figura 4.19.

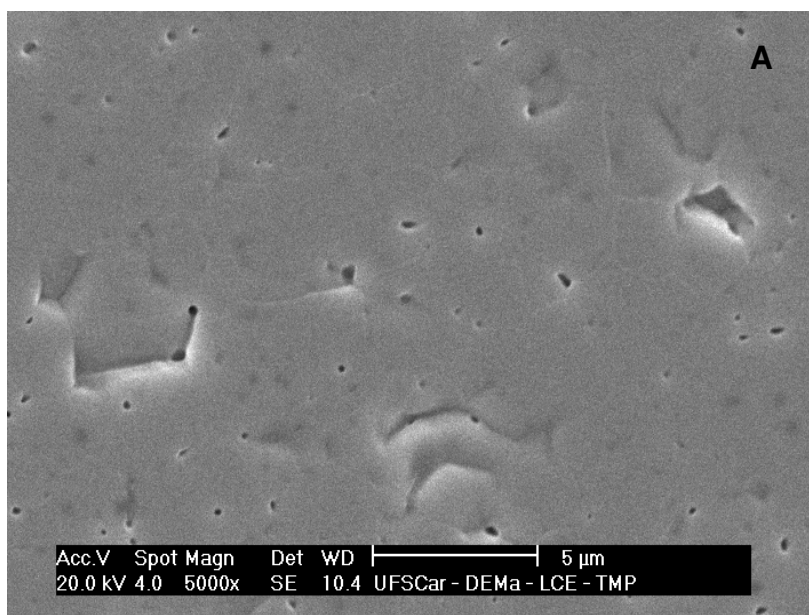


Figura 4.21-A Micrografia de ZEI-8 B5 sinterizada a 1500 °C.

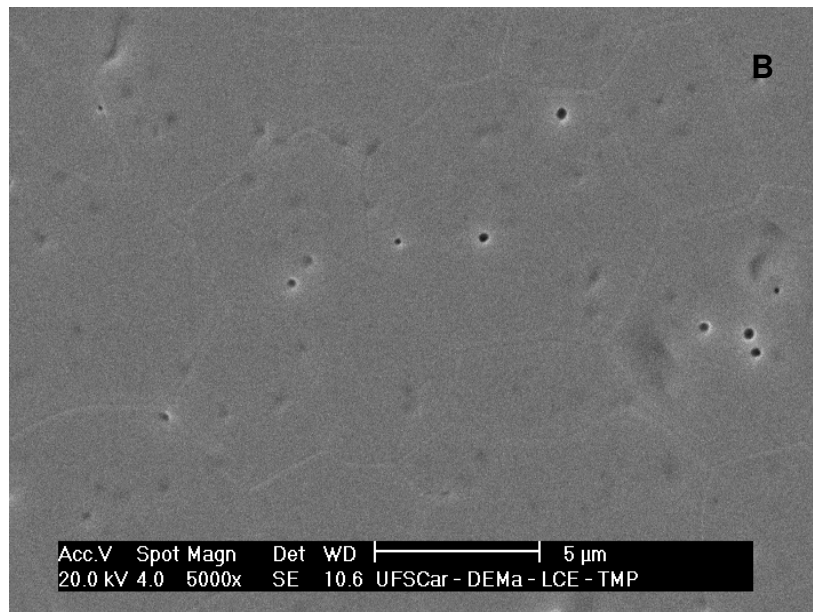


Figura 4.21-B Micrografia de ZEI-8 B5 sinterizada a 1600 °C.

Como visto na figura 4.17, B7 sinterizada a 1600 °C apresentou pior condutividade de contorno de grão. A figura 4.22 apresenta micrografia dessa amostra que, como é observado, apresenta o contorno de grão não tão estreito como em B5.

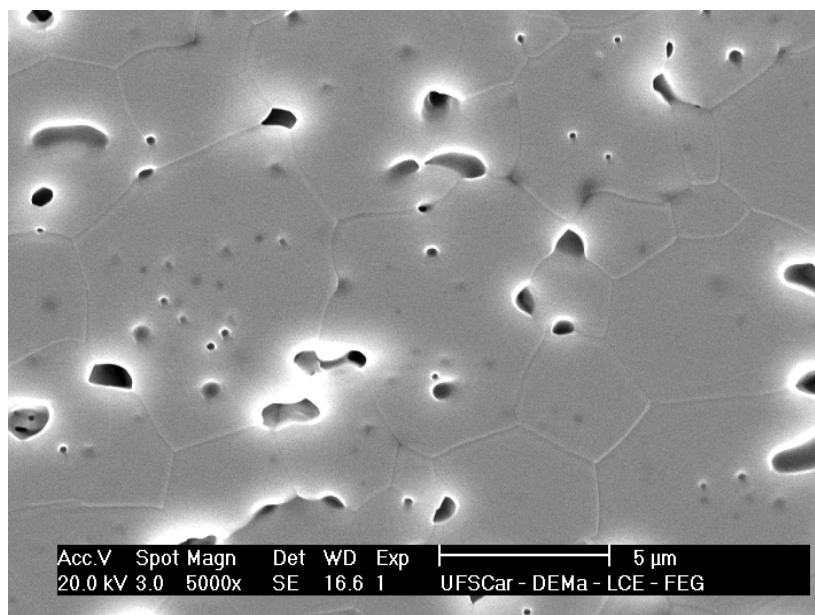


Figura 4.22 Micrografia de ZEI-8 B7 sinterizada a 1600 °C.

4.1.4. Conclusão parcial (ZEI-8)

A grande quantidade de aditivos orgânicos característica do processo de colagem de fita não permite estabelecer uma relação direta entre a densidade a verde e a densidade das peças sinterizadas. Com exceção das composições A17 e C1, todas as demais apresentaram valores de densidade acima de 90% após sinterização a 1500 e a 1600 °C.

A concentração de ligantes teve grande influência sobre o perfil dos espectros de impedância. Composições com 20% de PVB não apresentaram semicírculo característico de contorno de grão diferentemente de composições com 26% de PVB que apresentaram semicírculo de contorno de grão bem definido. Isso se deve ao arranjo entre as partículas de pó proporcionado pela eliminação dos aditivos orgânicos.

A composição A7 sinterizada a 1500 e a 1600 °C e a composição B5 sinterizada a 1600 °C apresentaram as melhores condutividades elétricas mostrando a existência de uma estreita correlação entre o processamento cerâmico e a condutividade elétrica frente ao elevado número de composições investigadas.

4.2. Céria dopada com gadolínia (CDG-cs)

Os pós CDG-cs foram obtidos por mistura de óxidos seguida por calcinações sucessivas como descrito em 3.1. Uma parcela do pó obtido foi moída a seco para redução do tamanho médio de partículas conferindo características distintas a esse pó. Dessa forma, foram utilizados separadamente o pó como foi obtido após o processo de mistura, com tamanho médio de partículas de 0,56 µm e o pó submetido a 24 h de moagem a seco em moinho vibratório com tamanho médio de 0,38 µm. Nota-se que a redução no tamanho médio de partículas do pó moído foi de 32% em relação ao pó sem moagem. Quando submetido a 48 h de moagem, o pó original apresentou o mesmo tamanho médio de partículas do pó moído por 24 h. As medidas de tamanho médio de partículas foram realizadas em analisador Horiba CAPA-700 utilizando o valor da densidade teórica 7,22 g/cm³ [89].

4.2.1. Suspensões

Em uma suspensão de CDG-cs de pó sem moagem, preparada com densidade de $1,7 \text{ g/cm}^3$ em uma mistura de etanol mais xilol (50:50 em massa), partiu-se de uma concentração mínima de dispersante, 0,48% da massa de pó, que foi progressivamente aumentada. Após 30 minutos de agitação, para cada teor de dispersante adicionado foi realizada nova medida de viscosidade. A figura 4.23 mostra o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para diferentes teores de dispersante. Foi observado que a concentração de dispersante de 0,80% da massa de pó levou a valores de viscosidade mais baixos e por isso foi adotada.

Para composições com o pó moído por 24 h foram utilizadas concentrações de dispersante variando entre 0,8 e 1,12% da massa de pó.

De ambos os pós CDG-cs, foram preparadas suspensões com concentrações variadas de ligante, plastificantes e na combinação de solventes para avaliar qual o efeito de cada composição sobre as características das fitas e de peças sinterizadas. As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam todas as composições de suspensões CDG-cs coladas. Nelas são mostradas as concentrações de cada componente. Nota-se que além da variação na concentração dos componentes da suspensão, foram também variadas as fontes de plastificantes e ligante.

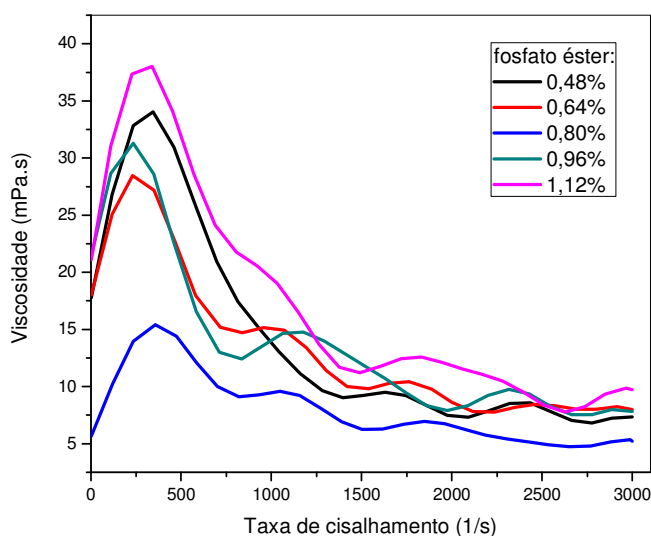


Figura 4.23 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensão de CDG-cs $0,56 \mu\text{m}$ com diferentes concentrações de dispersante.

Tabela 4.7 Composições das suspensões de CDG-cs coladas, pó de 0,56 µm.

| Código | Pó (a) | Composição | | | | Plastificantes (c) |
|--------|--------|------------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (a) | Dispersante (b) | Ligante (b) | | |
| G1 | 57,4 | Etanol: 21,3; Xilol: 21,3 | 0,8 | Aldrich 90-120: 7,0 | S2075: 57,1 PEG600: 57,1 | |
| H1 | 57,4 | Etanol: 21,3 Xilol: 21,3 | 0,8 | Aldrich 90-120: 10,0 | S2075: 50,0 PEG600: 50,0 | |
| H10 | 57,5 | Etanol: 6,6 Xilol: 35,9 | 0,8 | Butvar B-98: 10,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| H11 | 57,5 | Etanol: 4,0 Xilol: 38,5 | 0,8 | Aldrich 90-120: 10,0 | S2075: 50,0 UCON: 50,0 | |
| J1 | 63,4 | Etanol: 18,3 Xilol: 18,3 | 0,8 | Aldrich 90-120: 20,0 | S2075: 25,0 PEG600: 25,0 | |
| K1 | 50,0 | Etanol: 25,0 Xilol: 25,0 | 0,8 | Aldrich 90-120: 26,0 | S2075: 19,2 PEG600: 19,2 | |

(a): % em relação à massa de pó + veículo; (b): % em relação a massa de pó; (c): % em relação à massa de ligante.

Tabela 4.8 Composições das suspensões de CDG-cs coladas, pó de 0,38 µm.

| Código | Pó (a) | Composição | | | | Plastificantes (c) |
|--------|--------|-----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|
| | | Solvente (a) | Dispersante (b) | Ligante (b) | | |
| H4 | 57,4 | Etanol: 21,3 Xilol: 21,3 | 1,12 | Aldrich 90-120: 10,0 | S2075: 50,0 PEG600: 50,0 | |
| H5 | 57,4 | Etanol: 21,3 Xilol: 21,3 | 0,9 | Aldrich 90-120: 10,0 | S2075: 50,0 PEG600: 50,0 | |
| H7 | 57,4 | Etanol: 21,3 Xilol: 21,3 | 0,8 | Aldrich 90-120: 10,0 | S2075: 33,4 PEG400: 66,6 | |
| I1 | 50,0 | Etanol: 25,0 Xilol: 25,0 | 0,9 | Aldrich 90-120: 15,0 | S2075: 33,2 PEG600: 33,2 | |

(a): % em relação à massa de pó + veículo; (b): % em relação a massa de pó; (c): % em relação à massa de ligante.

Todas as suspensões de CDG-cs apresentaram comportamento pseudoplástico fundamental à colagem. Como exemplo, na figura 4.24 é mostrado o comportamento reológico para a composição H7 (ver tabela 4.7), com pó $\Phi=0,38 \mu\text{m}$, momentos antes da colagem. Nota-se que em taxas de cisalhamento inferiores a 15 s^{-1} , encontradas durante a colagem, os valores de viscosidade são superiores a $1800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, o que está em acordo com o exigido para o processo de colagem de fitas.

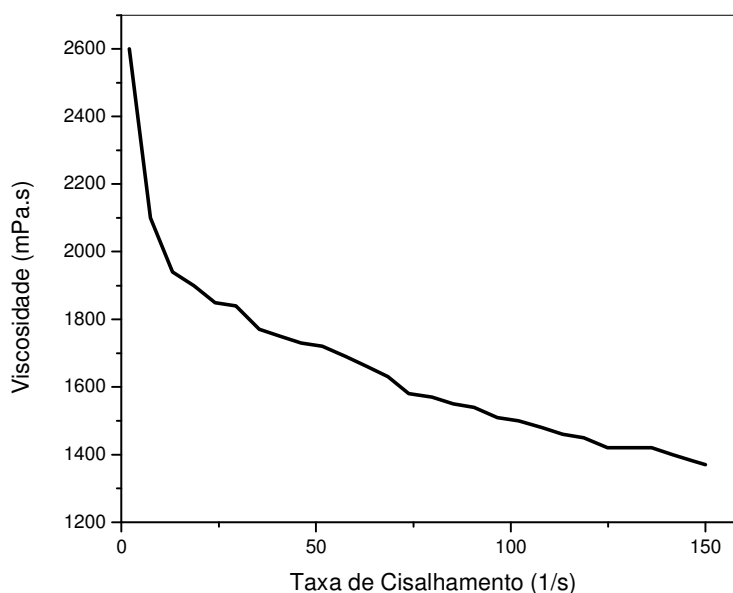


Figura 4.24 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de suspensões com composição H7 pronta para colagem.

4.2.2. Peças verdes

Grande êxito foi alcançado na obtenção de fitas CDG-cs com pó $\Phi=0,56 \mu\text{m}$, em que um número expressivo de fitas sem defeito foi produzido e reproduzido, porém grande dificuldade foi encontrada em obter fitas com pó de menor tamanho médio de partículas. Muitas tentativas foram feitas utilizando as composições H4, H5 e H7, variando condições de colagem como temperatura ambiente, temperatura da base da câmara de secagem, mas boas fitas, obtidas com as composições H4 e I1, foram obtidas apenas uma vez. A figura 4.25 mostra fotografias, feitas sobre fonte de luz, de fitas H4 com perfil de defeitos

bastante freqüente. A explicação para essa ocorrência de defeitos pode ser dada assim como ocorreu em algumas fitas de ZEI-8, a composição utilizada não promoveu uma estrutura gelificada entre ligante e plastificante o que levou a segregação de ligante e migração de ligante para a superfície durante a secagem.

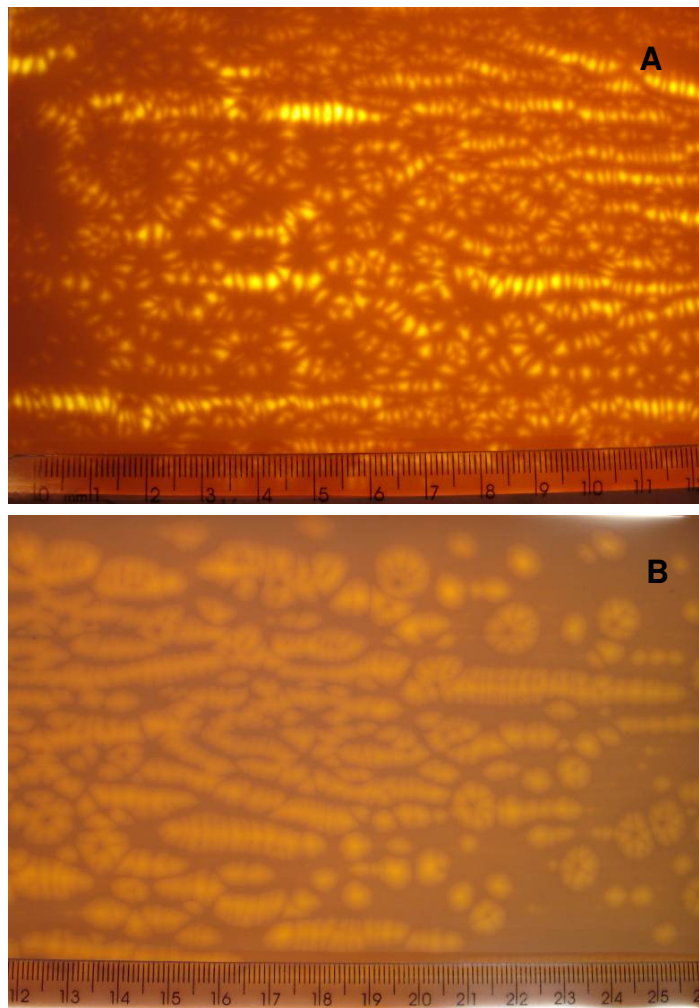


Figura 4.25 Fotografias de fitas de CDG-cs com composição H4 que apresentaram grande incidência de defeitos.

Assim como constatado em algumas composições de ZEI-8, em CDG-cs foi observado um comportamento diferente entre fitas finas e fitas mais espessas de mesma composição. Com a composição H7 foi feita uma colagem em dois estágios, no primeiro a fita foi feita com 30 μm de espessura e, no segundo, a altura da lâmina niveladora foi aumentada durante a colagem de tal

forma que a fita ficou com 200 μm . O resultado foi que a fita inicialmente fina não apresentou defeitos, mas quando teve sua espessura aumentada os defeitos surgiram com o mesmo perfil da fotografia da figura 4.25-A. Da parte mais fina foram obtidas amostras íntegras após sinterização a 1600°C como mostrado na figura 4.26. Nesse caso, pode-se concluir que a baixa homogeneidade da fita espessa não impediu que fossem obtidos corpos sinterizados inteiros da parte mais fina dessa mesma fita.

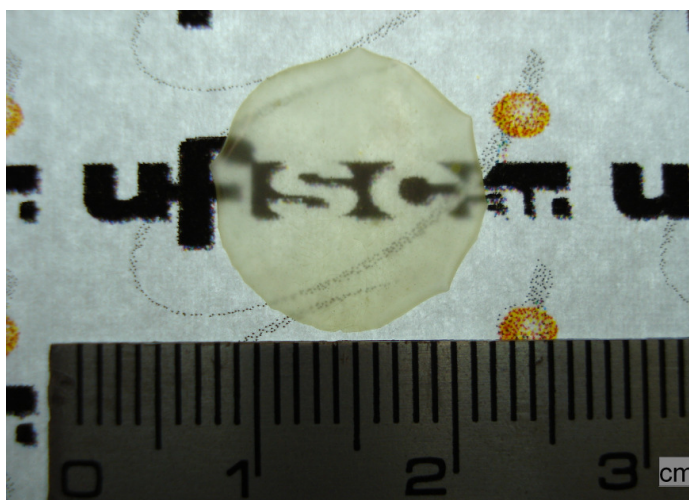


Figura 4.26 Amostra de CDG-cs ao centro com espessura inferior a 30 μm sinterizada a 1600°C/2h.

De fitas CDG-cs homogêneas foram cortadas amostras que tiveram seus valores de porcentagem da densidade teórica calculados a partir da densidade geométrica e do fator de correção f . A figura 4.27 mostra os valores obtidos e revela algumas composições com valores acima de 40% da densidade teórica, o que são valores muito bons. Apenas as composições H10, J1 e K1 tiveram valores inferiores a 35% da densidade teórica. O maior valor foi encontrado para G1, 46%, composição de menor teor de ligante.

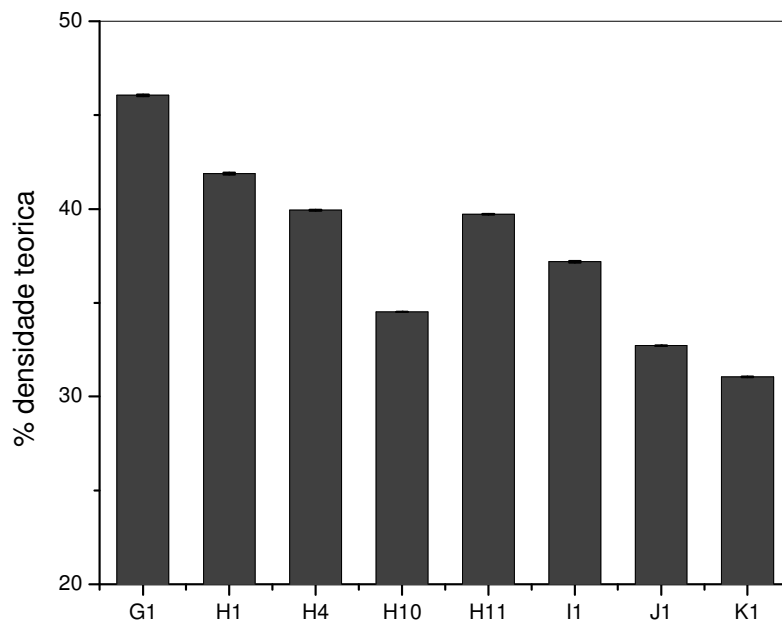


Figura 4.27 Densidade a verde das principais fitas de CDG-cs obtidas.

Diante da dificuldade na reprodução de fitas homogêneas com o pó $\Phi=0,38 \mu\text{m}$ e 10% de PVB, foi feito um estudo de colagem por evaporação utilizando apenas a parte orgânica de uma suspensão, sem adição do pó, com objetivo de encontrar uma formulação que produzisse uma fita uniforme. Para isso, tendo a composição H5 como base, foram feitas composições variando as concentrações e fontes de plastificantes assim como pode ser visto na tabela 4.9. A combinação que levou a melhores resultados foi a VIII que foi empregada na suspensão H7. Como descrito acima, essa composição levou a bons resultados apenas para fitas com espessura de $30 \mu\text{m}$ e não para fitas com mais de $200 \mu\text{m}$ de espessura. Porém, se por um lado os testes por evaporação não trouxeram grandes benefícios às fitas de CDG-cs, a composição VIII de plastificantes foi amplamente utilizada em fitas CDG-FCM que serão abordadas na seção 4.3.

Tabela 4.9 Composições de plastificantes utilizadas para testes de colagem por evaporação

| Código | Plastificantes e % da massa de ligante |
|--------|--|
| I | S2075: 50; PEG600: 50 |
| II | S2075: 25; PEG600: 25 |
| III | S2075: 50; PEG600:50 * |
| IV | S2075: 100 |
| V | PEG600: 100 |
| VI | S2075: 20; PEG600: 80 |
| VII | S2075: 80; PEG600: 20 |
| VIII | S2075: 33,4; PEG400: 66,6 |
| IX | S2075: 50; PEG400: 50 |
| X | PEG400: 50 |
| XI | S2075: 25; PEG400: 25 |
| XII | S2075: 37,5; PEG400: 37,5 |

*: (apenas etanol como solvente).

4.2.3. Peças sinterizadas

A sinterização de amostras de CDG-cs demandou grande parte do período de elaboração da tese sendo que as maiores dificuldades foram estabelecer quais substratos de queima poderiam ser utilizados, determinar as taxas de aquecimento do processo de queima e, evidentemente, as composições das suspensões que permitissem obter fitas que suportassem o processo de queima. Para isso inúmeros testes foram realizados até que se obtivesse corpos sinterizados inteiros e planos.

4.2.3.1. Substratos de queima

Para a queima de amostras de CDG-sc, foram testados vários materiais preparados em laboratório por prensagem de pós para serem utilizados como substrato de queima. Muitas foram as dificuldades na elaboração do melhor aparato de queima, sendo que foram preparados até mesmo bases feitas de

ZEI-8 e da própria CDG-cs como alternativas. O requisito mais importante que os substratos de queima devem obedecer é de que não reaja com a amostra.

Além da busca por materiais que pudessem servir de base de queima, outra etapa bastante trabalhosa foi encontrar a massa de substrato (carga de substrato) de queima, posto sobre as amostras para evitar o empenamento. A principal exigência sobre a carga, além de que não reaja com a amostra, é de que não impeça a retração de queima das peças o que levaria à fratura.

Um exemplo de um aparato de queima testado é mostrado na figura 4.28. Cogitou-se que a dificuldade em se obter corpos inteiros após a queima se devia ao contato da carga de queima com a amostra de CDG por meio da alteração da atmosfera junto à amostra durante a eliminação dos orgânicos. Tendo isso em mente, o aparato da figura 4.28 foi utilizado em amostras de composição I1 de tal forma que apesar de não haver contato entre a amostra e a carga de queima, a distância entre elas era minimizada para conter o empenamento. De queimas anteriores se sabia que amostras dessa composição sem carga de queima sobre elas, permaneciam inteiras, mas não planas. A figura 4.29, compara amostras I1 queimadas a 1450 °C/1 h com taxa de aquecimento de 30 °C/h entre 0-400 °C, com e sem esse aparato de queima proposto. Nota-se que nenhum progresso ocorreu em obter amostras planas.

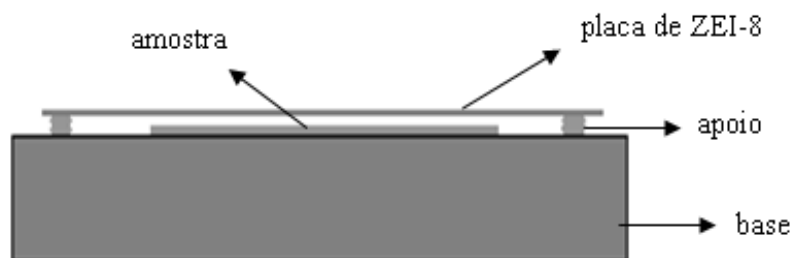


Figura 4.28 Aparato de queima utilizado em teste.

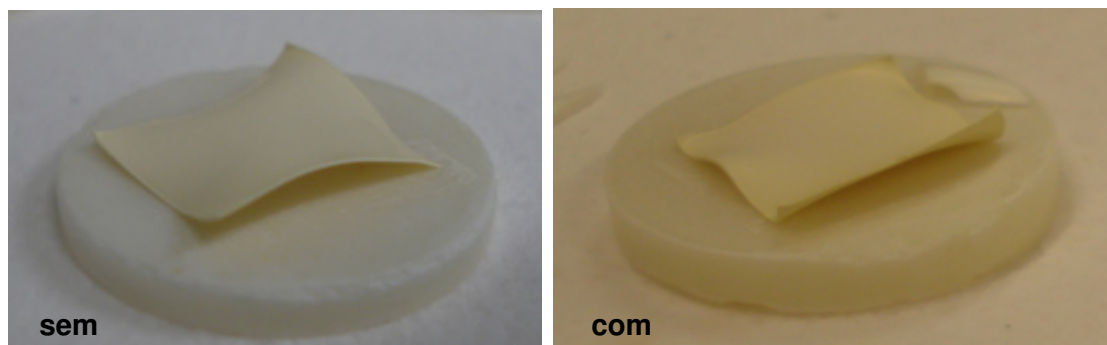


Figura 4.29 Amostras de CDG I1 queimadas a 1450°C/1h inteiras, mas sem planicidade.

Os materiais que foram utilizados como substrato de queima de CDG-cs são apresentados na tabela 4.10. De queimas de amostras entre substratos, os melhores resultados foram obtidos com substratos ZircMag 40/60 (pó/chamote) que apresentou superfície mais irregular que ZircMag 70/30 devido à maior proporção de chamote em 40/60. Também foram testados substratos ZircMag com outras proporções de chamote e também foram feitos substratos de CDG-cs e ZEI-8 por prensagem de pó. Importante citar que para esse fim, substratos a base de alumina não são indicados devido à afinidade química com céria. Placas de ZEI-8 obtidas por colagem de fita também foram utilizadas como substratos de queima não levando a resultados tão bons como para ZircMag 40/60.

Tabela 4.10 – Principais materiais testados como substratos para queima de fitas de CDG-cs e a densidade geométrica de cada um.

| Material | Densidade (g/cm³) |
|-----------------|-------------------------------------|
| ZircMag (40/60) | 4,95 |
| ZircMag (50/50) | 4,18 |
| ZircMag (70/30) | 4,88 |
| ZEI-8 | 5,79 |
| CDG-cs | 7,04 |

Após definir o material do substrato de queima a ser utilizado e fixar em 20 °C/h a taxa de aquecimento entre 0-600 °C, de todas as composições de CDG-cs, apenas as amostras com teor de ligante de 10 e 7% da massa de pó, levaram a bons resultados, pois amostras com 26, 20 e 15% de ligante não suportaram o processo de queima. Na figura 4.30, são mostradas amostras com diferentes concentrações de PVB, 10, 20 e 26%, composições H1, J1 e K1 respectivamente, queimadas a 1450 °C/1h com taxa de aquecimento de 20 °C/h entre 0-600 °C. Para esse teste, as amostras não foram cobertas por carga de substrato. Nota-se que apenas a composição H1, se manteve íntegra.

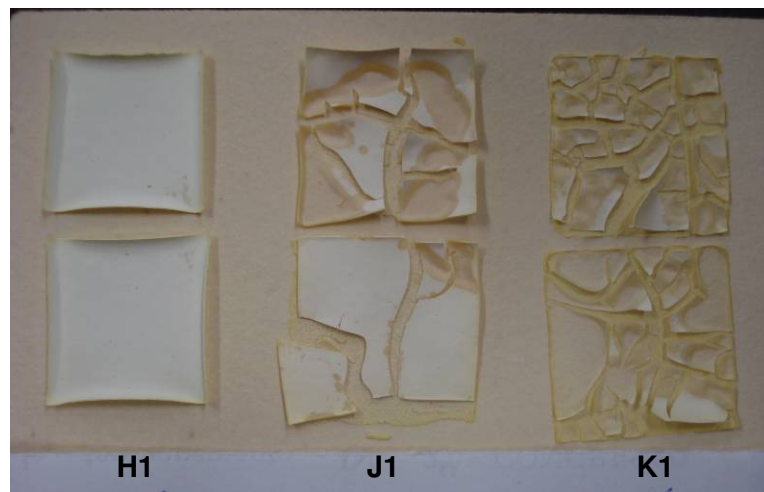


Figura 4.30 Amostras de fitas CDG-cs com 10 (H1), 20 (J1) e 26% (K1) de PVB sinterizadas a 1450°C/1h.

Outro teste realizado revelou a importância da correta utilização de cargas de queima sobre amostras. Sobre amostras da composição H4 foram colocadas diferentes cargas de placas de ZEI-8, descritas na tabela 4.11. Nesse teste foi utilizada taxa de aquecimento de 20 °C/h entre 0-400 °C. Na figura 4.31, observa-se que as cargas utilizadas nas amostras 1 e 2 foram suficientes para que as amostras ficassem inteiras e planas, porém nas amostras 3 e 4 as cargas foram acima do ideal, levando-as a fratura. O mesmo teste feito para a composição G1, utilizando as mesmas cargas, mostrou que

todas as amostras ficaram inteiras, provavelmente devido a menor concentração de ligante nessa composição.

Tabela 4.11 – Cargas utilizadas sobre amostras H4 durante a queima.

| Amostra | Carga utilizada (g) |
|---------|---------------------|
| 1 | 0,261 |
| 2 | 0,450 |
| 3 | 1,080 |
| 4 | 5,710 |

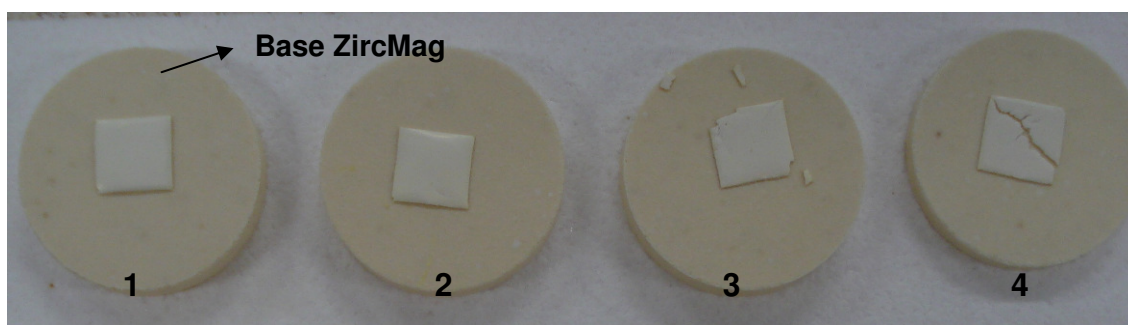


Figura 4.31 Amostras de H4 sinterizadas com diferentes cargas de queima.

Dos resultados obtidos nos muitos testes de queima de amostras CDG-cs, ficou estabelecido sinterizá-las entre substratos ZircMag 40/60 com a devida carga sobre as amostras. A taxa de aquecimento entre 0-600 °C foi fixada em 20 °C/h e apenas composições com 10% de PVB ou menos puderam ser sinterizadas.

4.2.3.2. Amostras sinterizadas

Amostras das composições de CDG-cs foram sinterizadas a 1500 e 1600 °C por 2 h seguindo programa de queima descrito em 3.12. Com exceção das composições H4 e I1 que continham pó de menor tamanho médio de partículas, 1500 °C/2 h foi insuficiente para sinterização. Como abordado acima, amostras das composições J1 e K1, com elevado teor de ligante, não

suportaram o processo de queima, não resultando em corpos inteiros. Os valores de porcentagem da densidade teórica de amostras sinterizadas são mostrados na figura 4.32. Observa-se que quando sinterizadas a 1600 °C, todas as composições, que permaneceram inteiras, apresentaram valores acima de 90% da densidade teórica. Quando sinterizadas a 1500 °C, as composições H4 e I1 apresentaram valores de densidade acima de 95% da densidade teórica. A composição H10 sinterizada a 1500 °C apresentou densidade próxima de 80%, mostrando a dificuldade de sinterização de amostras com pó $\Phi=0,56 \mu\text{m}$ a essa temperatura.

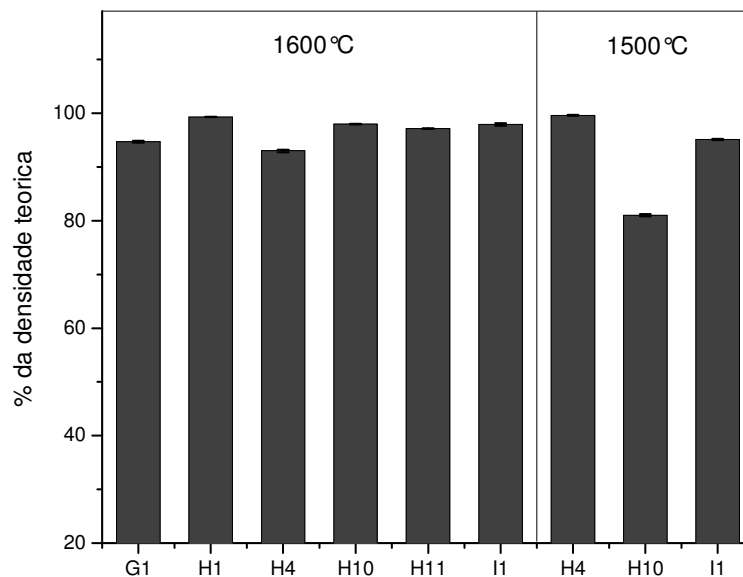


Figura 4.32. Densidade de amostras CDG-cs sinterizadas a 1600 e 1500 °C/2h.

A figura 4.33 mostra que, assim como observado para ZEI-8, para amostras CDG-cs, não foi possível estabelecer relação direta entre a densidade a verde e a densidade de amostras sinterizadas a 1600 °C.

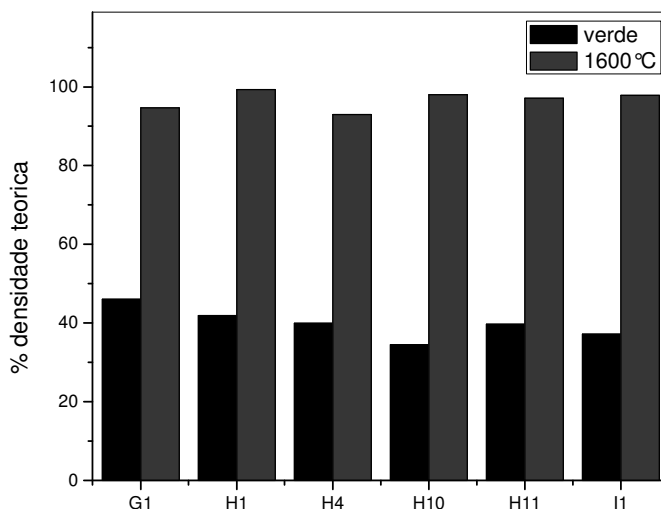


Figura 4.33. Densidade de amostras CDG-cs verdes e sinterizadas a 1600 °C/2h.

4.2.3.3. Condutividade elétrica

Para a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância de amostras de CDG-cs foi preciso determinar o melhor material de eletrodo. A necessidade surgiu do fato de que espectros obtidos com eletrodo convencional de platina (Pt) não revelavam a verdadeira contribuição do contorno de grão à resistência elétrica total da amostra. A figura 4.34 mostra um espectro obtido a 400 °C para amostra da composição H11 sinterizada 1600 °C, com 285 μm de espessura e como pode ser visto, é impossível separar as contribuições do contorno de grão e do eletrodo. É importante citar que a 400 °C, o semicírculo relativo à contribuição do grão de CDG-cs não é mais visualizado.

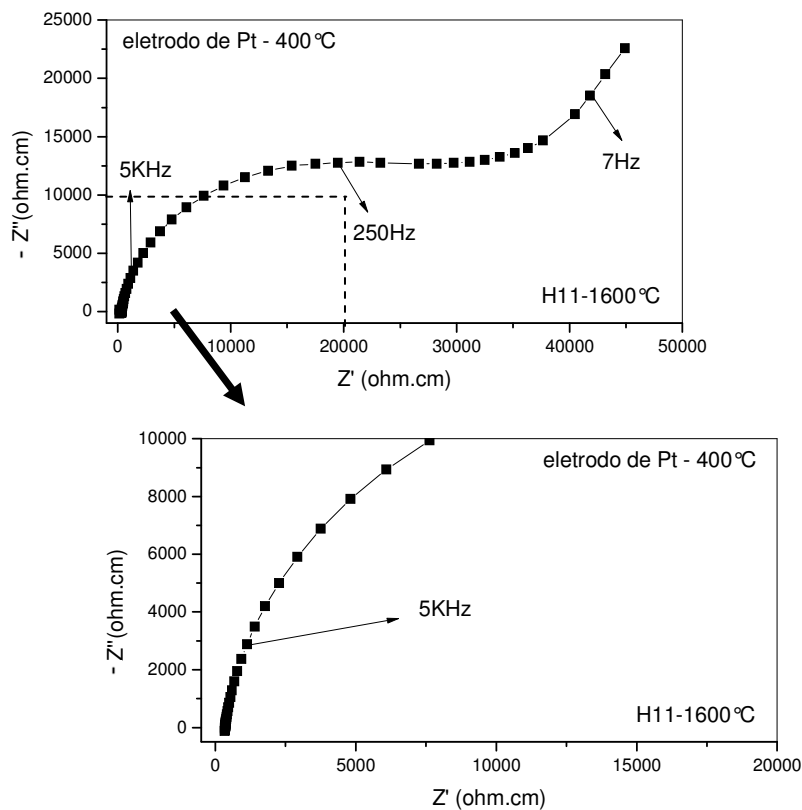


Figura 4.34 Espectro de CDG-cs sinterizada a 1600 °C obtido com eletrodo de platina a 400 °C.

A solução encontrada foi a utilização de eletrodo de LSM baseada na tese de G. B. Crochemore [107]. Como pode ser visto na figura 4.35, o espectro obtido a 400 °C, com eletrodo de LSM para a amostra da mesma composição, utilizada na figura 4.34, com 280 μm de espessura, revela claramente as contribuições de cada região da amostra à resistência elétrica total, sendo o primeiro semicírculo devido ao contorno de grão (com frequência de relaxação de 10^6 Hz) e o segundo devido ao eletrodo de LSM. Lembrando que a 400 °C a contribuição do grão à resistência não pode ser visualizada como um semicírculo.

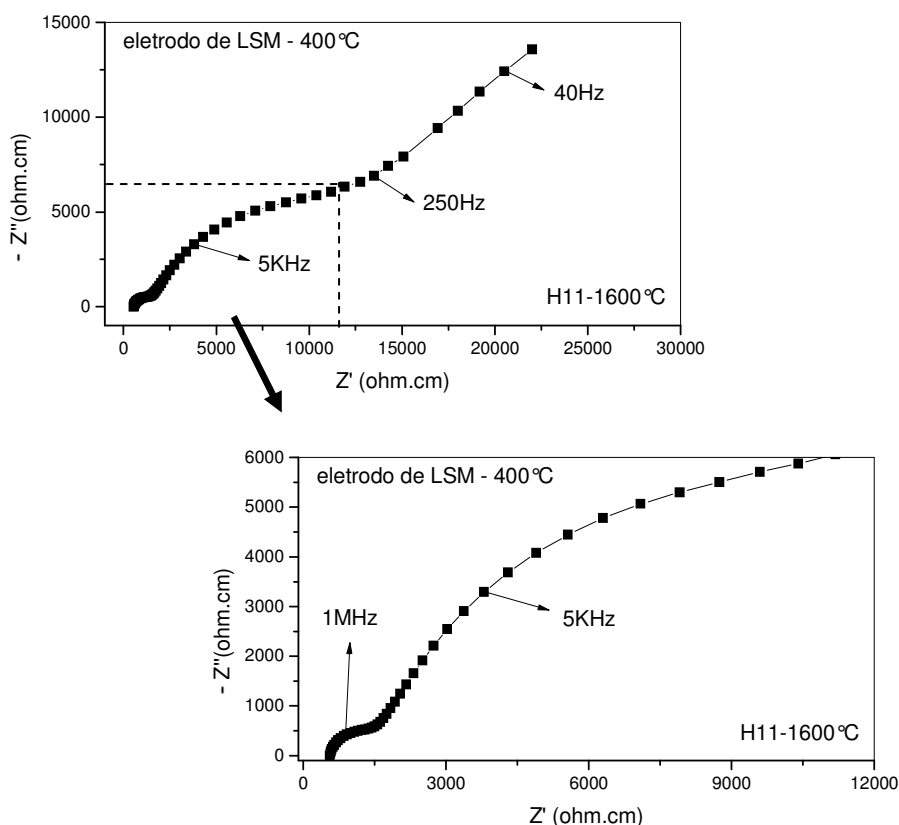


Figura 4.35 Espectro de CDG-cs sinterizada a 1600 °C obtido com eletrodo de LSM a 400 °C.

Para entender porque o efeito do eletrodo de LSM é tão marcante sobre a caracterização elétrica de CDG-cs, precisa-se do auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizando a composição H11 sinterizada a 1600 °C/2 h como base, nota-se na figura 4.36 que a superfície polida e atacada termicamente apresenta fase vítrea exudada em forma de agulhas, que por sua vez não são observadas em amostras não submetidas a ataque térmico. Quando é utilizado o modo BSE, a fase exudada revela ter composição semelhante à da matriz.

Quando, após o ataque térmico, a amostra é submetida a 5 min em ácido fosfórico a 150 °C (ataque termoquímico), a fase vítrea é retirada, como pode ser visto na figura 4.37. Nota-se, também, que de onde a fase vítrea foi eliminada ficaram marcas sugerindo que essas já ocupavam tais posições no momento que os grãos foram revelados por ação do ataque térmico, feito a 1500 °C. Logo, temperaturas inferiores a do ataque térmico são suficientes

para o surgimento de fase exudada indicando que durante o tratamento térmico utilizado para fixação de eletrodos pode ocorrer a exudação.

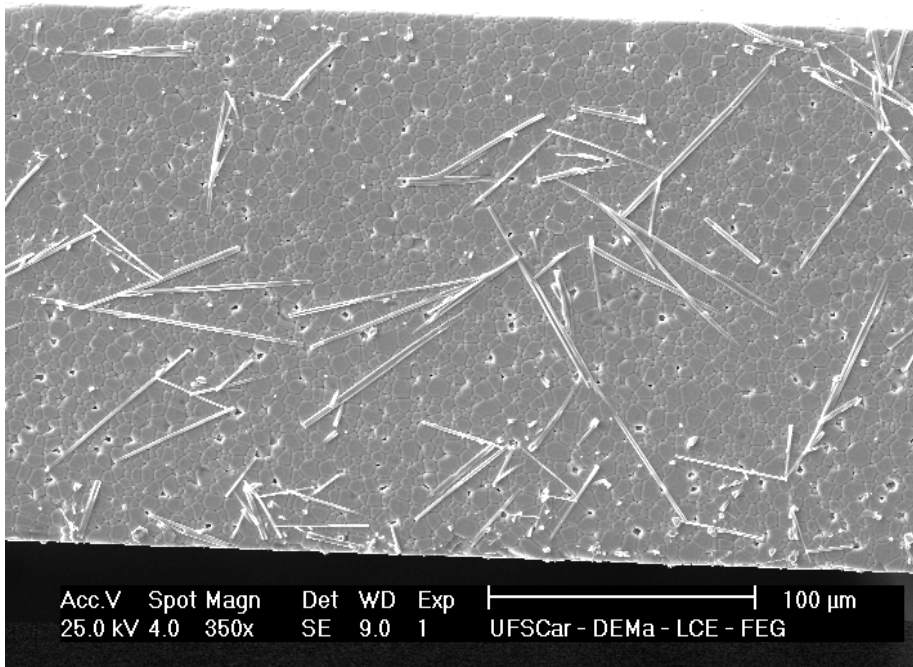


Figura 4.36 Presença de fase vítrea exudada em amostra H11 submetida a polimento e ataque térmico.

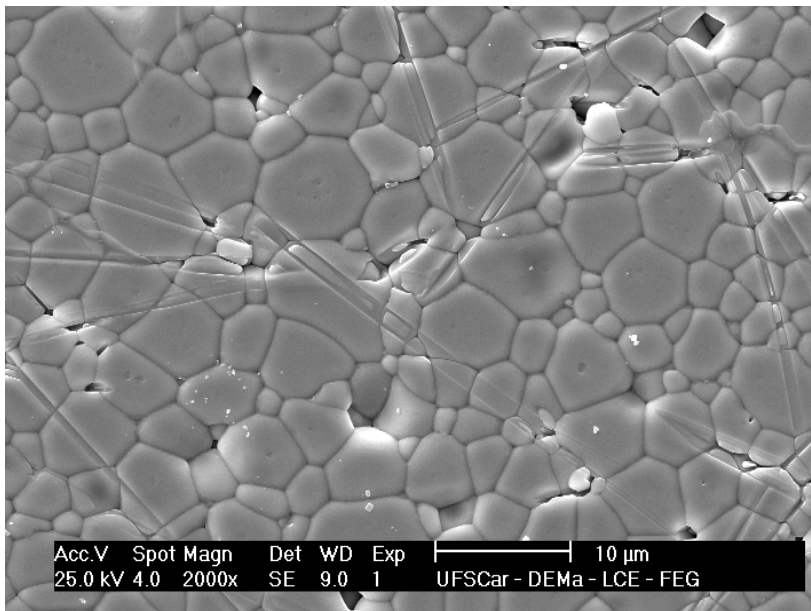


Figura 4.37 Vestígios da presença de fase vítrea na microestrutura de amostra H11 submetida a ataque termoquímico.

Parece razoável então, acreditar que temperaturas utilizadas para queima de eletrodo, 1100 e 1300 °C, para platina e LSM respectivamente, são suficientes para exudação de fase vítrea. A partir desse ponto, a interface entre amostra e eletrodo torna-se a questão central, pois é preciso saber como a fase vítrea exudada se comporta na presença do eletrodo.

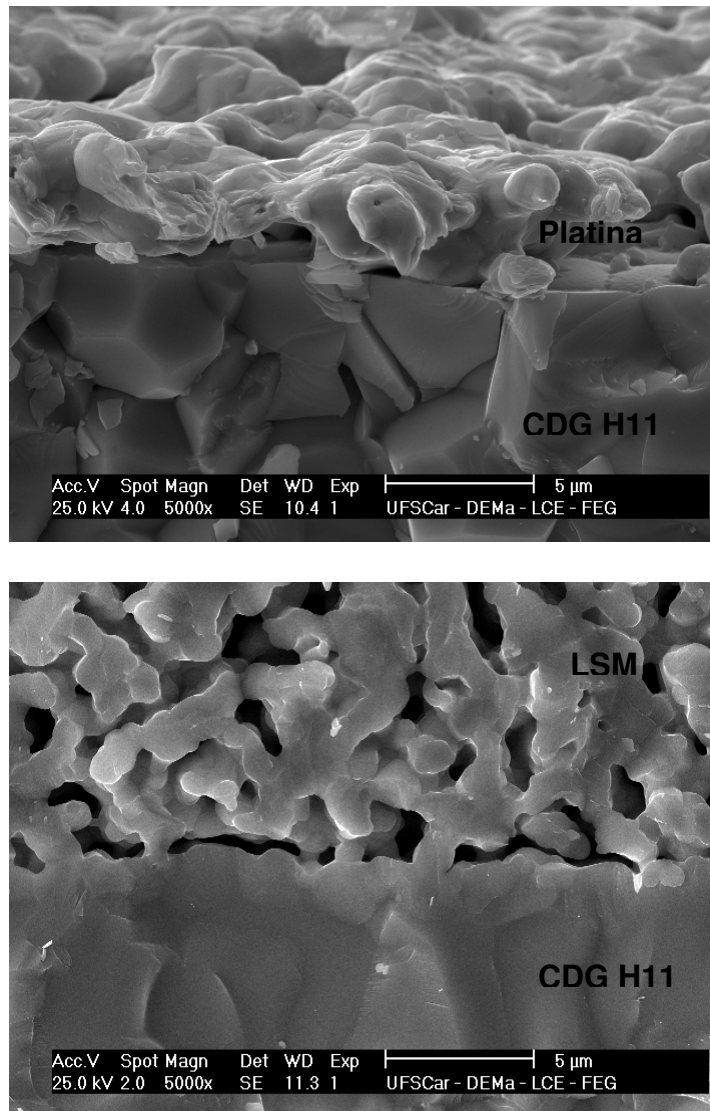


Figura 4.38 Interfaces entre H11 e os eletrodos de platina e de LSM.

A figura 4.38 mostra micrografias da interface entre H11 e os eletrodos de platina e de LSM em que observa-se que o eletrodo de LSM é muito mais poroso que o de platina. Deve ser considerado o fato de que a molhabilidade

entre a fase vítrea e o LSM (óxido) é diferente da molhabilidade entre a fase vítrea e a platina (metal). Dessa forma, a interação entre a fase vítrea e o LSM, associada a elevada porosidade do LSM torna possível que a fase exudada se difunda através do eletrodo, deixando a superfície da amostra.

A figura 4.39 mostra micrografia com maior aumento em que é nítida a presença da fase vítrea retida entre H11 e a platina. Portanto pode-se entender o porque da resposta de eletrodo ser tão acentuada nos espectros obtidos com eletrodo de platina.

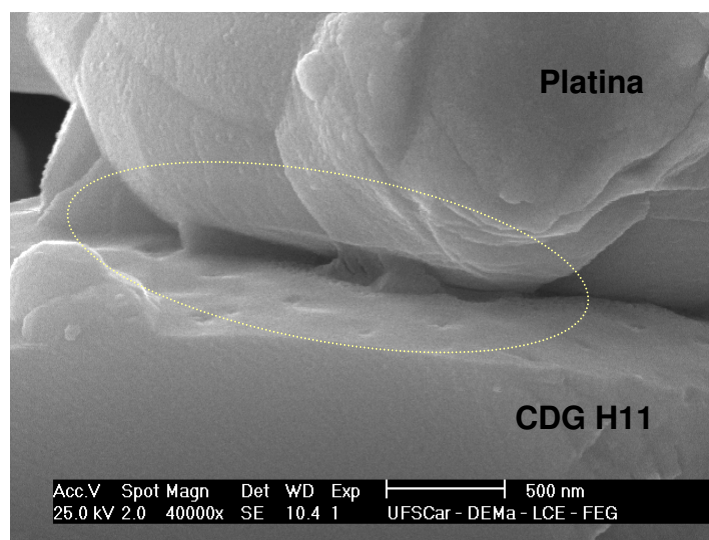


Figura 4.39 Interface entre CDG H11 e o eletrodo de platina.

Após ter sido estabelecido que para amostras de CDG-cs o eletrodo utilizado seria LSM, foram feitos ensaios de espectroscopia de impedância em todas as composições da figura 4.32 com exceção da composição H10 sinterizada a 1500 °C com valor insuficiente de densidade. Como pode ser visto nas tabelas 4.7 e 4.8 que mostra as composições de CDG-cs utilizadas, as composições G1, H1, H10 e H11 foram preparadas a partir de pó com 0,56 μm e as composições H4 e I1 com pó 0,38 μm .

O espectro de impedância obtido a 400 °C para a composição H11 é mostrado na figura 4.35, na qual podem ser vistos os semicírculos devido ao contorno de grão de CDG e o eletrodo de LSM. Na figura 4.40 é mostrado o

espectro obtido a 300 °C para a mesma composição. Nesse espectro, são vistos os semicírculos do grão (frequência de relaxação de $1,5 \times 10^6$ Hz) e do contorno de grão de CDG. A diferença principal com relação ao espectro obtido a 400 °C é a presença do semicírculo referente à contribuição do grão.

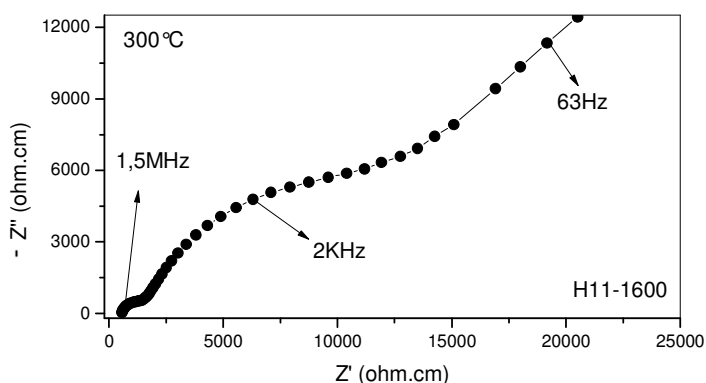


Figura 4.40 Espectro de CDG-cs H11 sinterizada a 1600 °C obtido a 400 °C.

A figura 4.41 mostra espectros obtidos a 300 e 400 °C para a composição H4 sinterizada a 1500 °C e com 155 μm de espessura. A 300 °C, observa-se o semicírculo do grão em frequências elevadas, mas o semicírculo do contorno de grão aparece sobreposto ao do eletrodo. Para essa amostra só foi possível obter informações sobre a condutividade do contorno de grão a 400 °C e por isso não foram obtidos valores da condutividade elétrica total. O mesmo ocorreu para a composição I1 também sinterizada a 1500 °C e com 120 μm de espessura. Dessa forma, apesar das composições H4 e I1 serem as únicas em que foi possível obter corpos de CDG-cs densos sinterizados a 1500 °C, os espectros de impedância não permitiram que valores de condutividade elétrica total fossem obtidos, mas sim apenas valores da condutividade de grão.

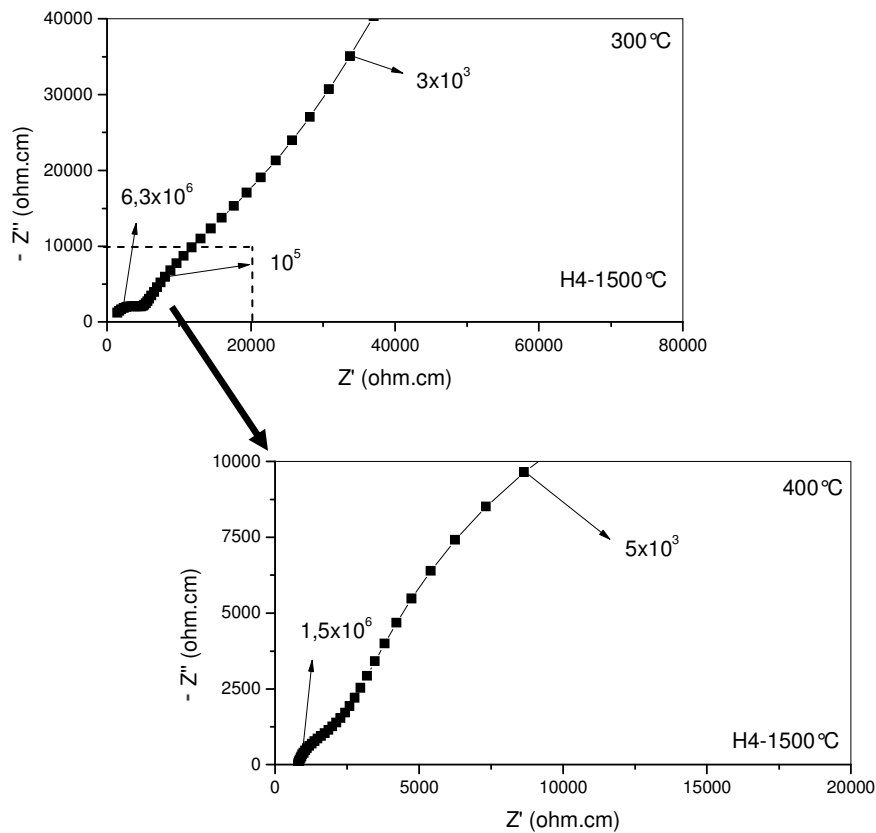


Figura 4.41 Espectros de CDG-cs H4 sinterizada a 1500 °C obtidos a 300 e 400 °C.

Os espectros obtidos a 300 e 400 °C para amostra de H4 sinterizada a 1600 °C e com espessura de 235 μm são mostrados na figura 4.42. Novamente a contribuição do grão que é vista a 300 °C (frequência de relaxação de 5×10^6 Hz) não é mais visualizada a 400 °C e, apesar de terem sido preparados a partir de pó com granulometria diferente, os espectros de H11 e H4 de amostras sinterizadas a 1600 °C são bastante semelhantes.

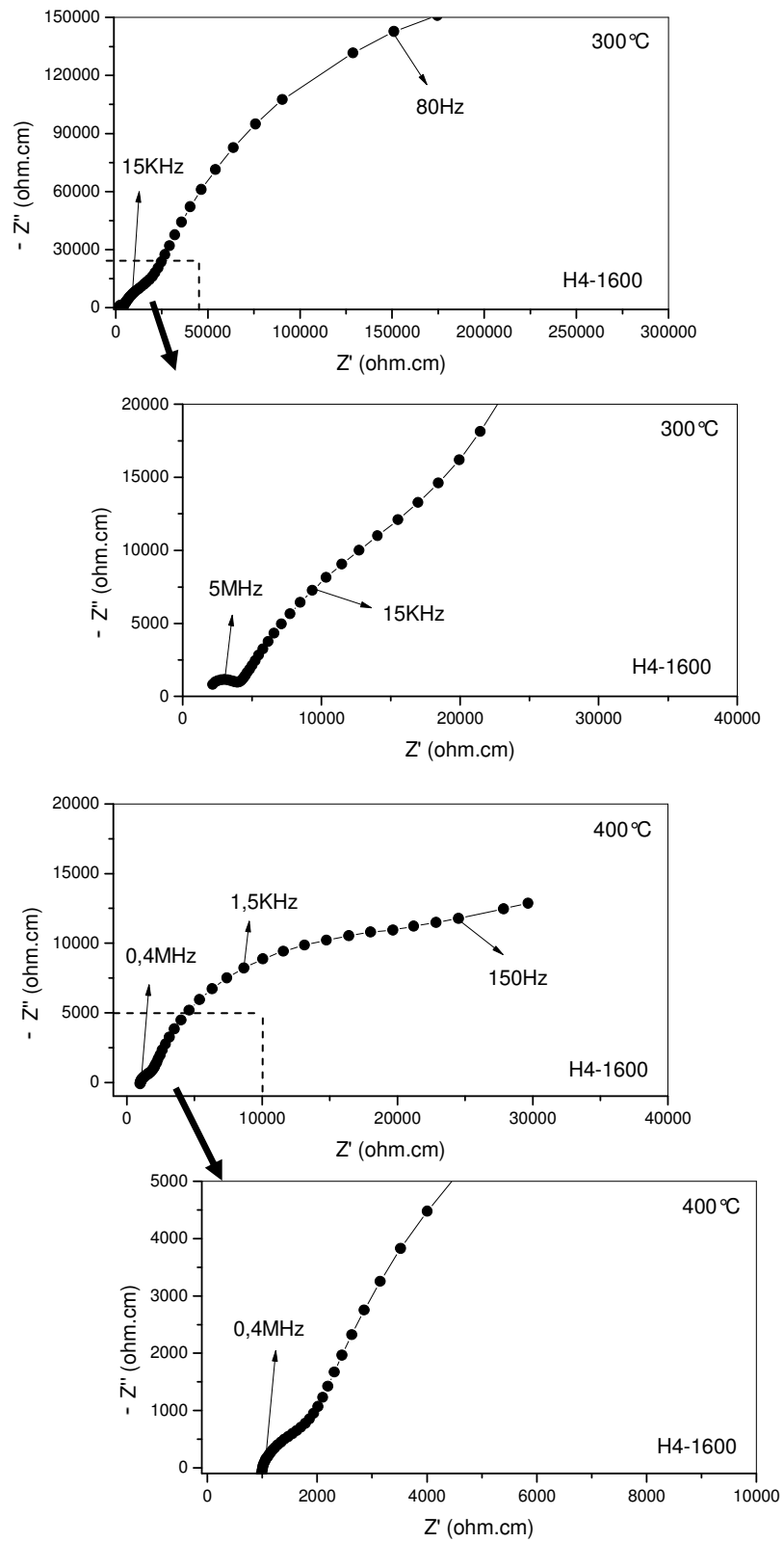


Figura 4.42 Espectro de CDG-cs H4 sinterizada a 1600 °C obtidos a 300 e 400 °C.

Dos dados obtidos por espectroscopia de impedância foram feitos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica. As figuras 4.43 e 4.44 mostram, respectivamente, gráficos da condutividade elétrica do grão e do contorno de grão de CDG-cs. Nessas figuras, são mostrados para comparação, gráficos Arrhenius da composição B5 (ZEI-8) sinterizada a 1600°C que apresentou melhor condutividade elétrica entre as amostras ZEI-8 apresentadas no item 4.1.3.3. Na figura 4.43, nota-se que todas as composições de CDG-cs, mesmo as sinterizadas a 1500°C, apresentam condutividade de grão mais de 20 vezes maior que B5.

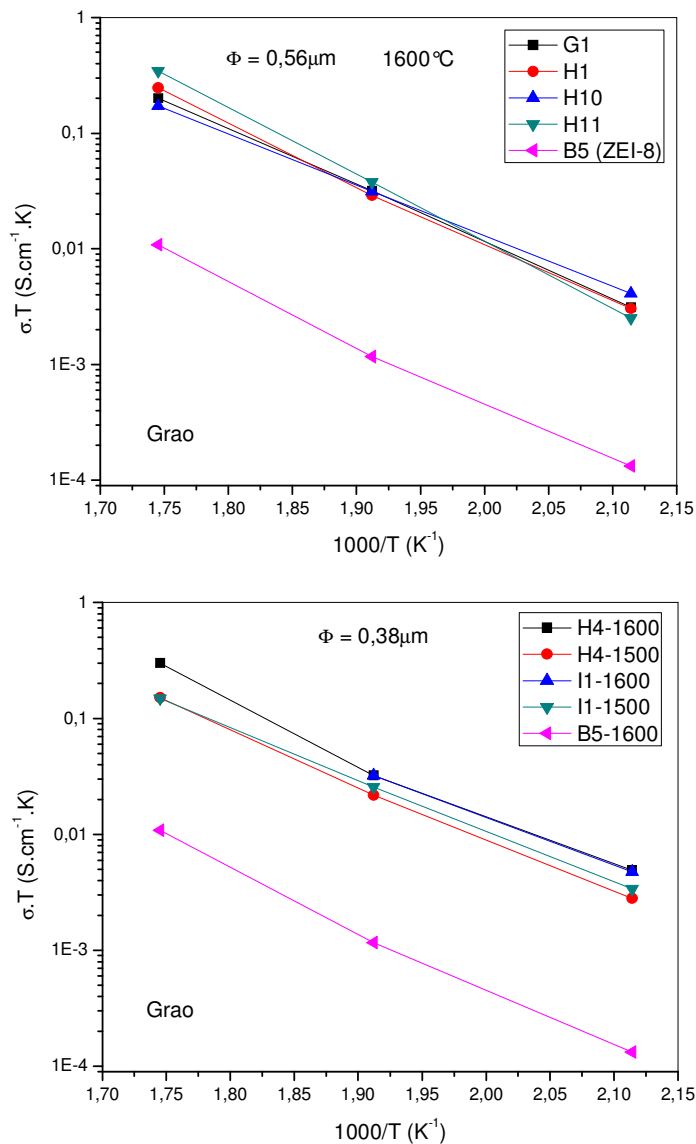


Figura 4.43 Condutividade elétrica do grão de amostras CDG-cs.

No entanto, na figura 4.44, dos dados da condutividade de contorno de grão, nota-se que o contorno de grão de B5 é mais de três vezes mais condutivo que o de H11. Nota-se que a composição H4 tem contorno de grão mais condutivo que I1, feita a partir do mesmo pó, conseqüência da diferença na concentração de aditivos orgânicos. Composições com pó $\Phi=0,56\ \mu\text{m}$ não apresentaram diferença significativa na condutividade de contorno de grão diferentemente do que foi observado em ZEI-8. Provavelmente, isso se deve ao fato de que em CDG a sinterização ocorre com presença de fase líquida o que altera a condição de conformação.

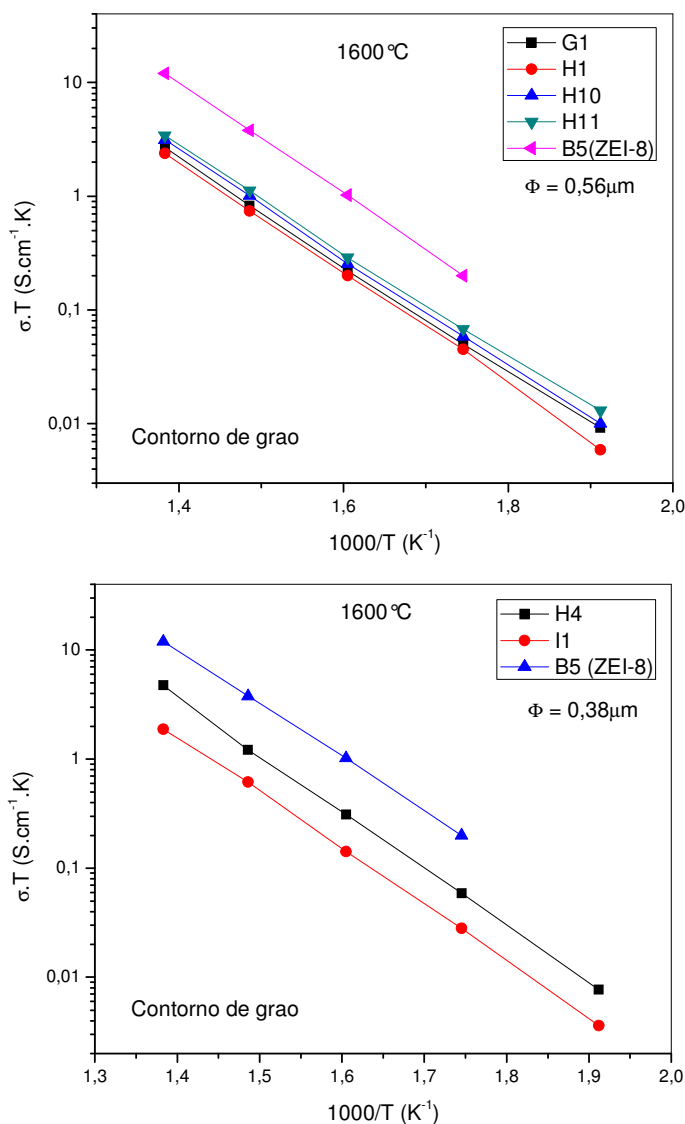


Figura 4.44 Condutividade elétrica do contorno de grão de amostras CDG-cs.

Na figura 4.45 são apresentados os dados de condutividade elétrica total das amostras CDG-cs sinterizadas a 1600 °C/2h. Observa-se que a composição H11 (energia de ativação de 0,75 eV) se mostrou mais condutiva seguida pela composição H10. A 350 °C, a condutividade elétrica de H11 é $3,37 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. As composições H4 e I1 apesar de menos condutivas que H11 não apresentaram valores muito díspares. Considerando os dados de B5 (ZEI-8) mostrados no gráfico, nota-se que em todo o intervalo de temperaturas, H11 se mostrou mais condutiva que B5, porém o perfil das duas curvas indica que em temperaturas acima de 450 °C, B5 mostraria maior condutividade elétrica. É importante lembrar que para ZEI-8 e CDG, medidas de espectroscopia de impedância feitas acima de 450 °C não conseguem detectar as contribuições de grão e contorno de grão das amostras que se tornam muito condutivas devido à suas espessuras.

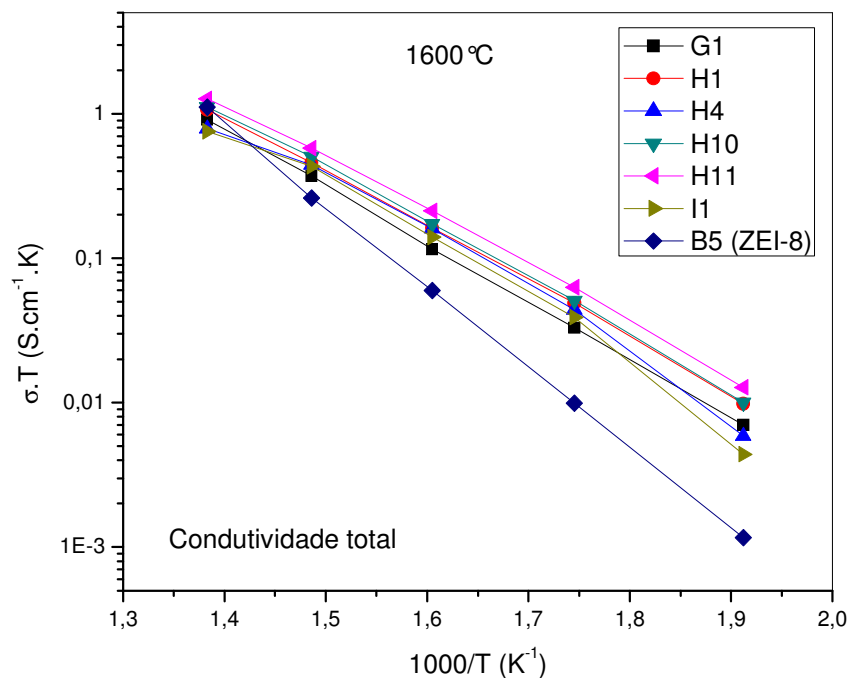


Figura 4.45 Condutividade elétrica total de amostras CDG-cs sinterizadas a 1600 °C.

A figura 4.46 apresenta uma comparação entre a condutividade elétrica do contorno de grão de H11 e amostras obtidas por prensagem isostática do mesmo pó CDG, ou seja, CDG 1500-8h amostra sinterizada a 1500 °C/8 h e

CDG 1450-20h amostra sinterizada a 1450 °C/ 20h, amostras de contorno de grão mais condutivo obtidas por G. B. Crochemore *et al.* [107]. Os valores de condutividade de contorno de grão a 450 °C para H11, CDG 1500-8h e CDG 1450-20h são 3,50, 0,0044 e 0,30, respectivamente. Portanto, H11 tem contorno grão uma ordem de grandeza mais condutivo que CDG 1450-20h e duas ordens de grandeza mais condutivo que CDG 1500-8h.

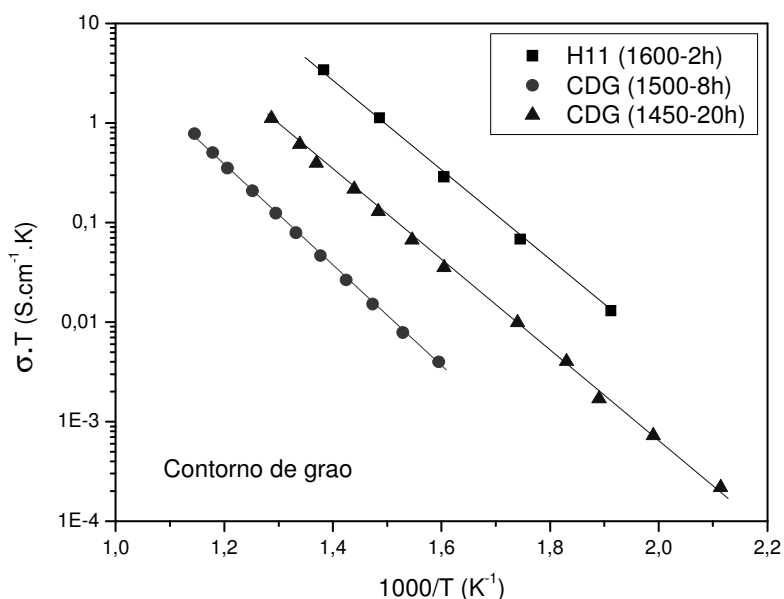


Figura 4.46 Condutividade elétrica do contorno de grão de amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática.

Fazendo-se a correção da figura 4.46 para o tamanho de grão, ou seja, obtendo a condutividade específica para o contorno de grão, é obtida a figura 4.47 em que mostra que a condutividade elétrica específica de H11 é praticamente igual a CDG 1450-20h e ambas são uma ordem de grandeza maior que a CDG 1500-8h.

Ainda comparando com resultados obtidos por G. B. Crochemore [107], na figura 4.48 são mostradas a condutividade elétrica total de H11 (colagem de fita) e de amostra de CDG obtida por prensagem isostática, sinterizada a 1600 °C/2 h. Nota-se que H11, é uma ordem de grandeza mais condutiva que CDG obtida por prensagem.

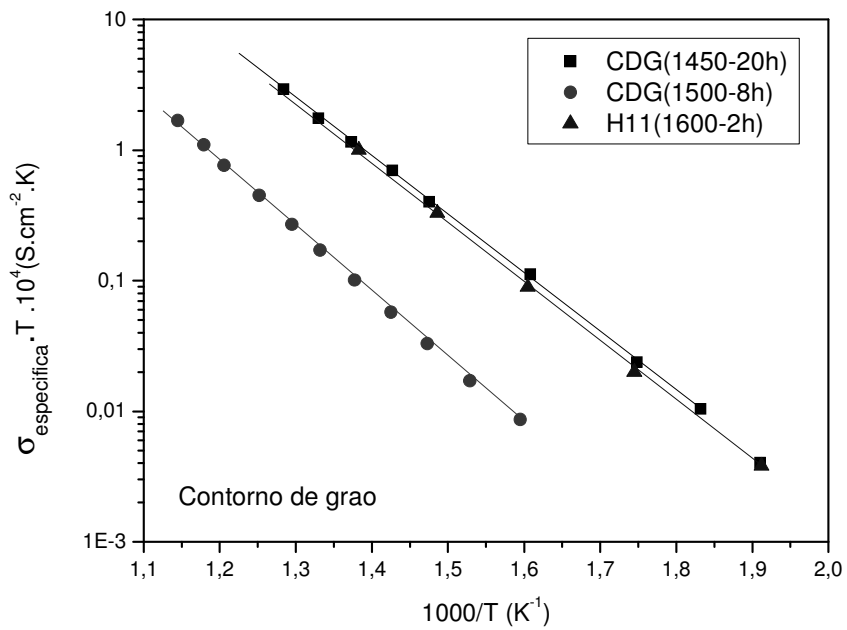


Figura 4.47 Condutividade elétrica específica do contorno de grão de amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática.

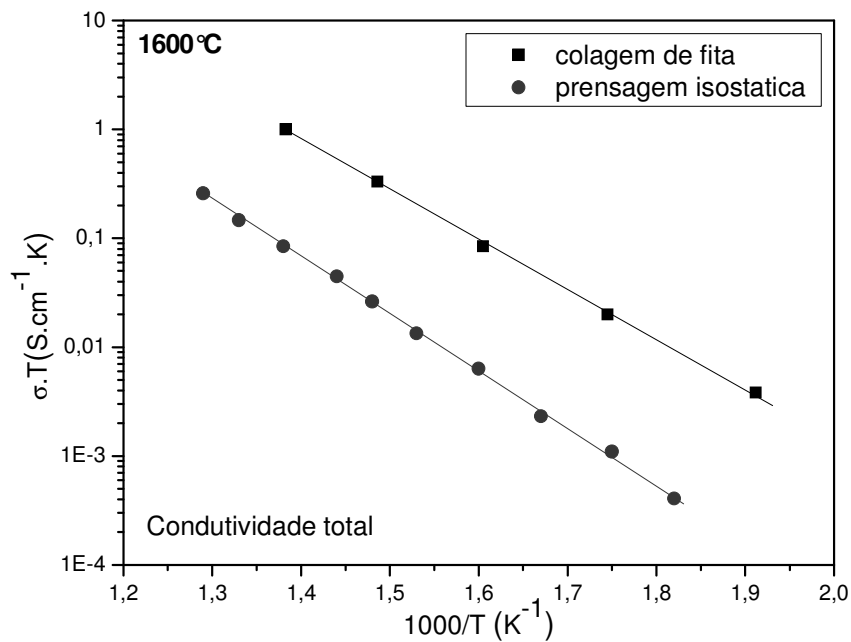


Figura 4.48 Comparação da condutividade elétrica total entre amostras obtidas por colagem de fita e por prensagem isostática.

4.2.3.4. Microestrutura

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, as amostras de CDG-cs foram polidas e submetidas a ataque térmico e ataque químico para remoção de fase vítrea exudada no ataque térmico. A figura 4.49 mostra micrografia de H11 sinterizada a 1600 °C, amostra que apresentou maiores valores de condutividade elétrica. A microestrutura se mostra bastante densa, com pequena incidência de poros intragranulares. Grãos com tamanhos diferentes são observados, mas existe maior incidência de grãos entre 4 e 5 µm.

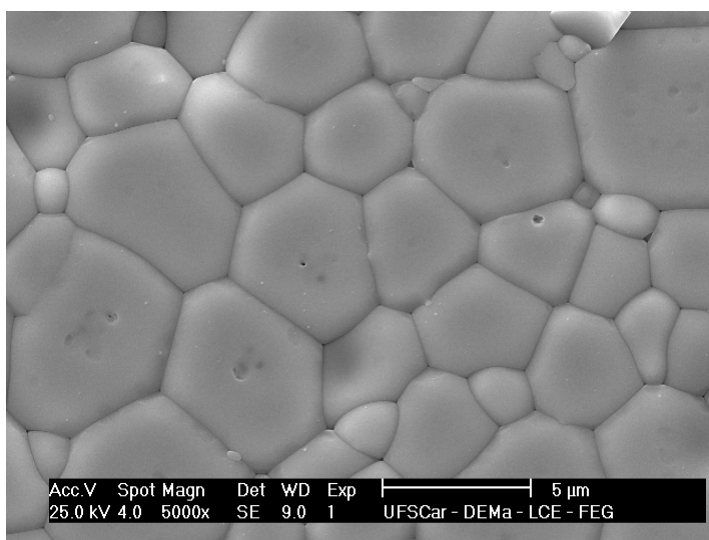


Figura 4.49 Micrografia de CDG-cs H11 sinterizada a 1600 °C.

A figura 4.50 apresenta micrografias de composição H4 sinterizada a 1500 °C (A) e a 1600 °C (B). Nota-se que a sinterização a 1600 °C produziu microestrutura com grãos maiores, contorno de grão melhor definido e, portanto levou a uma microestrutura mais homogênea.

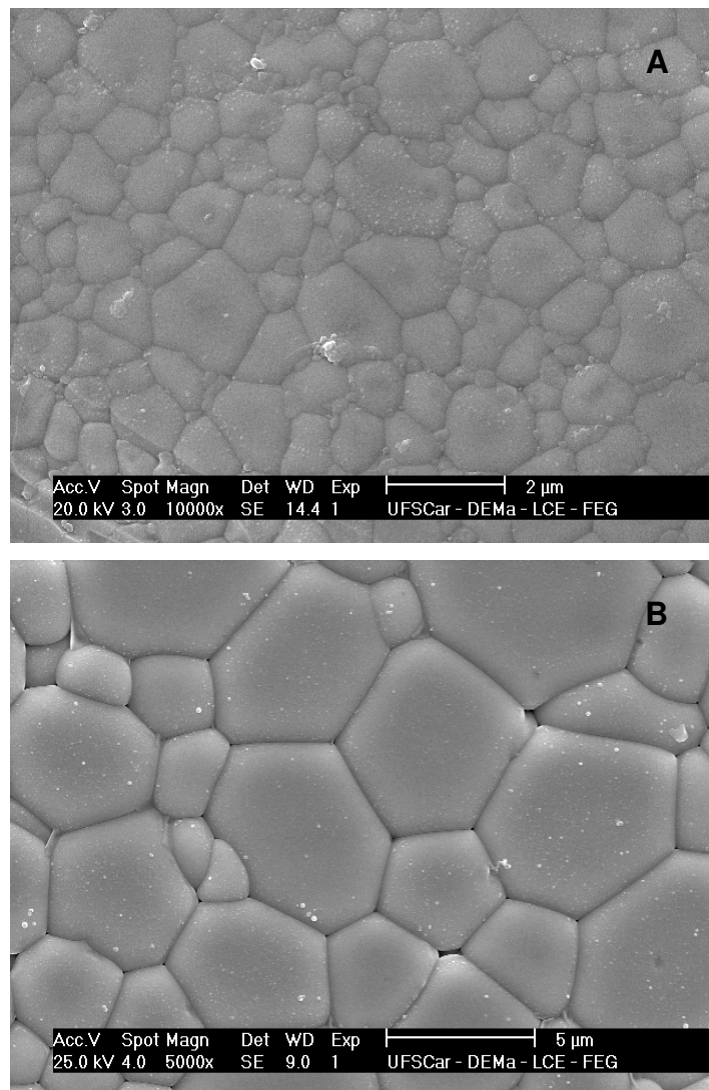


Figura 4.50 Micrografias de CDG-cs H4 sinterizada a 1500 °C (A) e a 1600 °C (B).

4.2.4. Conclusões parciais (CDG-cs)

Partindo de suspensões de CDG, com pó obtido por mistura de óxidos e formulações originais, foram obtidos valores de densificação acima de 90% em amostras sinterizadas a 1600 °C/2 h. De fitas obtidas com pó de tamanho médio de partículas de 0,38 µm, foram obtidos valores de densificação acima de 90% em amostras sinterizadas a 1500 °C/2 h e 1600 °C/2h.

Diferentemente ao observado em ZEI-8, para as composições de CDG-cs não foi estabelecida correlação direta entre formulação e propriedades

elétricas do contorno de grão, pois não houve diferença significativa na condutividade de contorno de grão entre as composições estudadas. Provavelmente isso se deve ao fato de que a sinterização de CDG-cs ocorre via fase líquida.

A composição H11 sinterizada a 1600 °C foi a que apresentou maior condutividade elétrica com valores superiores ao encontrado na literatura, mostrando a eficiência da formulação utilizada na otimização da condutividade elétrica.

4.3. Céria dopada com gadolína da Fuel Cell Materials (CDG-FCM)

4.3.1. Suspensões

Foram preparadas suspensões de pós adquiridos da Fuel Cell Materials, com áreas superficiais distintas, seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 3.4. De acordo com o fornecedor, os valores de área superficial dos pós utilizados são 6,6 m²/g (CDG-FCM-I) e 32,6 m²/g (CDG-FCM-II), ambos com tamanho médio de partículas dentro do intervalo de 0,3 a 0,5 µm.

Foram preparadas suspensões com os pós CDG-FCM-I e II com composições variadas e pequenas alterações no procedimento padrão de preparo buscando fitas homogêneas e corpos sinterizados densos. Na tabela 4.12 são apresentadas todas as composições de suspensões CDG-FCM coladas. Para suspensões de CDG-FCM-I, a concentração de dispersante foi adotada a partir de curva de defloculação, como descrito anteriormente. Em busca de melhorias no processo de dispersão, nota-se, na tabela 4.12, que para algumas composições foram utilizados procedimentos diferentes ao padrão descrito na seção 3.4 em que a parte mecânica da dispersão é feita em moinho de bolas por 4 h.

Devido o pó FCM se tratar de pó comercial de alta qualidade para colagem de fitas e considerando a abordagem da literatura quanto à utilização de óxidos de metais de transição como dopantes em CDG promovendo a densificação [29,71], foi preparada uma suspensão a partir de pó CDG-FCM-I dopado com 2% mol de óxido de cobalto (Co₂O₃) obtido como descrito na seção 3.3. A formulação da suspensão com cobalto, chamada Cob, teve como base a composição N8.

Tabela 4.12 Composição das suspensões de CDG-FCM I e II coladas.

| Código | Pó ^(a) | Composição | | | | | Plastificantes ^(c) |
|--------|-------------------|-----------------------------|---|------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|
| | | Solvente ^(a) | Dispersante ^(c) | Ligante ^(c) | | | |
| H9 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 | Aldrich 90-120: 10,0 | | S2075: 34,0 PEG400: 66,0 | |
| L1 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 | Butvar B-98: 13,0 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| M1 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 | Butvar B-98: 16,0 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N1 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 | Butvar B-98: 14,5 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N2 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,16 | Butvar B-98: 14,5 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N3 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 (24h de dispersão em moinho de bolas) | Butvar B-98: 14,5 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N4 | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 0,8 (24h de dispersão em moinho de bolas) | Butvar B-98: 14,5 | | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |

(^a): % em relação à massa de pó + veículo; (^b):% em relação a massa de pó; (^c): % em relação à massa de ligante.

Continuação da tabela 4.12

| Código | Composição | | | | | |
|--------|-------------------|-----------------------------|--|------------------------|-------------------------------|--|
| | Pó ^(a) | Solvente ^(a) | Dispersante ^(b) | Ligante ^(c) | Plastificantes ^(c) | |
| N5 | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 0,48 | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N6 | 57,5 | Etanol: 21,2 Xilol: 21,2 | 0,8 (24h de dispersão em moinho de bolas) | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 80,0 UCON: 20,0 | |
| N7 | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 1,12 | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N8 | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 0,8 (4h de dispersão em moinho de vibratório) | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| N9* | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 1,12 (4h de dispersão em moinho de vibratório) | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |
| Cob | 57,5 | Etanol: 4,7 Xilol: 37,8 | 0,8 (4h de dispersão em moinho de vibratório) | Butvar B-98: 14,5 | S2075: 34,0 UCON: 66,0 | |

^(a): % em relação à massa de pó + veículo; ^(b): % em relação a massa de pó; ^(c): % em relação à massa de ligante.

*: utilizado pó CDG-FCM-II.

Na figura 4.51, são apresentadas as curvas do comportamento reológico de suspensões dos pós CDG-FCM-I (N8), CDG-FCM-II (N9) e CDG-FCM-I com 2% mol de Co_2O_3 (Cob). Nota-se o comportamento pseudoplástico, necessário ao processo de colagem, comum às três curvas. Em taxas de cisalhamento inferiores a 15 s^{-1} , semelhantes às encontradas durante as colagens das fitas, as suspensões apresentaram valores de viscosidade superiores a $1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, valores compatíveis com o processo de colagem.

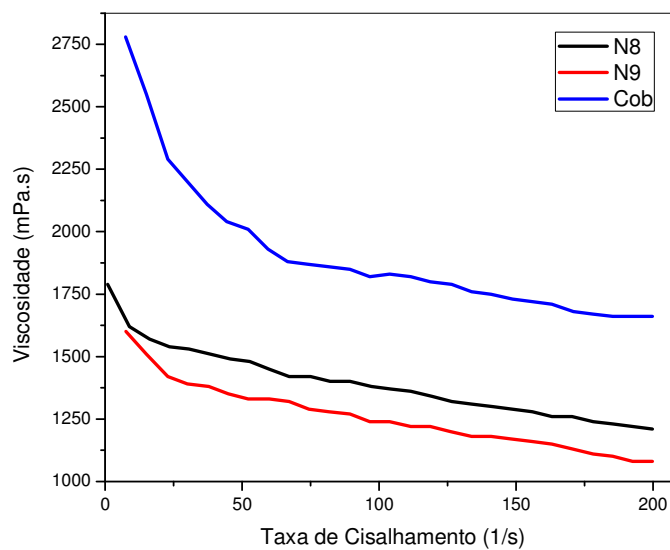


Figura 4.51 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento das suspensões N8, N9 e Cob prontas para colagem.

4.3.2. Peças verdes

Os trabalhos de colagem de fita feitos com os pós importados da Fuel Ceel Materials ocorreram em um momento no qual muito já havia sido realizado sobre colagem de fita de céria dopada com gadolína com pó obtidos por calcinações sucessivas (CDG-cs). Isso explica, além da alta qualidade dos pós importados, o sucesso na produção de fitas e de amostras sinterizadas. As formulações, procedimentos, aparatos de queima e programas de sinterização foram herdados do que foi feito com CDG-cs.

Fitas obtidas das composições N2 e N5 apresentaram defeitos decorrentes do teor de dispersante insuficiente utilizados no preparo de suspensões, 0,16 e 0,48% da massa de pó, respectivamente. Todas as demais

fitas foram obtidas sem incidência de defeitos, mesmo diante das variações sugeridas na concentração de alguns componentes.

Amostras verdes das fitas de CDG-FCM tiveram seus valores de porcentagem da densidade teórica calculados a partir da densidade geométrica e do fator de correção f . Os valores obtidos são mostrados na figura 4.52 e revelam que apenas as composições H9 e L1 levaram a valores acima de 35% da densidade teórica. No entanto, todas as demais composições tiveram valores superiores a 30%.

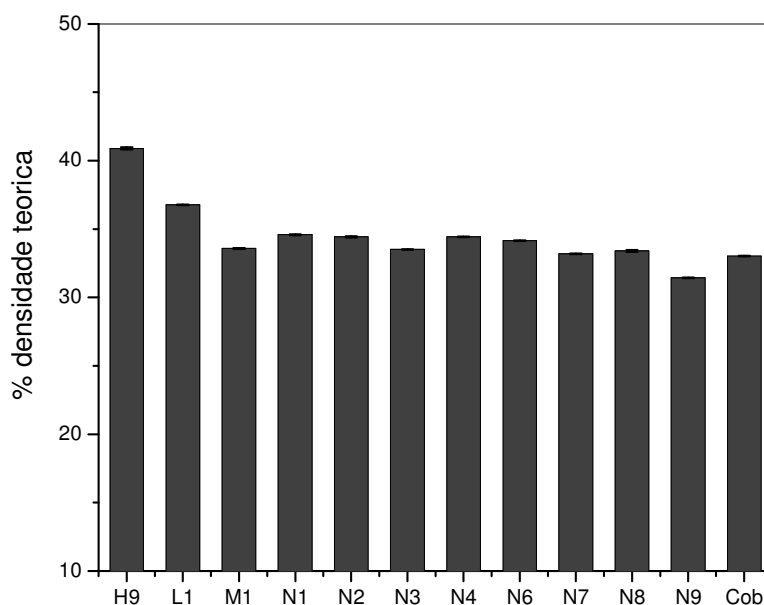


Figura 4.52 Densidade a verde das principais fitas de CDG-FCM obtidas.

4.3.3. Peças sinterizadas

4.3.3.1. Substratos de queima

Os mesmos substratos de queima ZircMag 40/60 com os quais foram obtidos bons resultados na queima de amostras de CDG-cs, foram utilizados para queima de amostras de CDG-FCM entre substratos.

4.3.3.2. Densidade

Amostras de CDG-FCM foram sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C por 2h seguindo programa de queima descrito em 3.12. A figura 4.53 apresenta os valores de densidade de amostras sinterizadas a 1600°C como porcentagem

da densidade teórica. Pode ser observado que os valores ficaram excepcionalmente acima de 90% para todas as composições com destaque para a composição N9 com valor acima de 99% da densidade teórica.

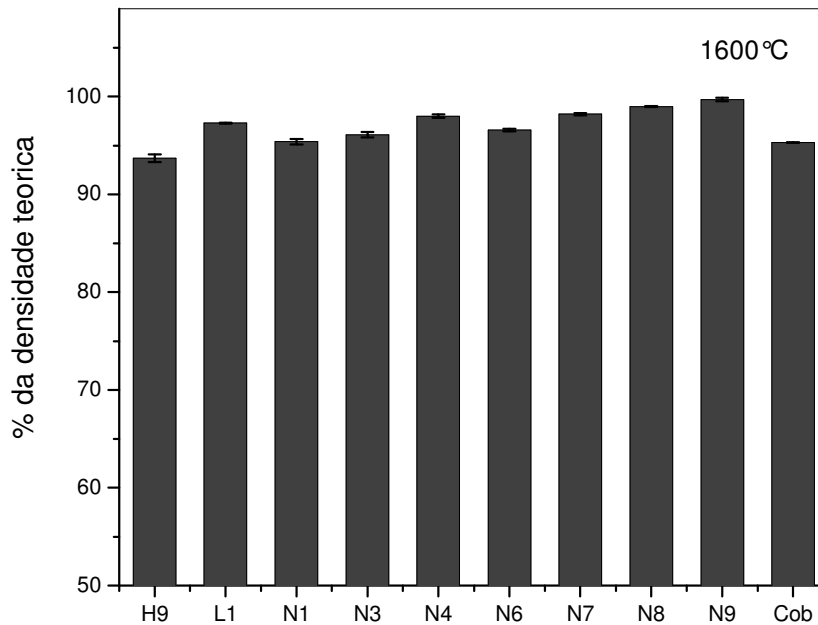


Figura 4.53 Densificação de composições CDG-FCM sinterizadas a 1600 °C.

Para sinterização a 1500 °C foram escolhidas as composições que levaram a amostras com melhor qualidade superficial quando sinterizadas a 1600 °C. A figura 4.54 mostra os valores de densidade de amostras sinterizadas a 1500 °C/2h. Notam-se valores bastante satisfatórios, acima de 90% da densidade teórica, mostrando que para essas composições não haveria a necessidade de queima a 1600 °C, uma vez que 1500 °C foi suficiente para bons valores de densificação. A composição Cob mostrou valores de densidade mais elevados a 1500 que a 1600 °C.

Assim como para ZEI-8 e CDG-cs, não foi observada relação direta entre densidade a verde e sinterizada, porém os valores de densificação indicam que o arranjo formado por partículas de pó e aditivos orgânicos foi suficiente para boa densificação do material.

Diante dos bons resultados de densificação encontrados para 1500 °C, amostras das composições N8, N9 e Cob foram sinterizadas a 1400 °C/2h. A

figura 4.55 mostra os valores de porcentagem da densidade teórica obtidos que revelam que a composição com cobalto (Cob) apresentou elevado grau de densificação a 1400 °C. Para N8 e N9, 1400 °C/2h não foi suficiente para promover a densificação.

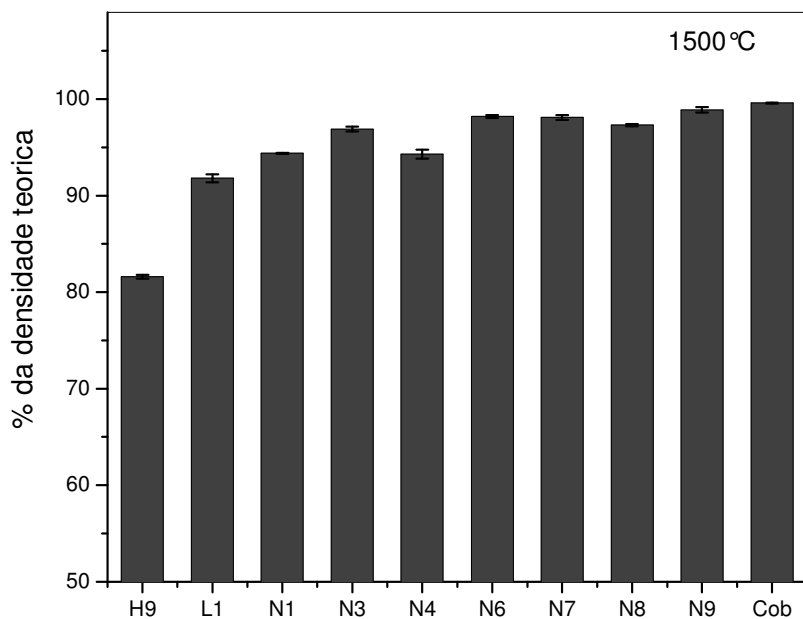


Figura 4.54 Densificação de composições CDG-FCM sinterizadas a 1500 °C.

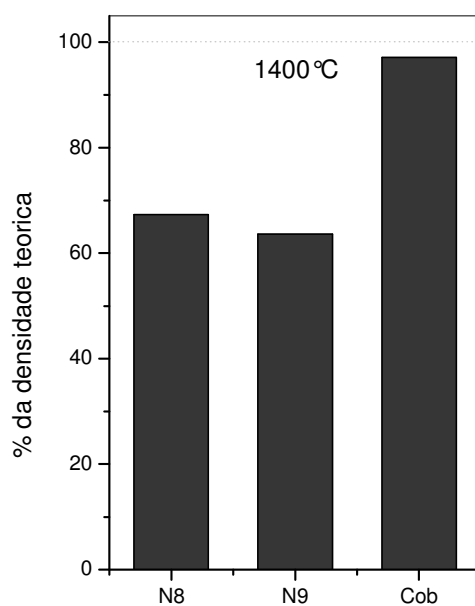


Figura 4.55 Densificação das composições N8, N9 e Cob sinterizadas a 1400 °C/2h.

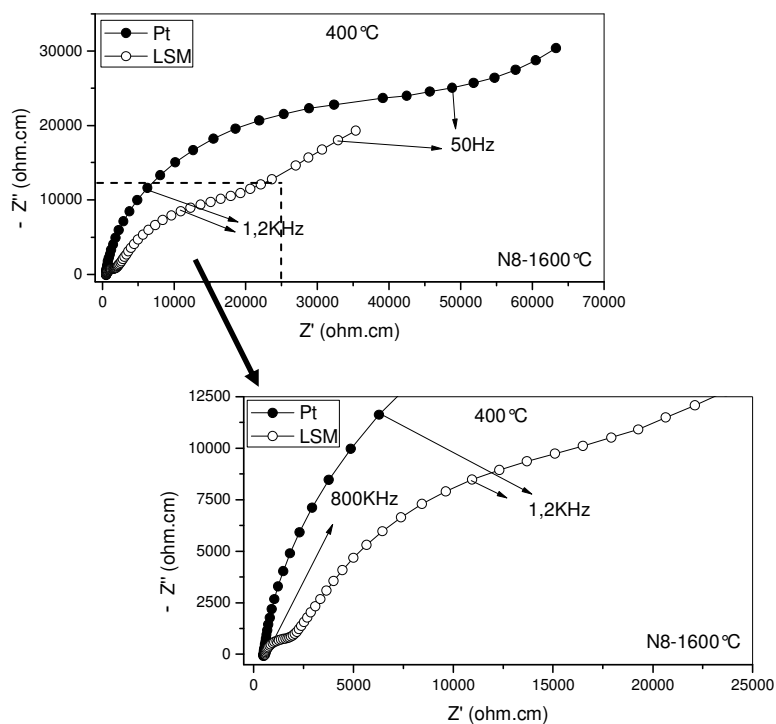


Figura 4.57 Espectros comparativos de CDG-FCM N8 sinterizada a 1600°C com eletrodo de platina e de LSM.

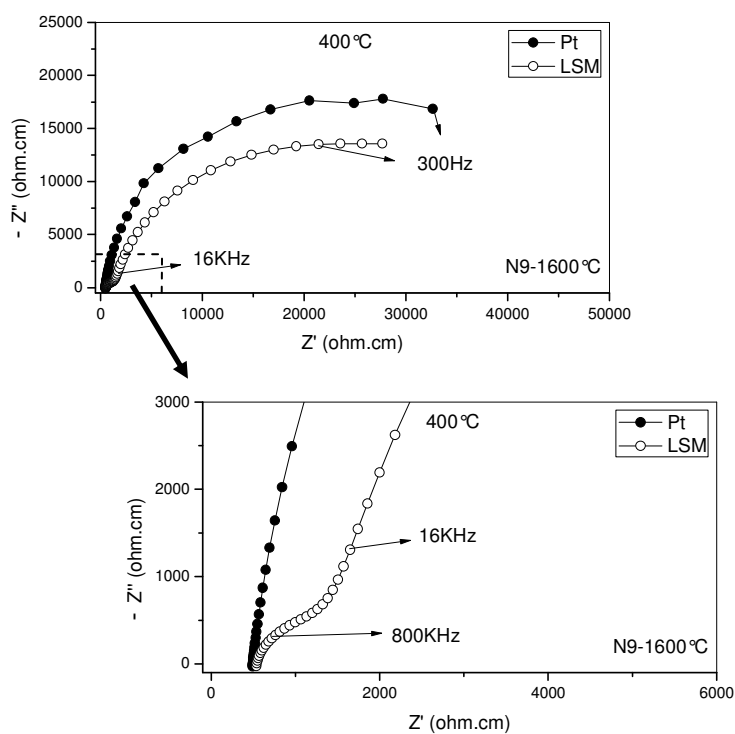


Figura 4.58 Espectros comparativos de CDG-FCM N9 sinterizada a 1600°C com eletrodo de platina e de LSM.

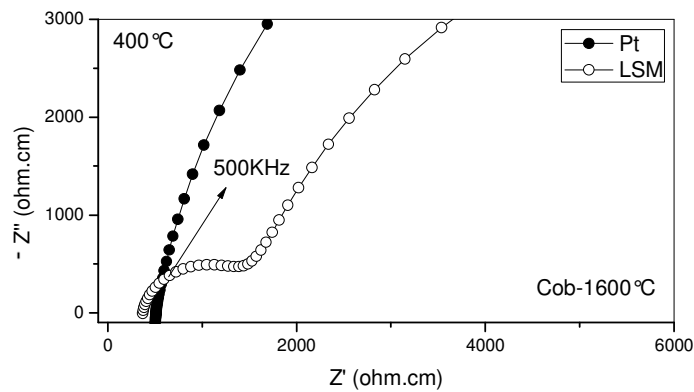


Figura 4.59 Espectro de CDG-FCM Cob sinterizada a 1600 °C com eletrodo de platina e de LSM.

A figura 4.60 compara os espectros obtidos a 300 °C das composições N6 e N9 sinterizadas a 1600 °C. Nota-se que quase não há diferença na condutividade elétrica do grão entre N6 e N9, mas N9 tem contorno de grão bem mais condutivo que N6.

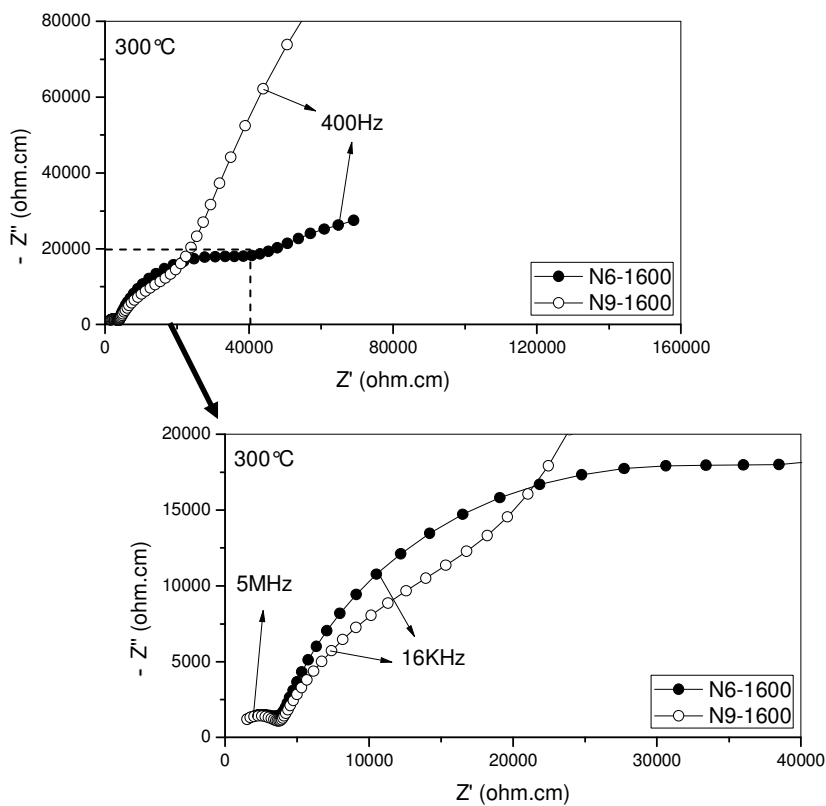


Figura 4.60 Espectro, obtidos com eletrodo de LSM, de amostras N6 e N9 sinterizadas a 1600 °C/2h.

Na figura 4.61 são apresentados espectros obtidos a 300°C das composições N6 e N9 sinterizadas a 1500°C. Nota-se que os espectros são muito semelhantes entre si e que o semicírculo referente ao contorno de grão não é nítido, tendo uma parte sobreposta à resposta do eletrodo. Por esse motivo, para N7 sinterizada a 1500 °C não foi possível determinar a contribuição do contorno de grão e, portanto a condutividade total não foi determinada.

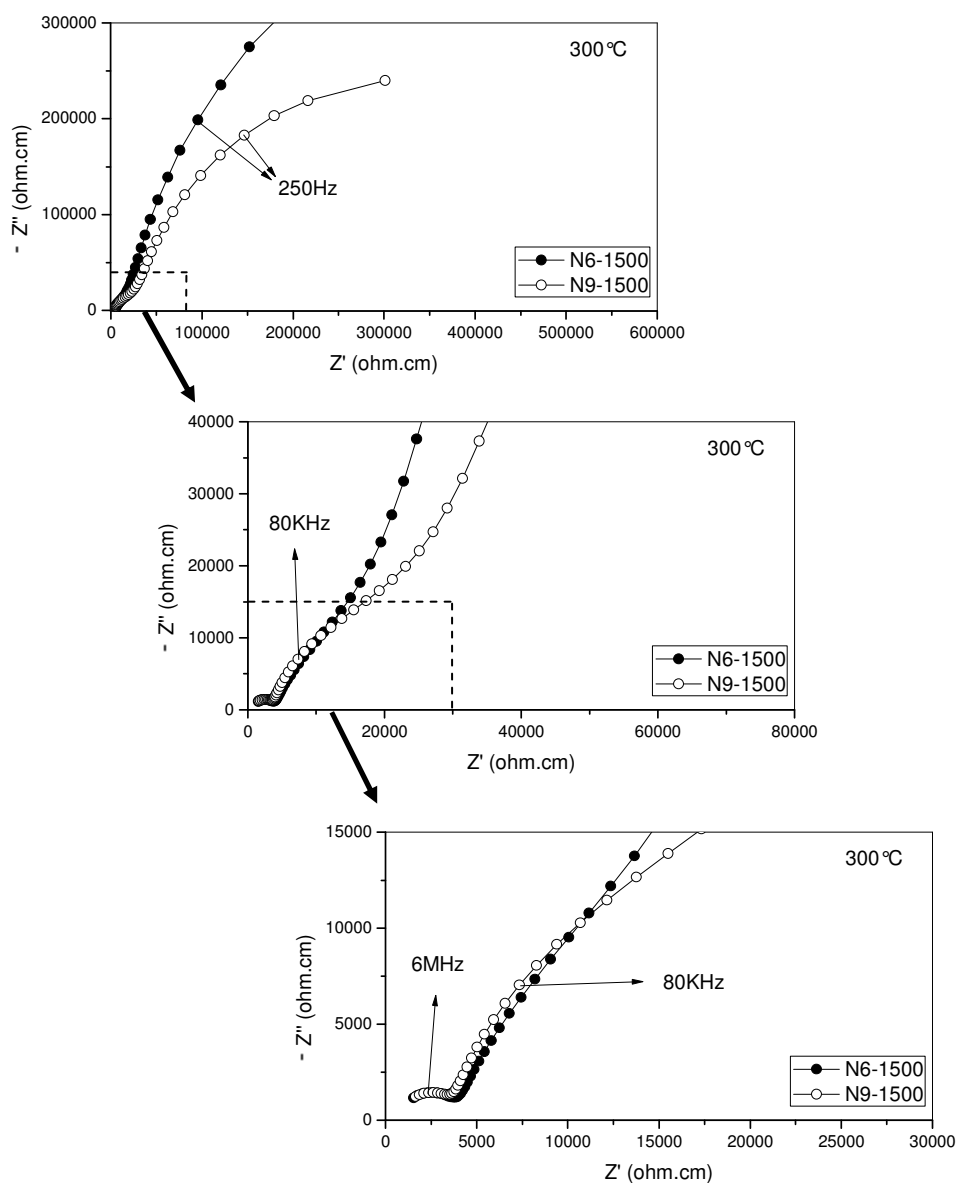


Figura 4.61 Espectro de amostras N6 e N9 sinterizadas a 1500°C/2h.

Dos dados obtidos por espectroscopia de impedância de CDG-FCM, foram feitos gráficos Arrhenius de condutividade elétrica. A figura 4.62 mostra gráficos da condutividade elétrica do grão e do contorno de grão de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1600°C. Os valores obtidos para condutividade devida ao grão são mais de 20 vezes maiores que os valores encontrados para ZEI-8, assim como constatado para amostras de CDG-cs. Os valores obtidos de condutividade do contorno de grão mostram que N9 apresenta o contorno mais condutivo entre amostras CDG-FCM, mas que esse é três vezes menos condutivo que o contorno da composição B5 de ZEI-8, como também visualizado para CDG-cs. A energia de ativação do grão de N9 é 0,96 eV e do contorno de grão é 1,04 eV.

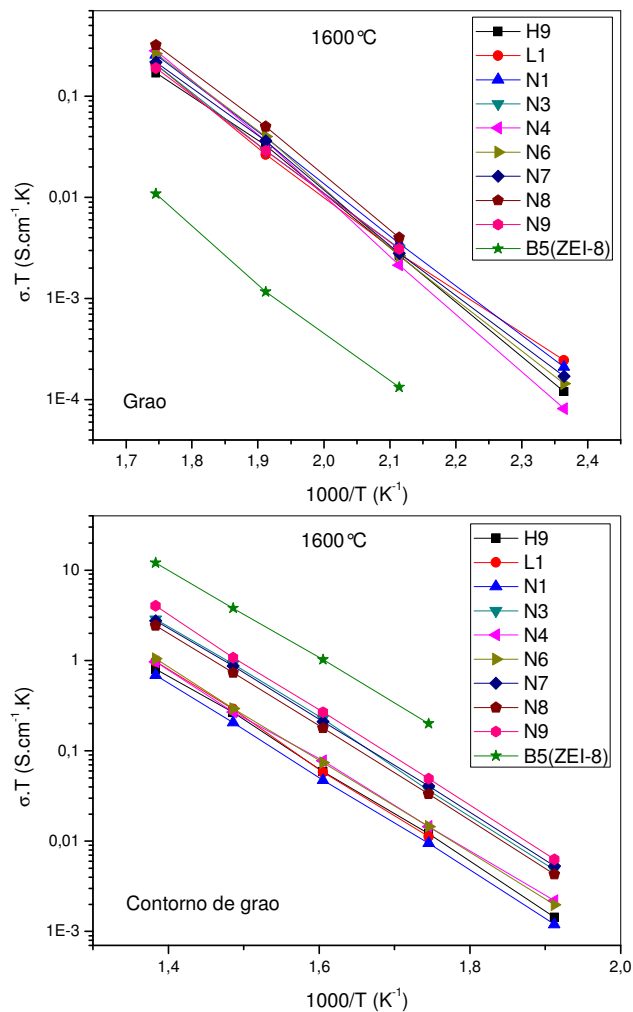


Figura 4.62 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1600°C/2h.

Ainda na figura 4.62, pode ser observado que as composições N3, N7, N8 e N9 apresentam contorno de grão mais condutivo que as demais. Essas composições têm em comum o teor de ligante e de plastificantes. Os bons valores de condutividade de contorno de grão apresentados indicam que o processo de dispersão em N3, N7, N8 e N9 foi bem sucedido.

Como pode ser observado na figura 4.63, o resultado de condutividade elétrica de contorno de grão tem reflexo direto sobre os valores de condutividade elétrica total das amostras CDG-FCM. Nota-se que a composição N9, com energia de ativação de 0,9 eV, é mais condutiva que amostra de ZEI-8 em todo o intervalo de temperaturas.

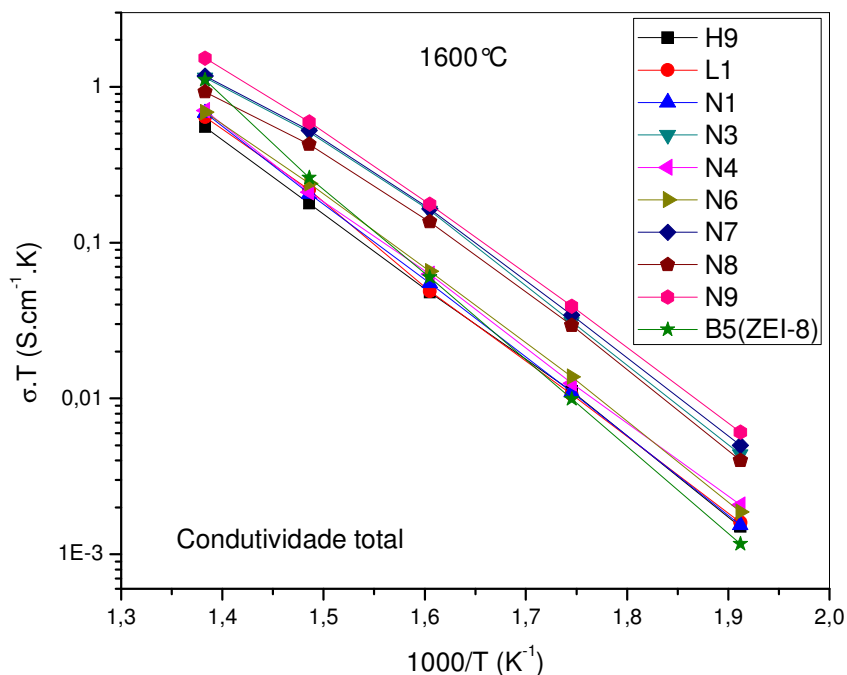


Figura 4.63 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1600°C/2h.

A condutividade elétrica de grão e contorno de grão de amostras sinterizadas a 1500 °C é apresentada na figura 4.64. Nota-se que a condutividade de grão de N6 é 40 vezes maior que a composição B9 de ZEI-8. No entanto, a condutividade de contorno de grão mostra um efeito até então não observado, todas as composições de CDG-FCM sinterizadas a 1500 °C

apresentaram contorno de grão mais condutivo que amostras de ZEI-8 sinterizadas na mesma temperatura.

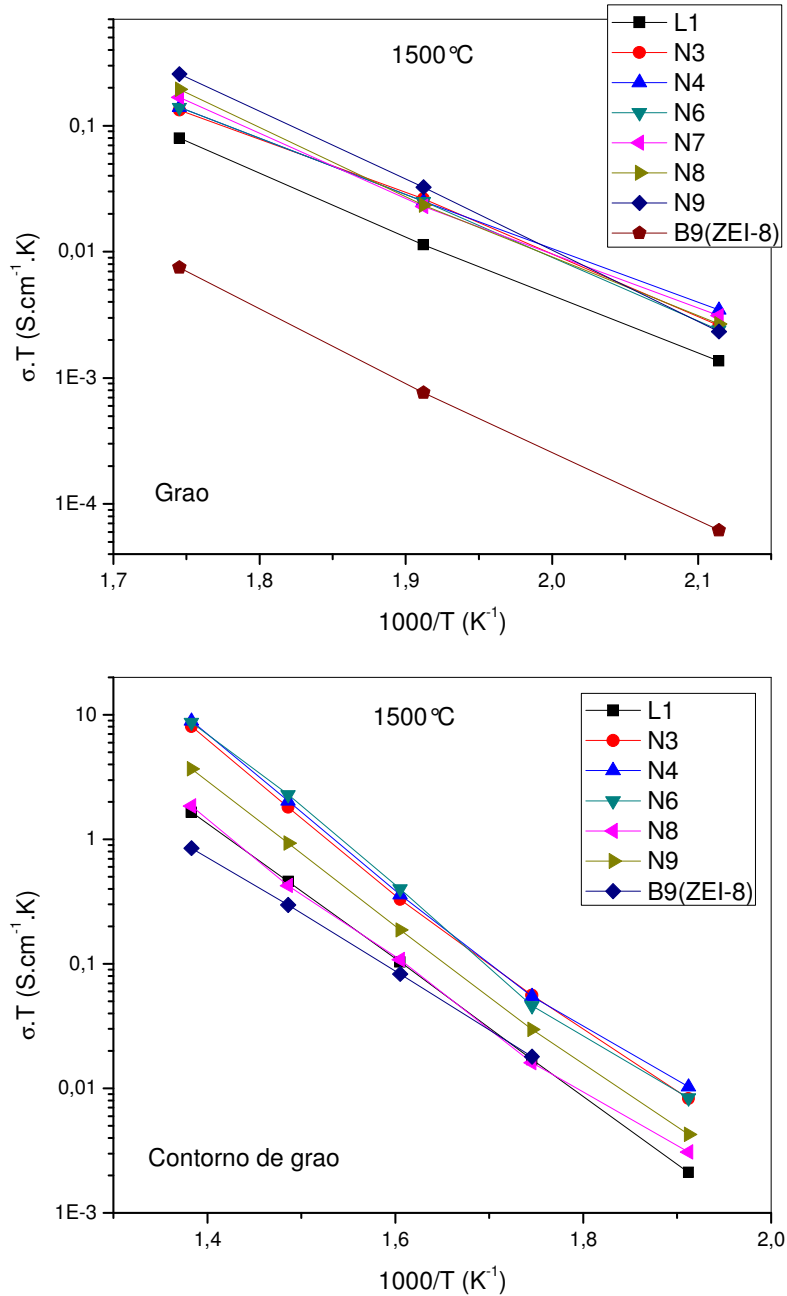


Figura 4.64 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1500°C/2h.

Como pode ser observado na figura 4.65, os valores de condutividade elétrica total das composições de CDG-FCM mostram que todas as composições são mais condutivas que a composição B9 de ZEI-8.

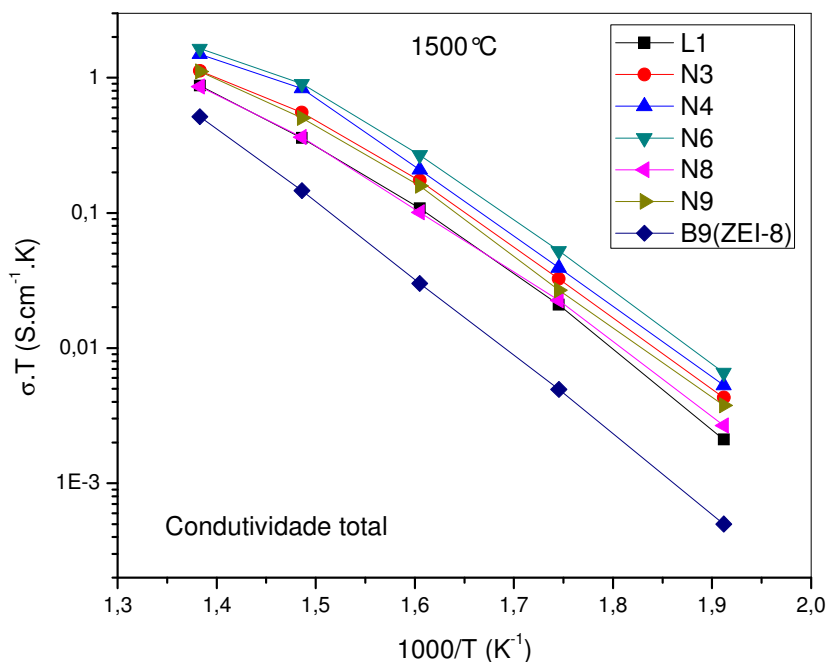


Figura 4.65 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM sinterizadas a 1500 °C/2h.

Amostras da composição Cob, CDG-FCM dopada com 2% mol de óxido de cobalto, sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C foram submetidas a ensaios de espectroscopia de impedância. A figura 4.66 mostra espectros obtidos a 250 °C para as três condições de sinterização. Nota-se que a sinterização a 1500 °C torna o contorno de grão de Cob muito menos resistivo que as demais e que a sinterização a 1600 °C torna o grão mais condutivo que as demais. Os espectros obtidos levaram aos dados, mostrados na figura 4.67, de condutividade elétrica de grão e contorno de grão para amostras sinterizadas 1400, 1500 e 1600 °C. Pode ser observado que a amostra sinterizada a 1600 °C apresenta maior condutividade de grão e que a amostra sinterizada a 1500 °C apresenta contorno de grão mais condutivo.

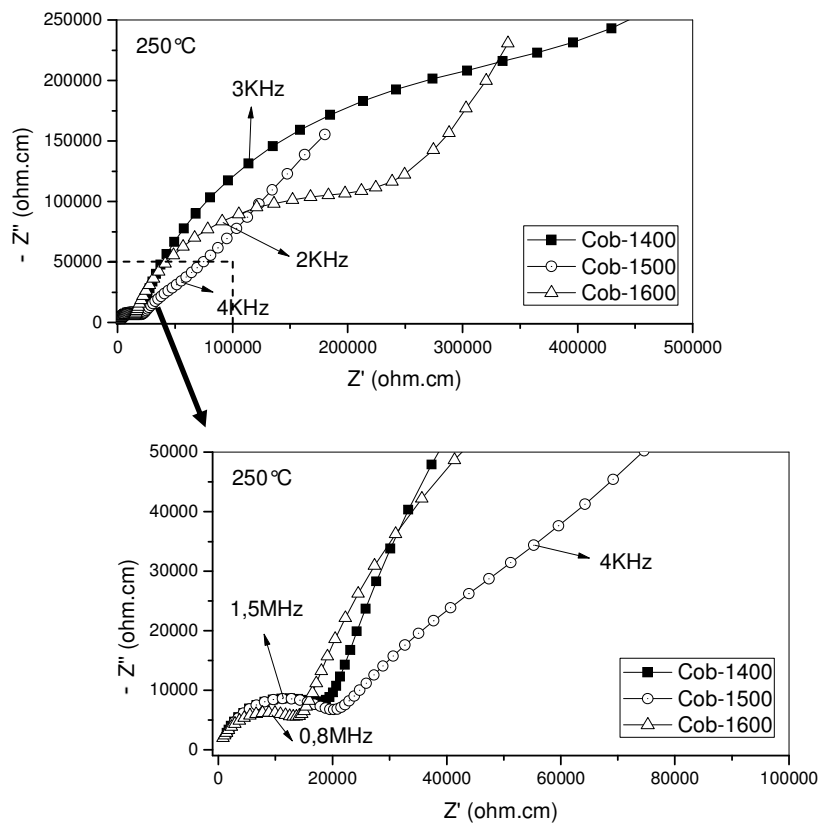


Figura 4.66 Espectros de amostras Cob sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C.

Na figura 4.68 é apresentado o comportamento da condutividade elétrica total das amostras de Cob e pode ser observado que a sinterização a 1500 °C levou a maiores valores, reflexo direto do contorno de grão mais condutivo para essa condição de sinterização.

A figura 4.69 mostra espectros de impedância obtidos a 250 °C das composições N8 e Cob sinterizadas a 1500 °C. Nota-se que a dopagem com cobalto torna o contorno de grão de N8 muito menos resistivo, porém praticamente não tem efeito algum sobre a resistência do grão de N8. A figura 4.70 mostra espectros obtidos a 250 °C de N8 e Cob sinterizadas a 1600 °C e nota-se que a dopagem com cobalto tornou o contorno de grão de N8 mais resistivo, mas não houve alteração na resistência do grão de N8.

Portanto, a dopagem com cobalto alterou a condutividade elétrica do contorno de grão de CDG-FCM sendo que a sinterização a 1500 °C trouxe

benefícios à condutividade e, a 1600 °C trouxe prejuízos. Esse resultado concorda com D. Pérez-Coll *et al.* [108] que mostrou que a dopagem com 2 %mol de óxido de cobalto em pó nanocristalino de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (Rhodia) altera apenas as propriedades elétricas do contorno de grão de CDG.

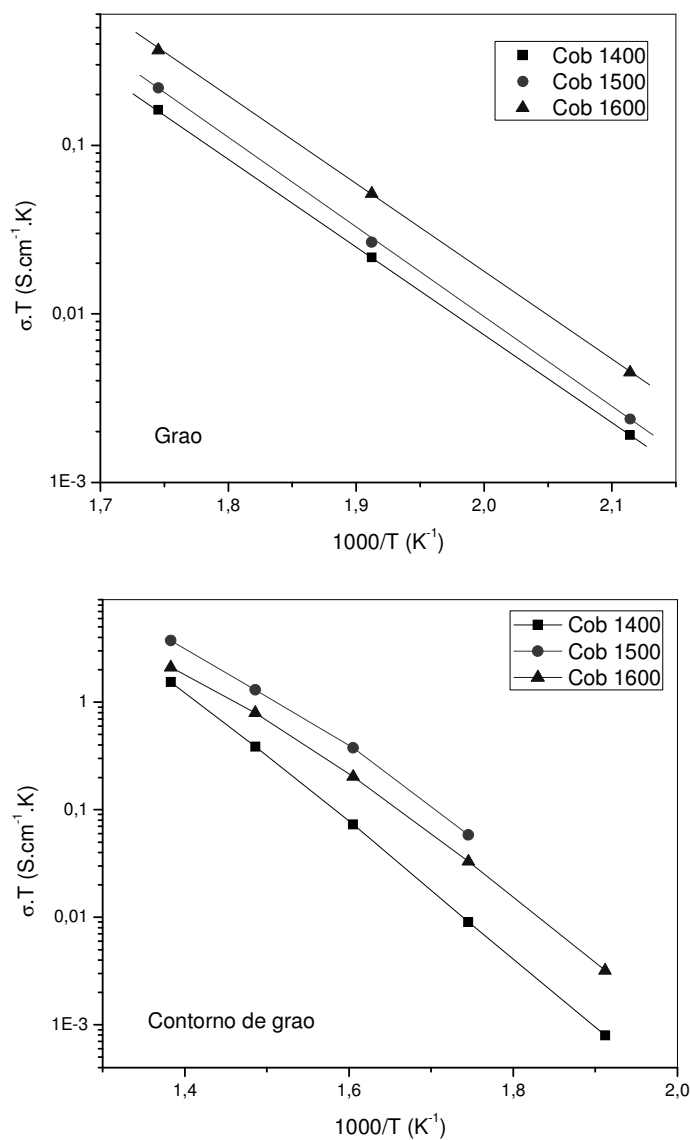


Figura 4.67 Condutividade elétrica do grão e contorno de grão de amostras CDG-FCM Cob.

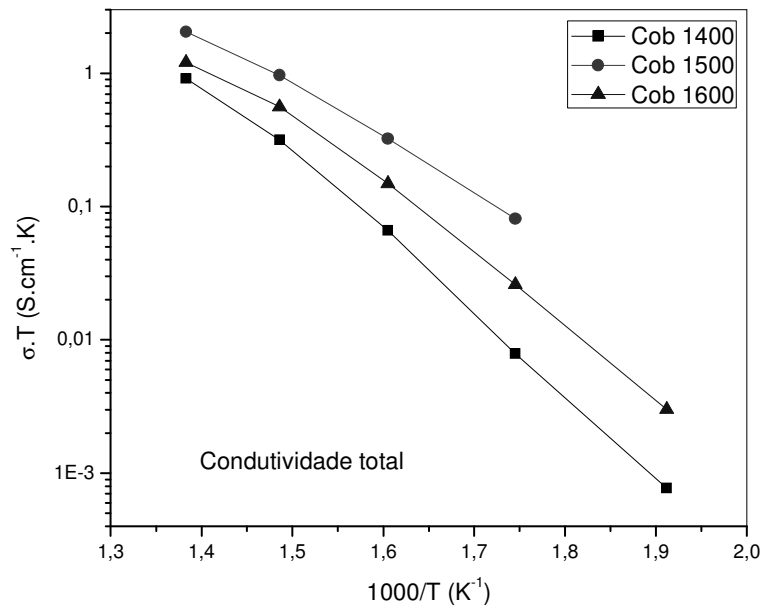


Figura 4.68 Condutividade elétrica total de amostras CDG-FCM Cob.

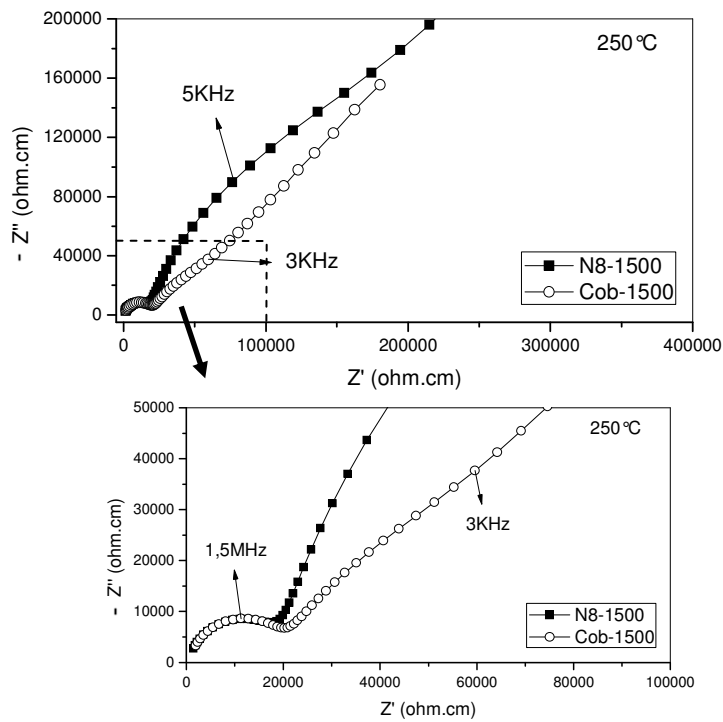


Figura 4.69 Espectros de N8 e Cob sinterizadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtidos a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

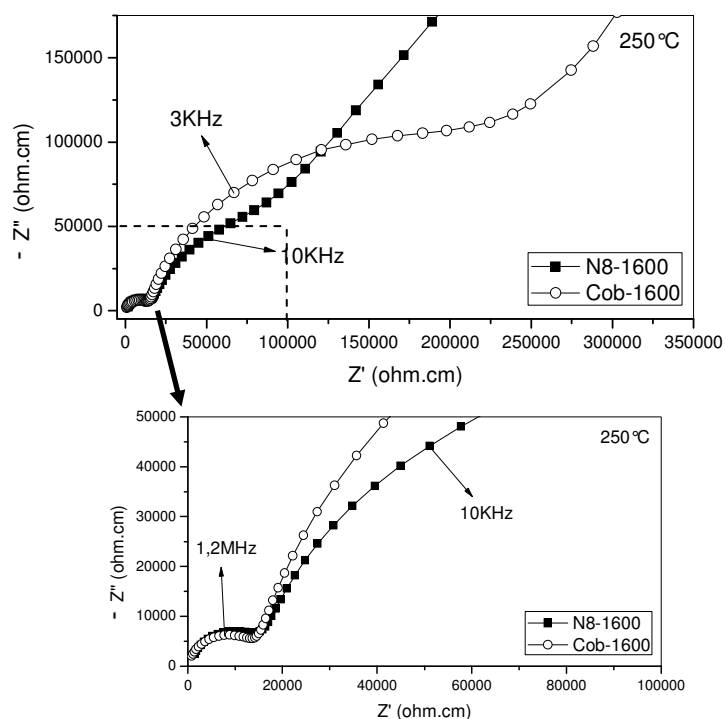


Figura 4.70 Espectros de N8 e Cob sinterizadas a 1600 °C obtidos a 250 °C.

Por meio da figura 4.71, é possível comparar os resultados da caracterização elétrica de amostras de zircônia e de céria é, que mostra a condutividade elétrica total de amostras CDG-cs (H11-1600), CDG-FCM (N6-1500, Cob-1500 e N9-1600) e de ZEI-8 (B5-1600), amostras que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica total para cada tipo de material. É observado que a composição Cob sinterizada a 1500 °C foi a que apresentou maiores valores de condutividade e que as todas composições de céria são mais condutivas que as de zircônia no intervalo de temperaturas analisado. Contudo, devido à menor energia de ativação das amostras CDG, essa predominância se mantém até 525 °C. A 350 °C, a condutividade de Cob sinterizada a 1500 °C é de $5,29 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, de N6 sinterizada a 1500 °C é de $4,33 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e de N9 sinterizada a 1600 °C é de $2,88 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

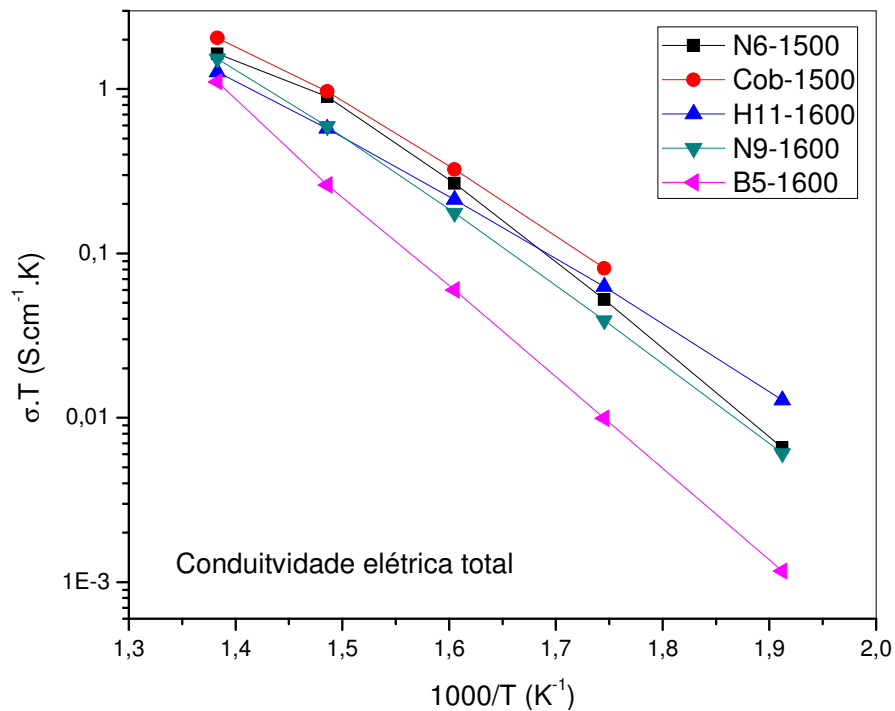


Figura 4.71 Conduividade elétrica total de amostras CDG-cs, CDG-FCM e ZEI-8.

4.3.3.4. Microestrutura

A figura 4.72 mostra uma micrografia da superfície de uma amostra de N8 sinterizada a 1600 °C sem qualquer tipo de tratamento térmico ou químico. É observada microestrutura densa com grãos muito bem definidos. Outra informação importante é o acúmulo de segunda fase em pontos triplos o que indica a existência de aditivos que atuam capturando impurezas do contorno de grão formando uma fase que se concentre em regiões isoladas. A essa captura da sílica dá-se o nome de *efeito sequestrante* [109,110]. Melhorias na condutividade elétrica utilizando alumina como sequestrante de sílica também foram detectadas por G. S. Godoi em eletrólitos a base de céria [111].

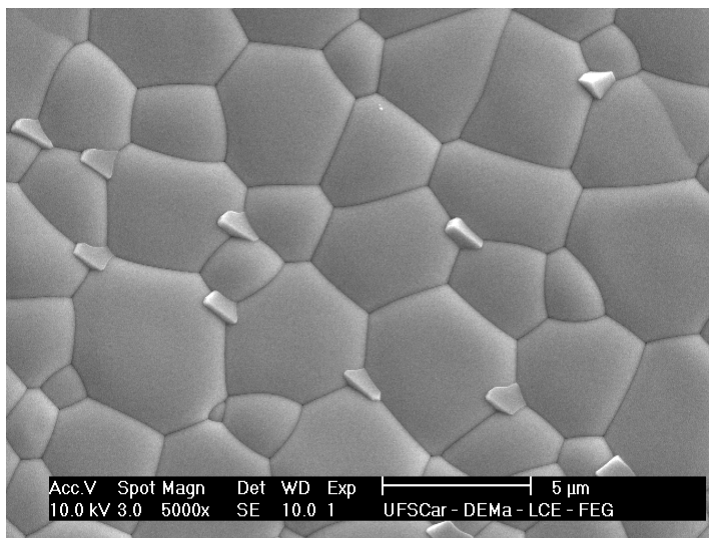


Figura 4.72 Microestrutura da superfície de amostra CDG-FCM N8 sinterizada a 1600 °C.

A composição N6 foi preparada com o mesmo pó que em N8 e foi a que apresentou melhor condutividade quando sinterizada a 1500 °C. A figura 4.73 apresenta micrografias de amostras de N6 sinterizada a 1500 e 1600 °C, polidas e submetidas a ataque termoquímico, nota-se microestrutura densa para as duas temperaturas e que a sinterização a 1600 °C levou a grãos maiores, com aproximadamente 4 µm.

A microestrutura da superfície de CDG-FCM N9 sinterizada a 1600 °C e sem preparo após a sinterização é mostrada na figura 4.74. É observada uma microestrutura bastante limpa e densa. Poros muito pequenos são observados em pontos triplos. Na figura 4.75 são mostradas micrografias de amostras N9 sinterizadas a 1500 e 1600 °C, polidas e submetidas a ataque termoquímico. Nota-se que microestruturas densas são observadas para as duas temperaturas.

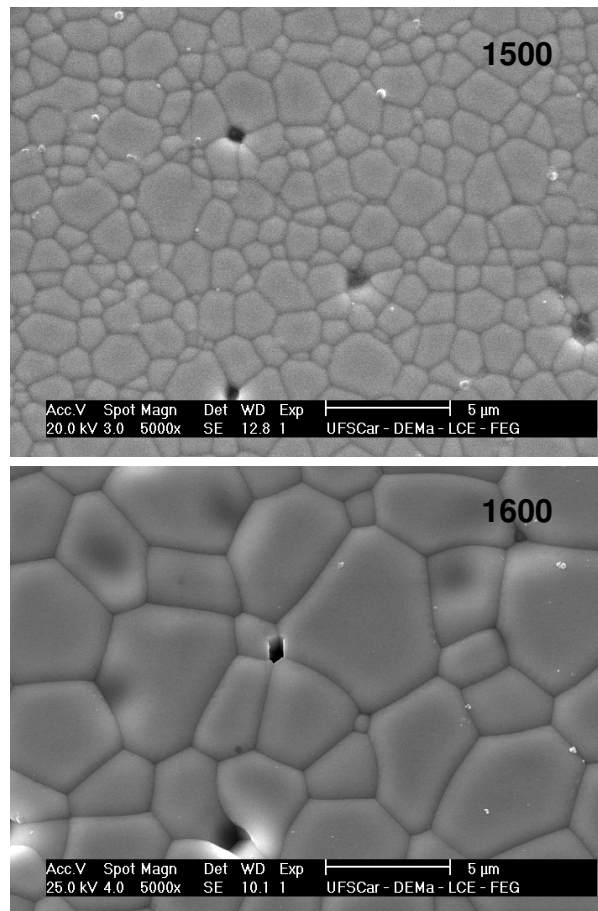


Figura 4.73 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM N6 sinterizada a 1500 e 1600 °C.

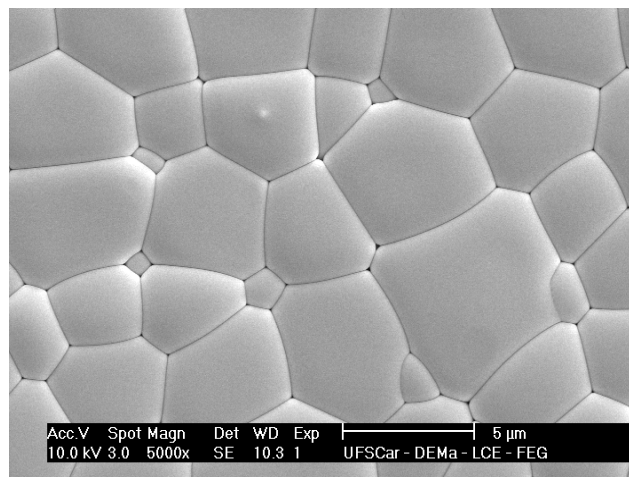


Figura 4.74 Microestrutura da superfície de amostra CDG-FCM N9 após sinterização a 1600 °C e sem preparo adicional.

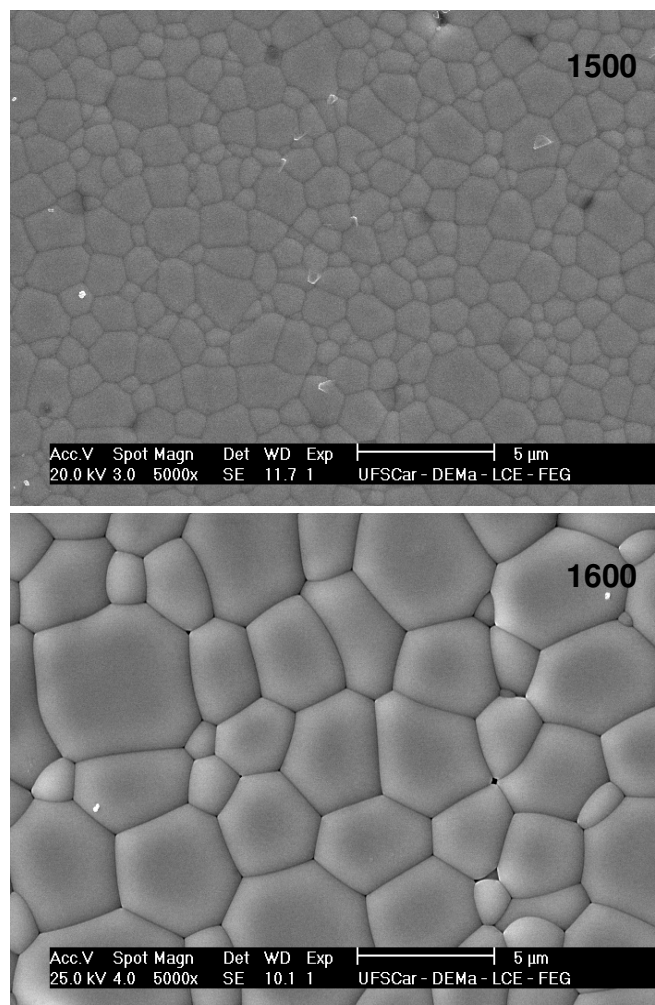


Figura 4.75 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM N9 sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Na figura 4.76 são mostradas micrografias de amostras de Cob sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C, polidas e submetidas a ataque termoquímico. A amostra sinterizada a 1400 °C apresenta microestrutura com excessiva porosidade. A amostra sinterizada a 1500 °C apresenta microestrutura bastante interessante, em que pode ser observado o efeito do ataque químico removendo a fase vítrea exudada no ataque térmico. No entanto, há presença de segunda fase ao longo do contorno de grão na forma de pequenos pacotes, que não foi removida com o ataque químico. Para essa condição de sinterização, é importante lembrar que foram obtidos os valores mais elevados de condutividade elétrica de todo o trabalho. Quando sinterizada a 1600 °C, a composição Cob apresentou microestrutura bastante densa, e a segunda fase que a 1500 °C ocorria no contorno de grão na forma de

pequenos pacotes, a 1600 °C provavelmente esteja distribuída uniformemente por todo o contorno de grão o que explicaria a pior condutividade dessa amostra em relação à sinterizada a 1500 °C. Nessa situação é indicada a utilização da microscopia eletrônica de transmissão.

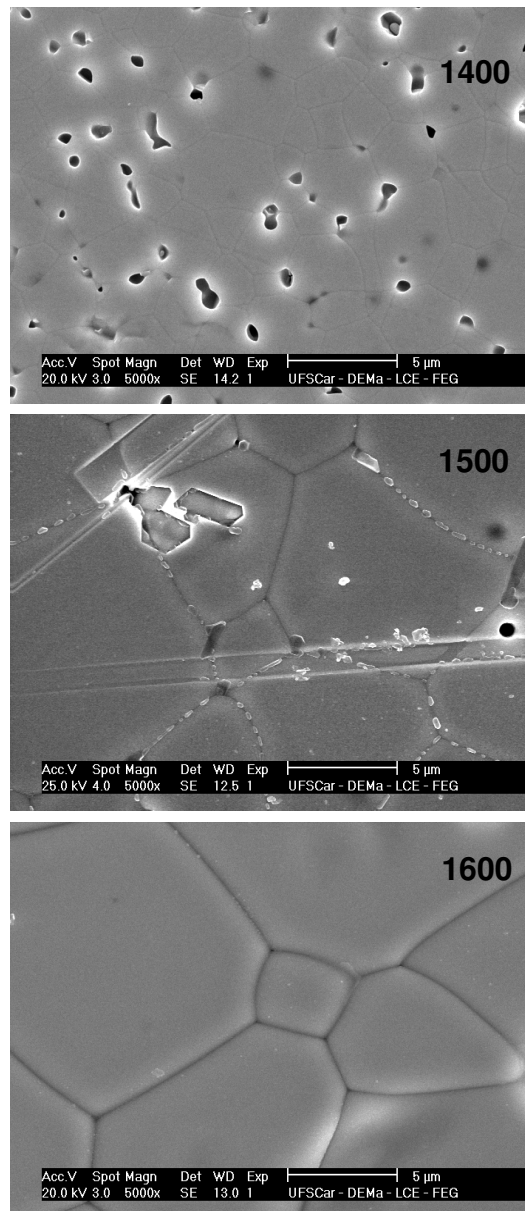


Figura 4.76 Micrografias de amostras polidas e atacadas de CDG-FCM Cob sinterizadas a 1400, 1500 e 1600 °C.

4.3.4. Conclusões parciais (CDG-FCM)

As formulações utilizadas para produção de fitas CDG-FCM permitiram a obtenção de amostras com densidade acima de 90 % da densidade teórica

quando sinterizadas a 1500 e 1600 °C/2 h. A dopagem do pó CDG-FCM com óxido de cobalto permitiu que amostras sinterizadas a 1400 °C/2 h apresentassem densificação acima de 95% o que não foi obtido sem essa dopagem.

As amostras mais condutivas de CDG-FCM apresentaram condutividade elétrica equivalente à composição H11 de CDG-cs. Porém, por meio da dopagem com óxido de cobalto foram alcançados os valores mais elevados de condutividade elétrica registrados nesse trabalho sem alteração no mecanismo de condução elétrica.

4.4. Bicamadas céria-zircônia

4.4.1. Bicamadas obtidas por prensagem de pó

Inicialmente, foi investigado utilizando prensagem uniaxial, se camadas de CDG e ZEI-8 se manteriam aderidas após sinterização. Nesse experimento foram utilizados os mesmos pós da colagem de fitas e carga de 2 ton.

Da queima de amostras individuais de CDG-cs e ZEI-8, obtidas por prensagem de pós, sinterizadas a 1600 °C por 2 h, sabia-se da considerável diferença na retração de queima entre CDG-cs e ZEI-8, como pode ser visto na tabela 4.13. Observa-se que a diferença na retração de queima entre CDG-cs e ZEI-8 pode chegar a 6%. Além disso, nota-se a maior retração de queima em amostras CDG-cs feitas com pó de menor tamanho médio de partículas (0,38 µm) como esperado em função da maior área superficial do pó.

Tabela 4.13 Retração linear de queima de amostras de céria e de zircônia obtidas por prensagem de pós.

| Amostra | Retração linear (%) |
|------------------|----------------------------|
| CDG-cs (0,56 µm) | 15,5 |
| CDG-cs (0,38 µm) | 14 |
| ZEI-8 | 20 |

Na figura 4.77, são mostrados corpos bicamadas CDG-cs/ZEI-8 sinterizados a 1600 °C/2h feitos por prensagem de pós. Observa-se que, apesar da nítida diferença de retração de queima entre CDG-cs (camada mais

escura) e ZEI-8, as camadas se mantiveram unidas após a queima, tanto em amostras de pó CDG-cs com tamanho médio de partículas de $0,56 \mu\text{m}$, como naquelas de pó CDG-cs de $0,38 \mu\text{m}$. Porém, apesar das camadas não terem se soltado, o grande número de trincas originados na interface entre os materiais, observado na figura 4.77, inviabilizou a realização de medidas elétricas devido ao inevitável comprometimento da condução elétrica nessas regiões. Contudo esse experimento mostrou que a aderência das duas camadas ocorreu, o que estimulou a obtenção de eletrólitos bicamadas por colagem de fita.

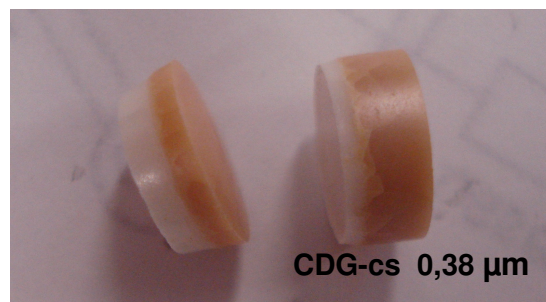
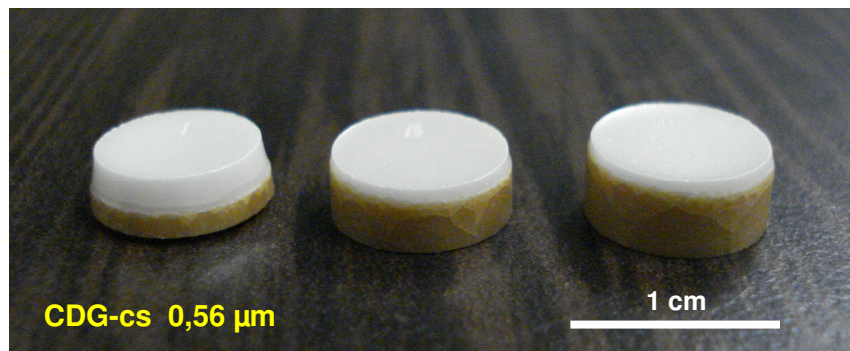


Figura 4.77 Amostras bicamada CDG/ZEI-8 obtidas por prensagem de pós e sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Camada mais clara: ZEI-8; camada mais escura: CDG-cs.

4.4.2. Bicamadas obtidas por laminação de fitas

Uma longa trajetória foi percorrida até a obtenção de corpos bicamadas CDG/ZEI-8 queimados e inteiros feitos de fitas prensadas. Essa trajetória ocorreu conjuntamente aos testes de queima de amostras CDG-cs. À medida

que progressos ocorriam na queima de amostras de CDG-cs, bicamadas CDG-cs/ZEI-8 foram sendo preparadas. O procedimento de preparo de corpos bicamadas CDG/ZEI-8 por laminação de fitas está descrito na seção 3.10.

Entre os principais obstáculos a serem superados destacou-se estabelecer as composições das fitas envolvidas, o corte das peças, o melhor aparato de prensagem, uso ou não de aquecimento na prensagem, as faces a serem unidas, taxas de aquecimento de queima e cargas de queima sobre as amostras para evitar empenamento.

Inicialmente, chamou muito atenção a grande diferença no comportamento de queima entre CDG e ZEI-8 com relação à concentração de PVB. Amostras densas de ZEI-8 foram obtidas somente de queimas a partir de fitas com concentrações de PVB entre 20 e 26%. Como observado por T. Dias *et al.* [112], fitas de ZEI-8 com 26% de PVB levaram a microestrutura mais densa e portanto essa composição foi recomendada. No entanto, fitas de CDG-cs com mais de 15% de PVB não suportaram o processo de queima. Portanto, nota-se que deveriam ser unidas por laminação, camadas que, além de serem de materiais distintos, apresentavam concentrações de componentes orgânicos bastante diferentes.

Para qualquer que seja o material de uma fita colada, é evidente, após a secagem, a diferença entre a superfície em contato com a esteira coletora e a superfície que ficou exposta ao ar. Essa diferença é uma consequência da diferença nas taxas de secagem entre as duas superfícies e ao possível gradiente de concentração de componentes orgânicos. Como citado por J.-H. Jean *et al.* [113] a dificuldade de laminação entre topo (superfície exposta ao ar) com topo de fitas é devido à maior densidade de empacotamento dessa região, porém com menor teor de orgânicos que a base. O perfil desigual entre as superfícies das fitas foi considerado para a junção de camadas por prensagem. Denominando de α a superfície exposta ao ar e de β a superfície da base da fita, para unir superfícies de CDG e de ZEI-8 foram testadas as combinações α - α (α de CDG-cs com α de ZEI-8), β - β , α - β e β - α sendo encontrados melhores resultados da combinação α de ZEI-8 com β de CDG (α - β) que por isso se tornou padrão.

Testes preliminares feitos com as composições CDG G1 e ZEI-8 A7 sinterizadas a 1600 °C mostraram que apesar das amostras estarem quebradas ao final da queima, as camadas se mantinham muito bem aderidas.

Adotando como procedimento básico o aquecimento do molde de prensagem em torno de 70 °C e as mesmas taxas de aquecimento de queima utilizadas para CDG foram preparadas composições de amostras bicamadas sendo que as principais estão descritas na tabela 4.14 que mostra as composições e as espessuras a verde das camadas individuais.

Tabela 4.14 Bicamadas CDG-cs/ZEI-8 obtidas por laminação.

| Camada de CDG-cs e espessuras | Camada de ZEI-8 e espessuras |
|-------------------------------|------------------------------|
| J1 (400 µm) | A7 (150 µm) |
| G1 (700 µm) | A7 (150 µm) |
| G1 | A3 (500 µm) |
| G1 | C1 (280 µm) |
| H1 (500 µm) | A7 (150 µm) |
| H1 | A7 (80 µm) |
| H1 | A7 (35 µm) |
| H4 (300 µm) | A7 (35 µm) |
| H4 | A7 (80 µm) |
| H5 (300 µm) | A3 (500 µm) |
| H5 | A7 (35 µm) |
| H5 | A7 (80 µm) |
| H5 | A7 (150 µm) |
| H5 | C1 (280 µm) |

Uma importante constatação foi feita de amostras bicamadas G1/A3. Devido à maior retração de queima de ZEI-8, a espessura dessa camada é um fator limitante para que amostras bicamadas sejam obtidas. A figura 4.78 mostra os dois lados de uma amostra G1/A3 em que a camada de ZEI-8 (A3)

tinha 500 μm quando verde e a de CDG (G1) tinha 700 μm . Apesar das camadas terem se mantido juntas após a queima, é visível a existência de trincas na camada de CDG. No entanto, quando a camada de ZEI-8 foi de uma fita com 150 μm de espessura, não houve a incidência de trincas em CDG. Portanto, a espessura da camada de ZEI-8 deve ser suficientemente menor que a de CDG minimizando, dessa forma, os efeitos da diferença na retração linear de queima entre as camadas.

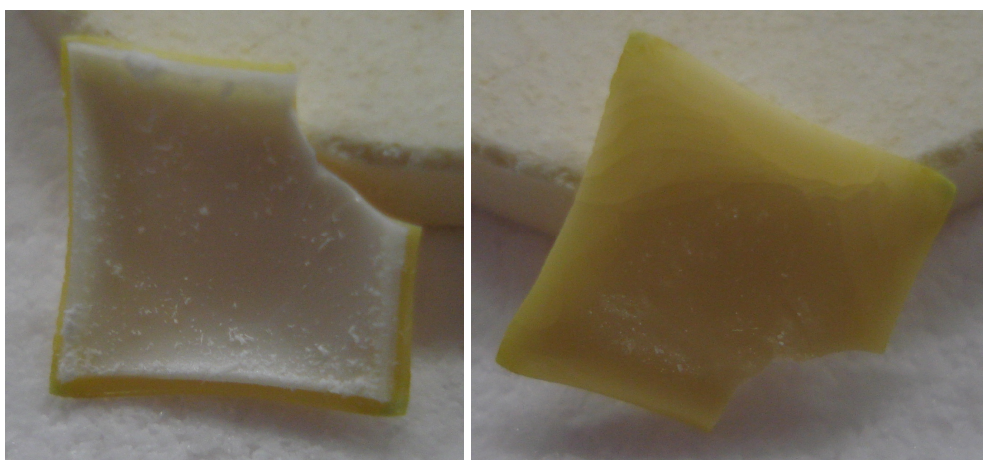


Figura 4.78 Bicamada G1/A3, maior retração de ZEI-8 induz o surgimento de trincas em CDG.

Amostras bicamadas em que houve maior compatibilização do teor de ligante entre as camadas, CDG H5 com 10% de PVB e ZEI-8 C1 com 15% não levaram a bons resultados, sendo que, de fato, amostras inteiras foram obtidas da junção de CDG com 10% de PVB e de ZEI-8 com 26%, apesar da considerável diferença de concentração de ligante entre as camadas.

A figura 4.79 mostra corpos bicamada H4/A7 (80 μm) e H1/A7 (80 μm) sinterizados sobre bases ZircMag e representa a dificuldade em se determinar acertadamente a carga de queima posta sobre as amostras para evitar empenamento. Quando a carga foi insuficiente, as amostras ficaram empenadas, porém quando a carga de queima foi elevada, as amostras quebraram ou colaram na base de queima.

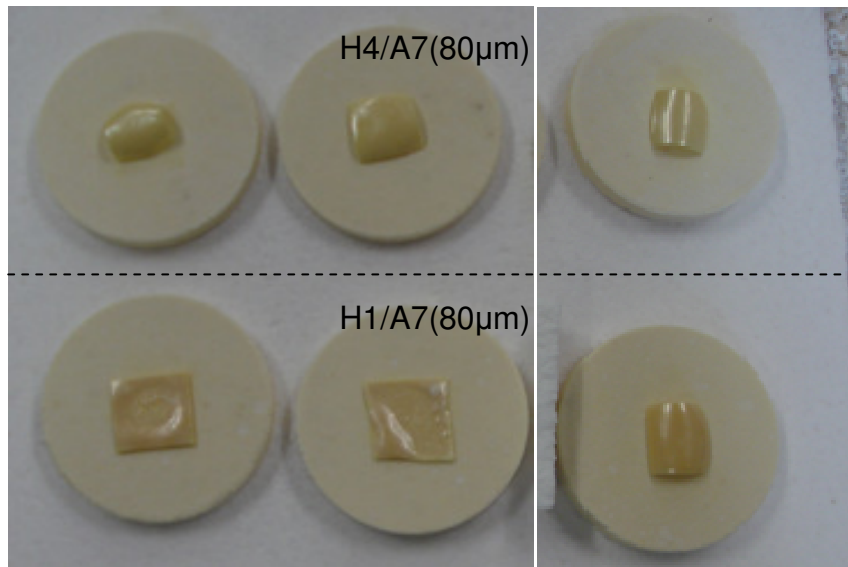


Figura 4.79 Amostras bicamadas queimadas com cargas de queima incorretas.

A figura 4.80 mostra exemplos de corpos bicamada quadrados H5/A7(150 µm) sinterizados a 1600 °C/2h em que tensões geradas durante a queima, devido à diferença de retração entre as camadas, concentraram-se nos cantos das amostras levando a fratura nessas regiões.

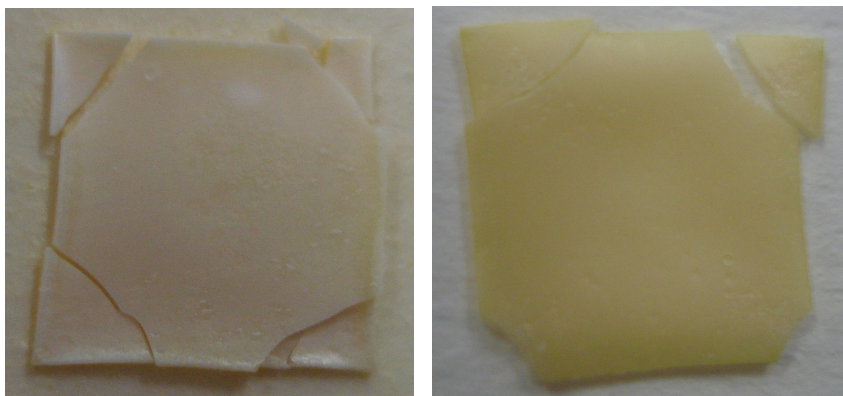


Figura 4.80 Amostras bicamada composta por CDG H5 e ZEI-8 A7(150 µm) com cantos quebrados devido acúmulo de tensão.

A condição que levou a bons resultados de corpos bicamada céria/zircônia sinterizados foi a partir da laminação de CDG H1 com ZEI-8 A7 (35 e 80 µm). A figura 4.81 é bastante ilustrativa, pois mostra os substratos de

queima de alumina e de ZircMag e amostras bicamadas obtidas após queima a 1600 °C/2h.

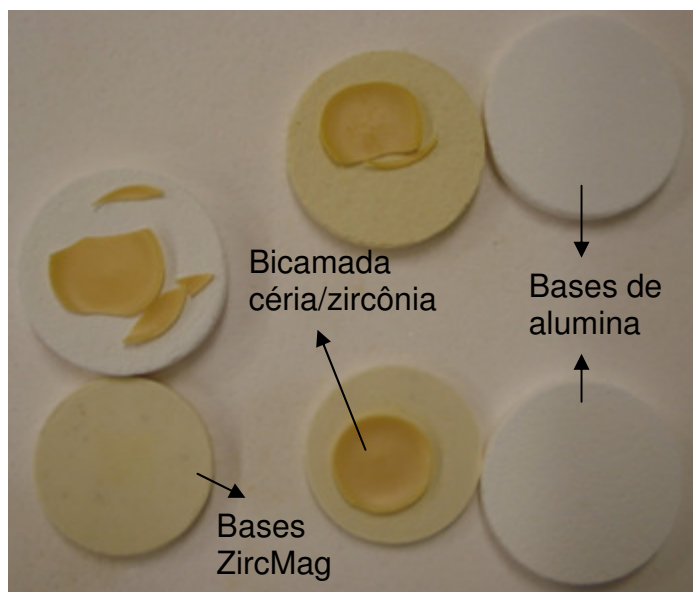


Figura 4.81 Exemplos de bicamadas H1/A7 (80µm) sinterizadas a 1600°C/2h.

A partir do momento que foram obtidas amostras bicamadas inteiras, foram preparados corpos multicamadas por laminação utilizando as composições H1 de CDG-cs e A7 de ZEI-8 com espessuras de 35 e 80 µm. A estrutura de camadas dos corpos obtidos está descrita na tabela 4.15 e deve ser interpretada da seguinte maneira, a mostra Bic.P3, por exemplo, é composta de duas camadas de CDG e duas de ZEI-8.

O objetivo em se empilhar camadas de CDG e de ZEI-8 é poder controlar a espessura de eletrólitos bicamadas CDG/ZEI-8 podendo em estudos futuros estabelecer a conexão entre espessura do eletrólito bicamada e o desempenho da pilha PaCOS.

Tabela 4.15 Estrutura de camadas de amostras multicamadas céria/zircônia.

| Amostra bicamada | Camadas de CDG | Camadas de ZEI-8 |
|------------------|----------------|-----------------------------|
| Bic.P1 | 1 de H1 | 1 de A7 (35 μm) |
| Bic.P2 | 1 de H1 | 2 de A7 (35 μm) |
| Bic.P3 | 2 de H1 | 2 de A7 (35 μm) |
| Bic.P4 | 1 de H1 | 1 de A7 (80 μm) |

4.4.2.1. Microestrutura

As amostras multicamadas obtidas foram sinterizadas a 1600 °C/2h, tiveram as superfícies de fratura polidas e foram submetidas a ataque termoquímico. A figura 4.82 mostra micrografia da amostra Bic.P1 com camada de ZEI-8 de apenas 17 μm . Nota-se em detalhe a interface entre CDG e ZEI-8 e estranhas estruturas na camada de CDG que não foram removidas com o ataque ácido. O resultado mais relevante está na boa adesão entre CDG e ZEI-8.

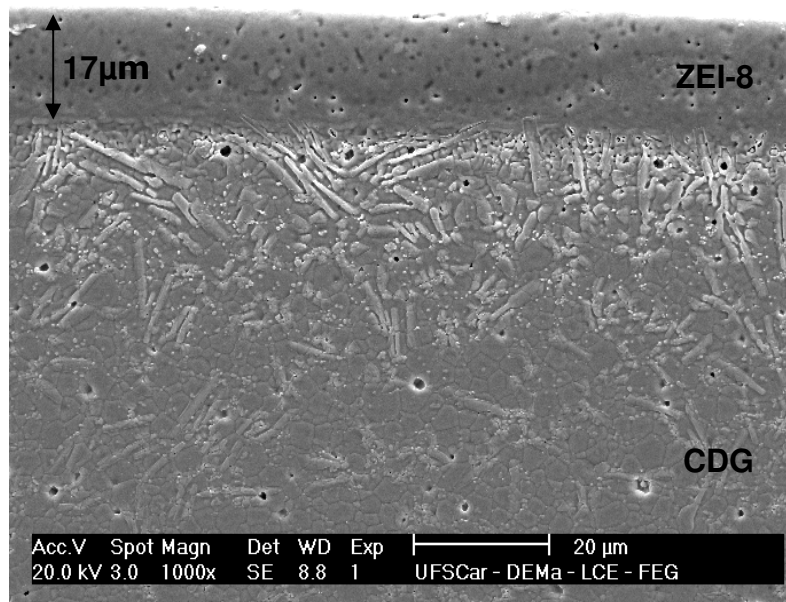


Figura 4.82 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P1.

A figura 4.83 mostra micrografias da interface CDG/ZEI-8 da amostra Bic.P2. Pode ser observado que não há interface entre as duas camadas de ZEI-8 utilizadas e que também houve excelente adesão entre as camadas de CDG e ZEI-8. Nessa mesma figura a foto em modo BSE mostra que a extensão do gradiente de cor entre as camadas está limitada à interface não indicando difusão acentuada de íons entre CDG e ZEI-8. Outra informação da figura 4.83 é que a diferença de retração de queima e do coeficiente de expansão térmica entre CDG e ZEI-8 leva ao empenamento da amostra, fato também constatado para as demais composições laminadas. Esse empenamento ocorre apenas nas bordas da amostra.

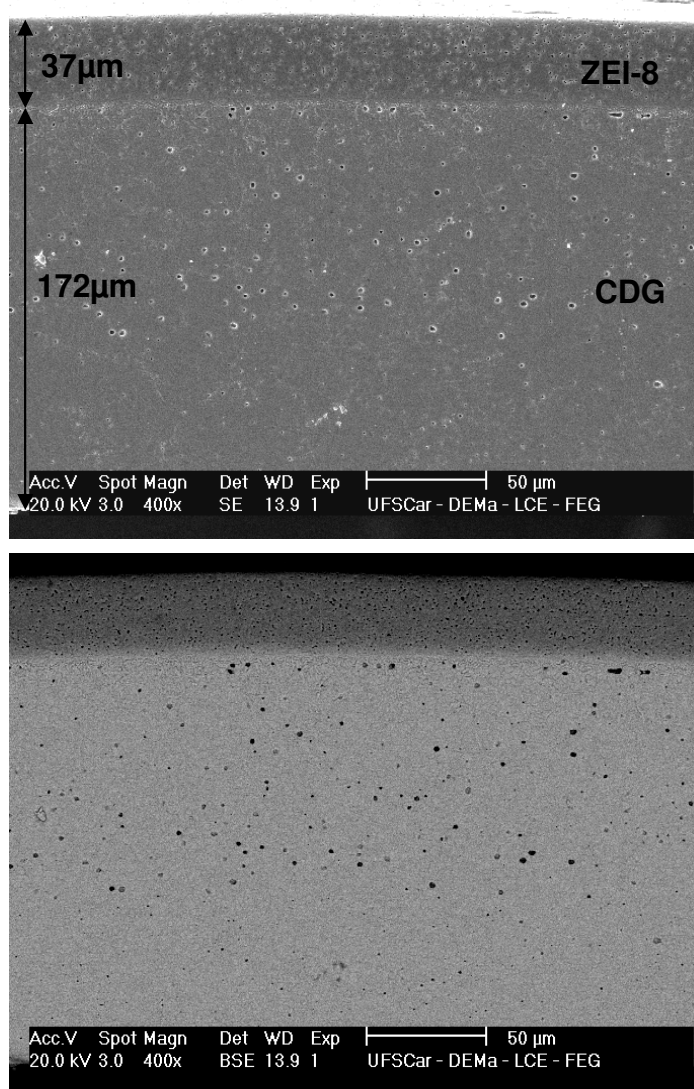


Figura 4.83 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P2 visualizada nos modos SE e BSE.

Nas figuras 4.84 e 4.85 são apresentadas micrografias das amostras Bic.P3 e Bic.P4 respectivamente. Em ambos os casos foi observada adesão muito boa entre CDG e ZEI-8 e baixa incidência de porosidade.

Após terem sido determinadas as composições das camadas de ZEI-8 e de CDG a maior dificuldade encontrada foi no processo de prensagem, principalmente devido à necessidade de manter os moldes de prensagem à temperatura correta. Superada essa etapa, nota-se, portanto que a prensagem de fitas de CDG e ZEI-8 pode levar à ótima adesão entre as camadas e que dessa forma pode-se controlar a espessura do eletrólito. Futuros estudos devem ser realizados a fim de diminuir a diferença de retração de queima entre CDG e ZEI-8 evitando dessa forma o empenamento das peças sinterizadas.

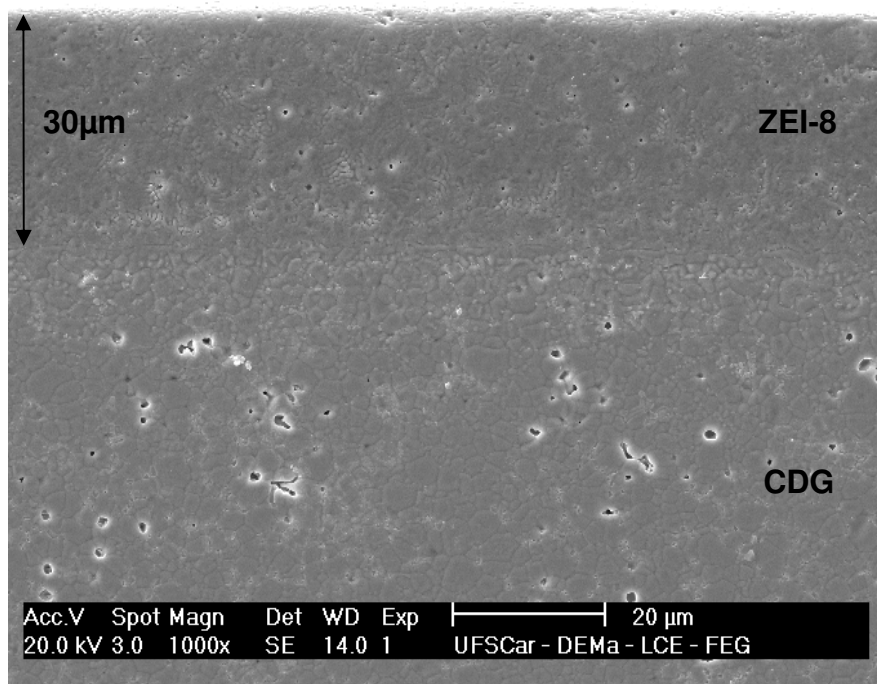


Figura 4.84 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P3.

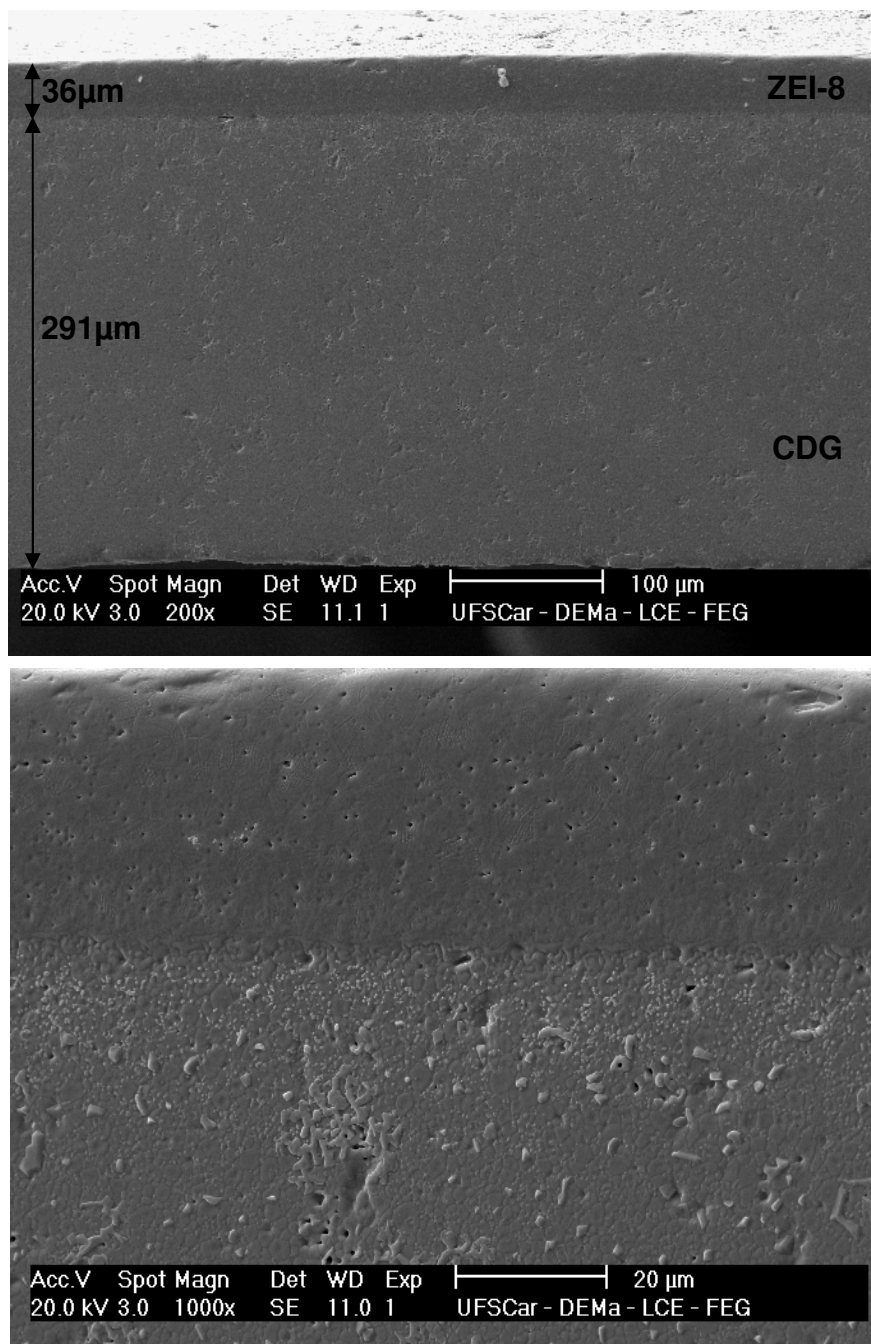


Figura 4.85 Interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic.P4.

4.4.2.2. Multicamadas de CDG-cs

Foram preparadas amostras multicamadas de CDG-cs por prensagem de fitas utilizando a composição H1. Amostras com duas e três camadas de H1 foram preparadas e em seguida sinterizadas a 1600 °C/2h. A figura 4.86 mostra micrografia da superfície polida e submetida a ataque termoquímico de amostra

com 380 μm de espessura, feita com duas camadas de CDG-cs na qual não é observada interface entre as camadas, mostrando perfeita adesão entre elas.

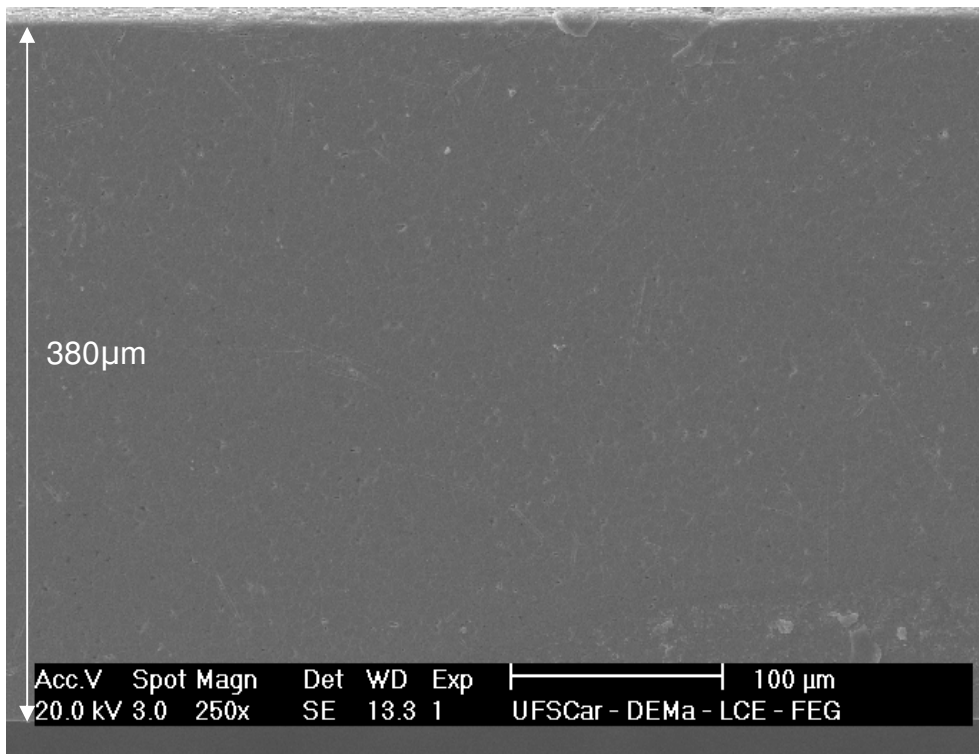


Figura 4.86 Micrografia de amostra preparada por prensagem de duas camadas de CDG-cs.

Na figura 4.87 é mostrada micrografia da superfície de fratura polida e submetida a ataque termoquímico de amostra com 506 μm de espessura, feita por prensagem de três camadas de H1. Observa-se também que não existe interface entre as camadas. Portanto, prensagem de fitas CDG-cs pode levar a corpos homogêneos sem a existência de interface entre camadas o que pode ser utilizado para o controle da espessura do eletrólito em PaCOS.

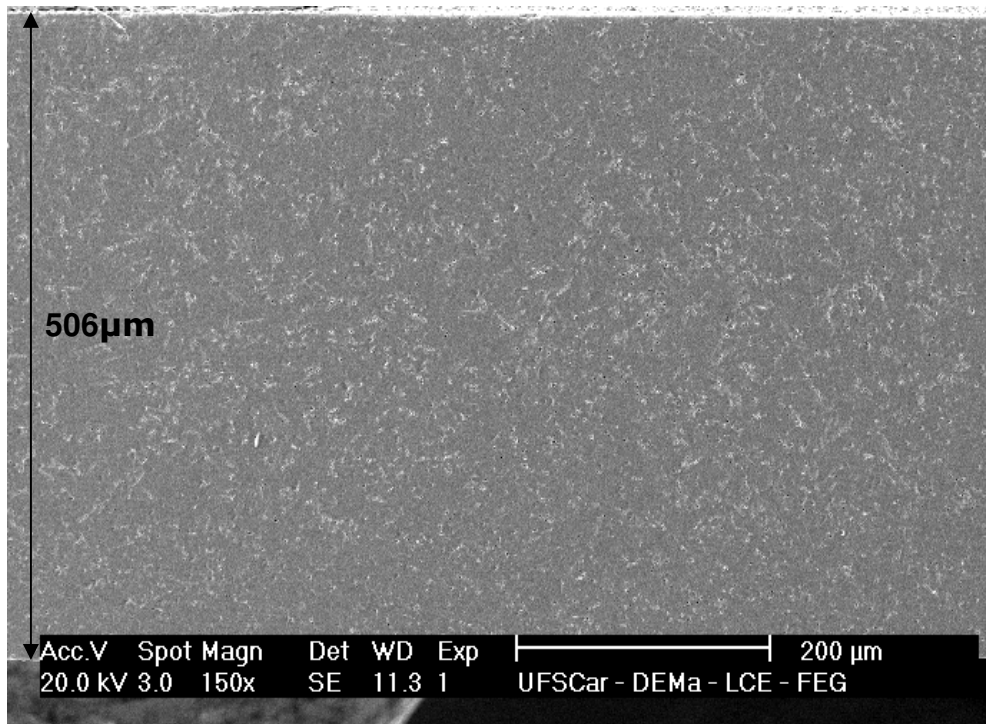


Figura 4.87 Micrografia de amostra preparada por prensagem de três camadas de CDG-cs.

4.4.3. Bicamadas obtidas por dupla colagem

O procedimento para obtenção de fitas bicamadas, em que uma fita foi colada sobre outra fita seca, está descrito na seção 3.7. A tabela 4.16 mostra as composições das fitas bicamadas CDG/ZEI-8 preparadas e a espessura de cada camada envolvida. Bic3 foi a primeira fita bicamada preparada e continha a composição J1 de CDG, que como foi mostrado no item 4.2.3, não suportava o processo de queima devido à elevada concentração de ligante. Nota-se, nessa tabela, que com exceção de Bic3, as composições de CDG selecionadas foram H10, N8 e N9 e de ZEI-8, B5 e B9. Dessa forma, foram preparadas fitas bicamadas em que para a camada de CDG foram utilizados o pó importado e o pó obtido pelo processo de calcinações sucessivas.

A figura 4.88 apresenta uma fotografia de fita bicamada Bic6 na qual é observada a camada de ZEI-8 sobre a qual foi colada a camada de CDG N8, vista na sua parte final. Todas as fitas bicamadas obtidas ficaram bastante semelhantes à mostrada nessa figura.

Tabela 4.16 Fitas bicamadas CDG/ZEI-8 preparadas.

| Código | CDG – espessuras (μm) | ZEI-8 espessuras (μm) |
|---------------|--|--|
| Bic3 | J1 (cs) – 210 | A7 – 140 |
| Bic4 | H10 (cs) – 376 | B5 – 42 |
| Bic5 | H10 (cs) – 45 | B5 – 350 |
| Bic6 | N8 (FCM) – 447 | B9 – 53 |
| Bic7 | N9 (FCM) – 275 | B9 – 30 |
| Bic8 | N9 (FCM) – 210 | B9 – 53 |
| Bic9 | N8 (FCM) – 423 | B5 – 55 |

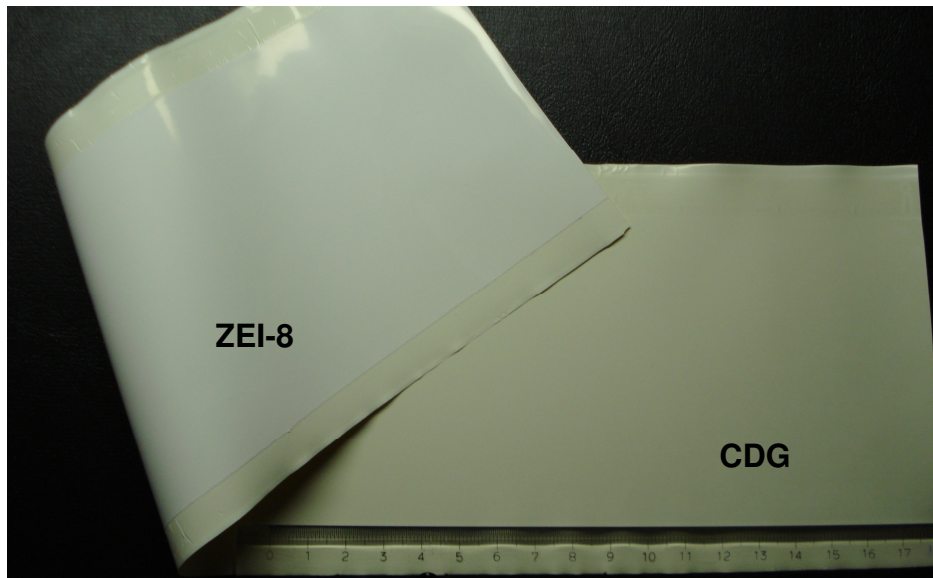


Figura 4.88 Fotografia de fita bicamada Bic6.

A mesma facilidade encontrada na colagem de fitas bicamadas CDG/ZEI-8 não foi encontrada na sinterização de tais fitas. O principal obstáculo a ser superado foi manter juntas as camadas de CDG e ZEI-8 após a queima. O aparato utilizado para queima foi o mesmo utilizado para ZEI-8 e CDG, no qual a superfície de ZEI-8 ficou em contato com substrato de alumina e a superfície de CDG em contato com substrato ZircMag.

A composição Bic4, feita com pó CDG-cs, levou a resultados muito bons de amostras bicamadas sinterizadas a 1600 °C sendo que as camadas se mantiveram unidas. A figura 4.89 mostra fotografias de amostras Bic4 sinterizadas a 1600 °C/2 h. Na figura são mostrados os dois lados das amostras, ou seja, na parte superior da figura é mostrada a superfície de ZEI-8 e na parte inferior, a superfície de CDG. Nota-se que são amostras com superfície bastante homogênea e que existe empenamento das bordas para dentro da camada de CDG o que contraria o que se poderia esperar em função da maior retração de queima de ZEI-8. A parte com empenamento pôde ser removida por desbaste o que comprovou a boa adesão entre as camadas de CDG e ZEI-8.

A composição Bic5 foi feita com as mesmas camadas de Bic4, mas invertendo as espessuras de cada camada, ou seja, fazendo CDG fina e ZEI-8 mais espessa (ver tabela 4.16). No entanto nesse caso a maior retração de queima de ZEI-8 foi crucial na fragmentação da fina camada de CDG.

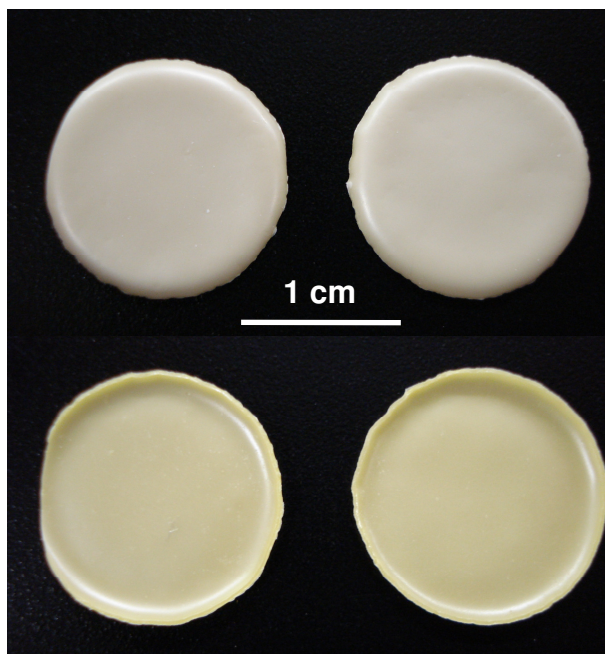


Figura 4.89 Amostras de Bic4 sinterizadas a 1600 °C, acima é vista a superfície de ZEI-8 e abaixo a superfície de CDG.

Quando o pó da camada de CDG utilizado foi o importado (FCM), o panorama foi drasticamente alterado. Diferentemente do êxito alcançado em Bic4, as camadas de céria e zircônia não se mantiveram juntas nas composições Bic6, 7, 8 e 9 após queimas a 1450, 1500 e 1600 °C, todas por 2h. Amostras de Bic9 também foram queimadas a 1500 °C/8h, mas sem sucesso. A figura 4.90 mostra uma fotografia de amostras Bic7 e Bic8 sinterizadas a 1450°C/2h. Como pode ser observado, além da camada de ZEI-8 ficar enrugada, as camadas de ZEI-8 e de CDG não ficaram unidas, fatos que também foram observados para queimas a 1500 e 1600 °C.



Figura 4.90 Amostras de Bic7 e Bic8 sinterizadas a 1450 °C/2h.

Para a composição Bic9 foram feitos testes de prensagem uniaxial com o objetivo de melhorar a adesão das camadas a verde e de que as camadas ficassem juntas após a queima. Amostras verdes foram submetidas a 1ton/1min, 2ton/1min e sinterizadas a 1500°C/8h, mas sem sucesso na adesão das camadas.

A principal questão que surge é: por que amostras bicamada CDG/ZEI-8 ficam juntas após a queima quando o pó de CDG é o obtido por calcinações

sucessivas e se soltam quando o utiliza-se o pó importado? A microscopia eletrônica de varredura pode trazer essa resposta.

4.4.3.1. Microestrutura

A composição Bic4 foi a única que levou bons resultados de corpos bicamada CDG/ZEI-8 sinterizados. A figura 4.91 mostra a superfície de fratura polida e submetida a ataque termoquímico de uma amostra Bic4 com a camada de ZEI-8 com 24 μm de espessura e a de CDG com 140 μm . É observada perfeita adesão entre as camadas envolvidas. A figura 4.92 mostra uma micrografia da interface em modo BSE na qual se observa que a interface não se resume a uma linha, mas numa camada de 13 μm resultante da interdifusão entre as duas fases. A figura 4.93 mostra a interface em maior aumento em que é nitidamente observada a presença de fase secundária resultante de reação entre as duas fases. Na figura 4.94 é mostrada micrografia da fratura de Bic4 em que se observada elevado grau de aderência entre as duas camadas.

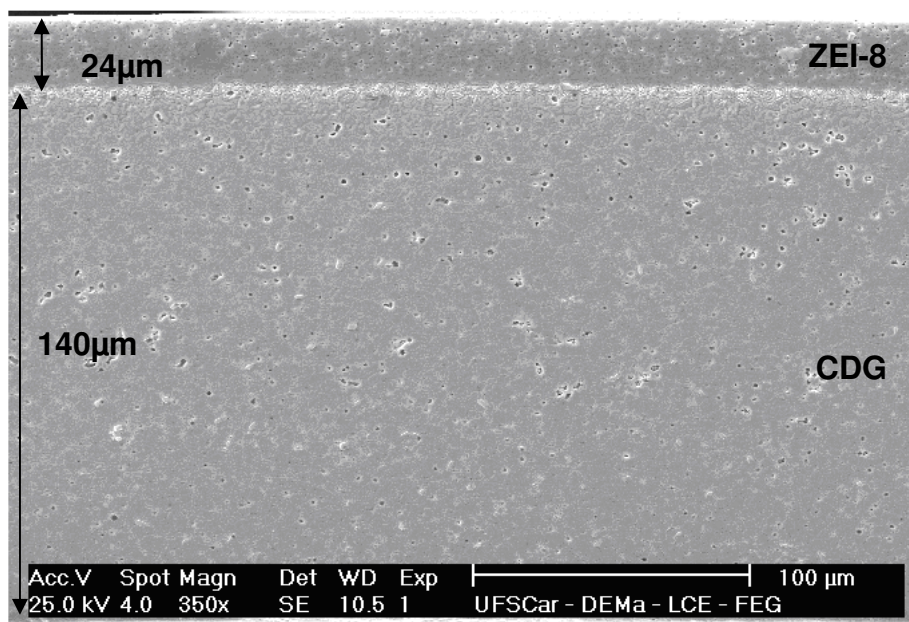


Figura 4.91 Micrografia da interface entre CDG e ZEI-8 de amostra Bic4 sinterizada a 1600°C/2h.

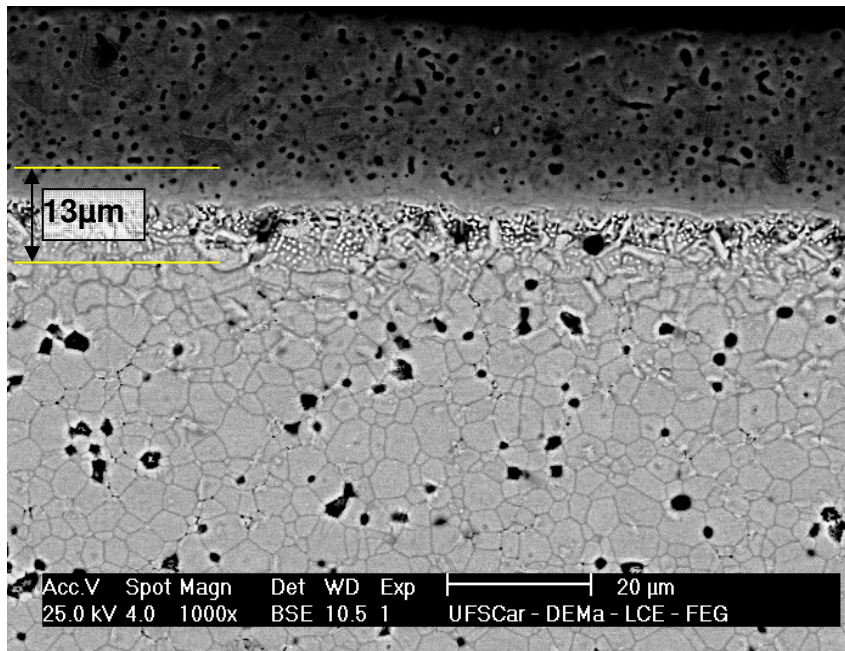


Figura 4.92 Interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4 vista em modo BSE.

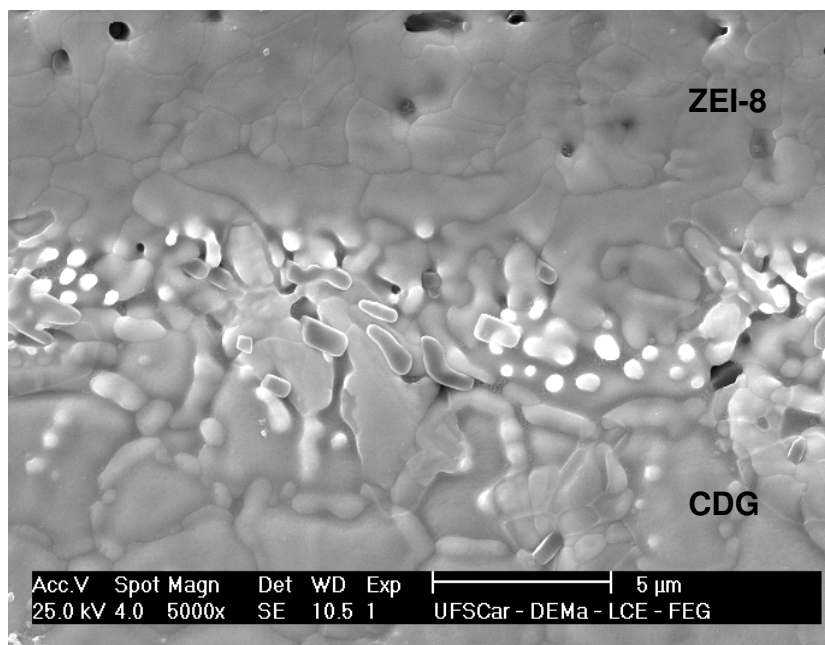


Figura 4.93 Interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4 polida e atacada.

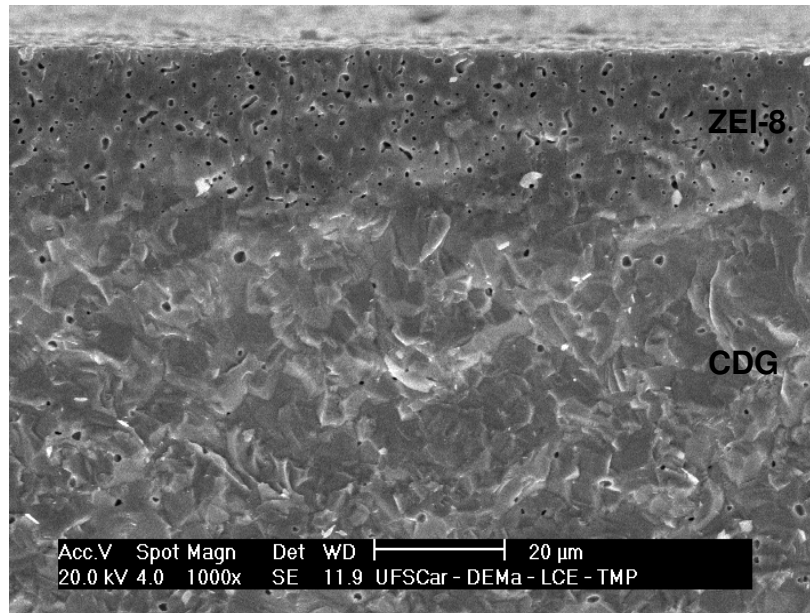


Figura 4.94 Superfície de fratura da interface CDG/ZEI-8 de amostra Bic4 .

Amostras da composição Bic9 não mantiveram as camadas de CDG e ZEI-8 juntas após as queimas. Analisando a microestrutura das duas superfícies da camada de CDG em Bic9 sinterizada a 1600°C, sem preparo adicional, isto é, exatamente como após a queima, nota-se, na figura 4.95, microestruturas bastante densas, que os grãos junto à camada de ZEI-8 são menores que os da superfície exposta ao ar e que são encontrados grãos de ZEI-8 (grãos mais escuros no modo BSE) sobre a camada de CDG.

A micrografia da figura 4.95-B mostra que houve interpenetração dos grãos conseqüência da interpenetração de partículas após a dupla colagem, como previsto pelo modelo de Hellebrand, mas nesse caso a adesão entre as camadas não foi mantida.

As superfícies de CDG de Bic9 foram analisadas por difração de raios X e os difratogramas são mostrados na figura 4.96. O espectro na parte superior da figura é da superfície de CDG exposta ao ar e serve de comparação ao espectro da superfície que estava junto à camada de ZEI-8. Observa-se que a superfície próxima a ZEI-8 exibe pequenos picos além dos de CDG.

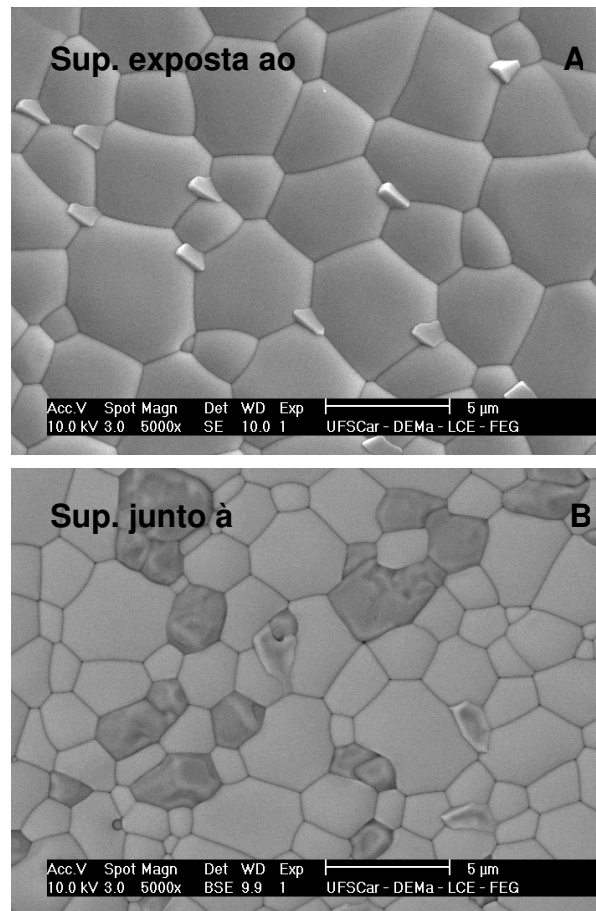


Figura 4.95 Micrografias das duas superfícies de CDG (sem preparo adicional) em Bic.9 sinterizada a 1600 °C/2h.

Na figura 4.97, são apresentadas micrografias das duas superfícies de ZEI-8, exatamente como sinterizadas, presentes em amostra Bic9 sinterizada a 1600 °C. Nota-se a camada de ZEI-8 bastante densa em ambos os lados.

Para que se compreenda o motivo pelo qual é possível obter amostras sinterizadas de Bic4 com camadas unidas e as demais amostras de bicamada com camadas que se soltam, a figura 4.95-A é muito útil. Nota-se o efeito de aditivos no pó CDG-FCM, seqüestrando impurezas e as levando para pontos triplos. No pó CDG-cs não existem aditivos e por isso as impurezas ficam distribuídas ao longo do contorno de grão o que auxilia a formação de fase secundária fixando as camadas de CDG e ZEI-8. Com CDG-FCM a camada de ZEI-8 se gruda em alguns pontos levando ao perfil final, mostrado na figura

4.90, em que a camada de ZEI-8 fica franzida. Ao fim da queima, os pontos de adesão entre as camadas não são suficientes para mantê-las grudadas.

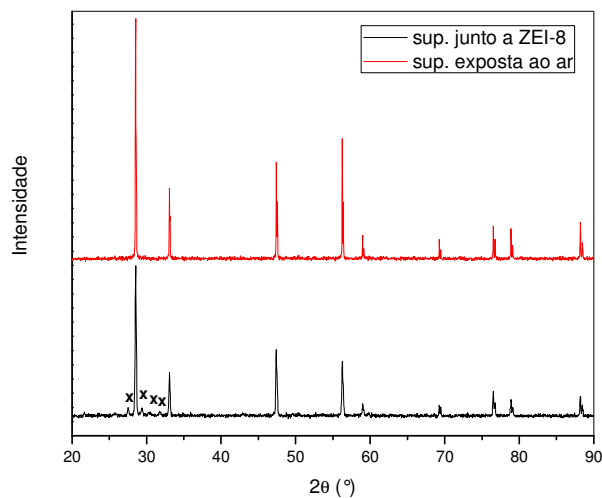


Figura 4.96 Difractogramas das superfícies de CDG em Bic.9 sinterizada a 1600°C/2h.

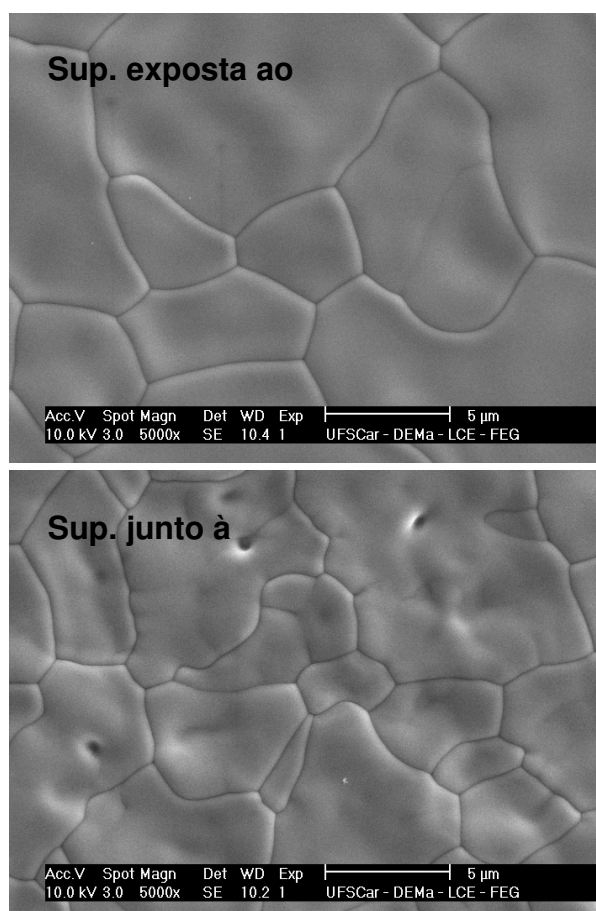


Figura 4.97 Micrografias das superfícies de ZEI-8 em Bic.9 sinterizada a 1600°C/2h.

4.4.3.2. Condutividade elétrica

Como a composição Bic4 levou a bons resultados de amostras sinterizadas, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância em amostras Bic4. Os espectros obtidos revelaram um caso bastante particular. A figura 4.98 apresenta o espectro de Bic4 com três semicírculos, obtido a 400 °C utilizando eletrodo de LSM, assim como feito para amostras de céria em todo o trabalho.

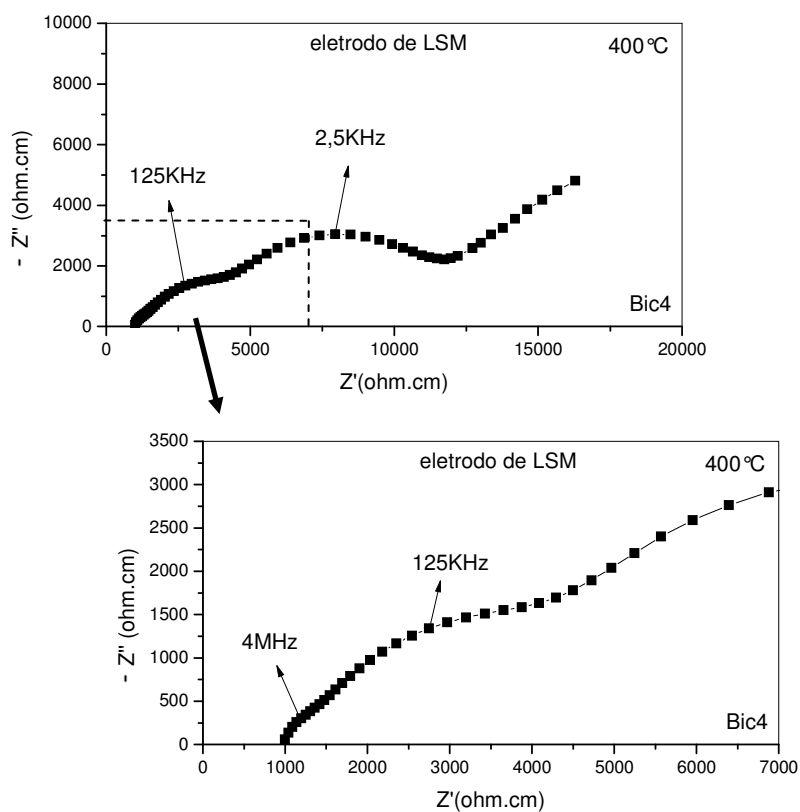


Figura 4.98 Espectro de impedância obtido a 400 °C para Bic4 com eletrodo de LSM.

Utilizando-se platina como eletrodo, foi obtido o mesmo espectro com três semicírculos mostrado na figura 4.99. Esse importante resultado leva a conclusão de que o terceiro semicírculo é resposta da amostra e não do eletrodo de LSM e, portanto deve ser considerado como uma contribuição à resistência elétrica total de Bic4.

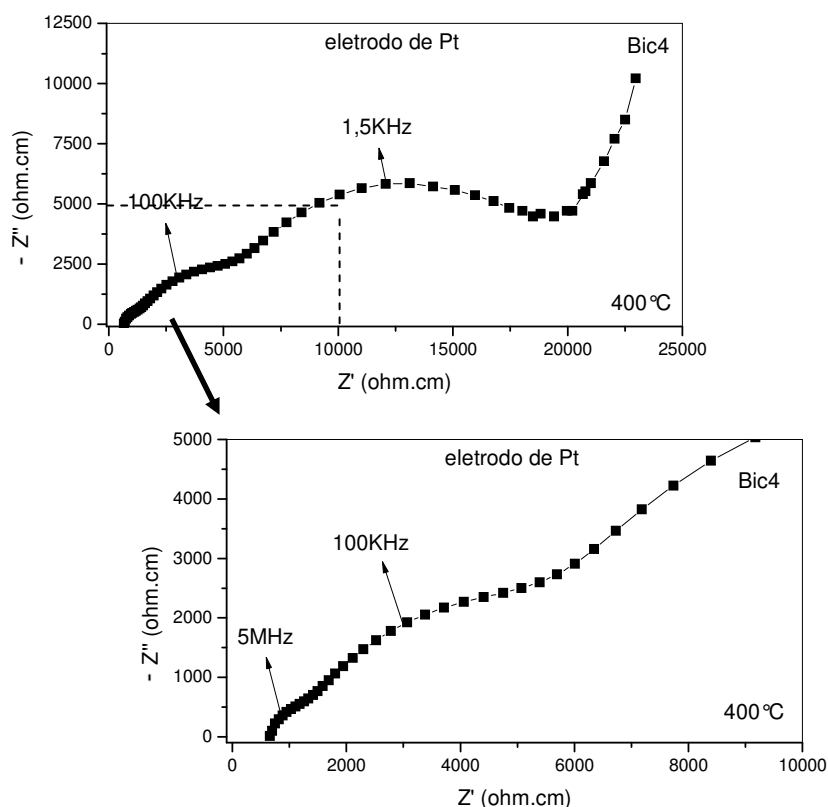


Figura 4.99 Espectro de impedância obtido a 400 °C para Bic4 com eletrodo de platina.

Considerando que a camada de H10 (CDG) é quase que seis vezes mais espessa que a de B5 (ZEI-8), como pode ser observado na figura 4.91, o espectro de Bic4, figura 4.98, foi comparado ao espectro de H10 obtido a 400 °C mostrado na figura 4.100. Nota-se que o segundo semicírculo de Bic4 tem frequência de relaxação compatível com o contorno de grão de CDG H10. Na tabela 4.17 são mostrados dados de frequência de relaxação para os semicírculos encontrados nos espectros de Bic4, H10 e B5 a 400 °C que indicam que o primeiro semicírculo de Bic4 seja devido ao grão de ZEI-8. Logo o terceiro semicírculo é devido à fase secundária formada na interface.

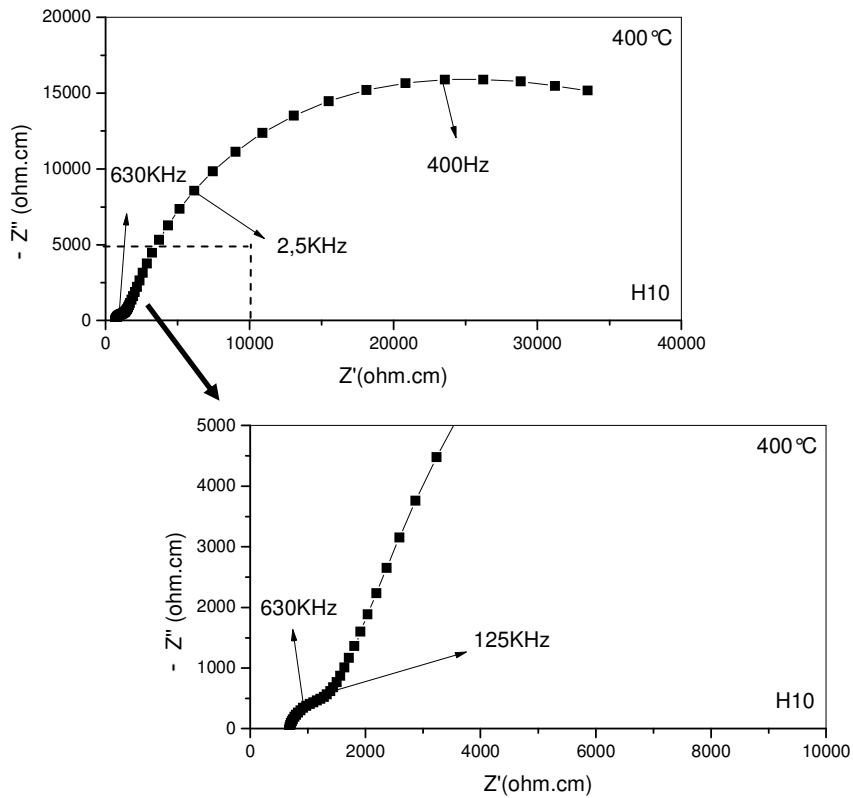


Figura 4.100 Espectro de impedância a 400 °C de CDG H10 sinterizada a 1600 °C.

Tabela 4.17 Frequências de relaxação de semicírculos observados em Bic4, H10 e B5 a 400 °C.

| Amostra | Frequência de relaxação 1 (Hz) | Frequência de relaxação 2 (Hz) | Frequência de relaxação 3 (Hz) |
|---------|--------------------------------|--|----------------------------------|
| Bic4 | $9,51 \times 10^5$ | $1,52 \times 10^4$ | $1,75 \times 10^3$ |
| H10 | -- | $2,40 \times 10^5$ (contorno de grão) | $3,41 \times 10^2$ (eletrodo) |
| B5 | $6,5 \times 10^6$ (grão) | -- | -- |

A figura 4.101 apresenta os dados de condutividade elétrica total obtidos para Bic4. É observado que a condutividade elétrica de Bic4 tem o mesmo comportamento que a de H10 (CDG) e que Bic4 é mais de três vezes menos condutiva que H10 mostrando o efeito da interface entre CDG e ZEI-8 sobre condutividade elétrica da amostra bicamada. A 350 °C, a condutividade elétrica de Bic4 é de $8,82 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e de H10 é $3,21 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. X. Zhang *et al.* [114] desenvolveu pilhas PaCOS com eletrólito bicamada de céria dopada com samária e zircônia dopada com escândio e observou aumento da resistência elétrica do eletrólito devido à formação de solução sólida entre as camadas de céria e zircônia.

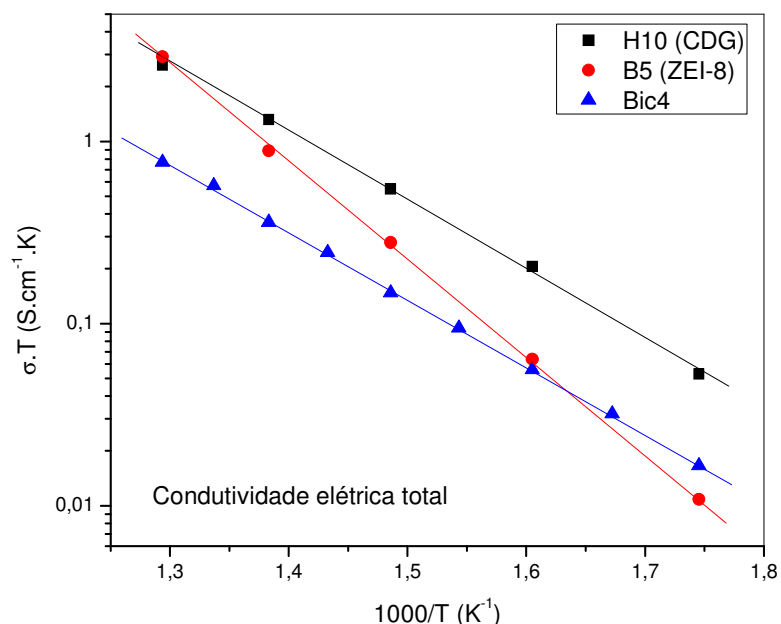


Figura 4.101 Condutividade elétrica de H10 (CDG), B5 (ZEI-8) e Bic4.

4.4.4. Conclusões parciais (Bicamadas céria/zircônia)

A obtenção de eletrólitos bicamadas foi possível para uma condição especial de fonte de céria que apresenta sinterização via fase líquida. O acoplamento da camada de céria dopada e de zircônia ocorreu devido à formação de fase secundária na interface. A presença desta fase gerou um incremento na resistividade elétrica em comparação à monocamada de céria dopada. A viabilidade de uso da bicamada como eletrólito dependerá de teste de desempenho da célula.

5. Conclusão

Os resultados experimentais obtidos durante a execução do projeto de tese associados às discussões permitem as seguintes conclusões:

O processo de colagem de fita, apesar de constar intensamente da literatura, exige o desenvolvimento de formulações próprias que atendam aos requisitos da aplicação específica. A grande quantidade de aditivos orgânicos característica do processo não permite estabelecer uma relação direta entre a densidade a verde e a densidade das peças sinterizadas pois, durante a eliminação dos componentes orgânicos durante a queima ocorre rearranjo adicional das partículas que depende da formulação.

A otimização da formulação depende do mecanismo de sinterização. Em amostras de zircônia (ZEI-8) cuja sinterização ocorre no estado sólido, a propriedade de interesse (condutividade elétrica do contorno de grão) foi sensível à concentração de ligantes. Composições com 20% de PVB não apresentaram semicírculo característico de contorno de grão diferentemente de composições com 26% de PVB que apresentaram semicírculo de contorno de grão bem definido. Por outro lado, entre as amostras de céria dopada preparadas pelo processo de mistura de óxidos (CDG-cs), a condutividade elétrica do contorno de grão foi insensível à formulação. Este comportamento pode ser entendido considerando que o rearranjo das partículas que ocorre durante a sinterização via fase líquida sobrepõe ao rearranjo estabelecido pela eliminação dos componentes orgânicos apagando a “memória” do processo de conformação.

A obtenção de eletrólitos bicamadas de céria dopada-zircônia foi possível para uma condição especial de fonte de céria que apresenta sinterização via fase líquida. O acoplamento das camadas ocorreu devido à formação de fase secundária na interface. A presença desta fase gerou um incremento na resistividade elétrica em comparação à monocamada de céria dopada. A viabilidade de uso da bicamada como eletrólito dependerá de teste de desempenho da pilha.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Produzir eletrólitos FGM (*functionally gradient materials*) de CDG e ZEI-8 em que entre camadas de CDG e de ZEI-8 exista um gradiente de camadas de compósitos dos dois materiais diminuindo os efeitos da diferença nas retrações de queima entre CDG e ZEI-8.
- Aumentar a compatibilização entre as retrações de queima de CDG e ZEI-8 por meio da alteração da distribuição de tamanho de partículas de cada material.
- Investigar a influência da razão entre as espessuras de CDG e ZEI-8 do eletrólito bicamada sobre o desempenho da pilha PaCOS.

7 Referências Bibliográficas

1. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. In: **Electrochimica Acta**, v.45 (15-16), p. 2423-2435, 2000.
2. WEBER, A.; IVERS-TIFFÉE, E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. In: **Journal of Power Sources** v.127, p. 273-283, 2004
3. KIM, S. D. *et al.* Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperatures solid oxide fuel cells. In: **Journal of Power Source**, v. 139, p. 667-672, 2005.
4. SETOGUCHI, T.; INOUE, T.; TAKEBE, H.; EGUCHI, K. *et al.* Fabrication and evaluation of flat thick film type solid oxide fuel cell. In: **Solid State Ionics**, v. 37, p. 217-221, 1990.
5. LENG, Y.J.; CHAN, S.H.; JIANG, S.P.; KHOR, K.A. Low-temperature SOFC with thin film CDG electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. In: **Solid State Ionics**, v. 170, p. 9 –15, 2004.
6. ZHAO, F.; VIRKAR, A. V. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. In: **Journal of Power Source**, v. 141, p. 79-95, 2005.
7. INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. In: **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1-16, 1996.
8. KINGERY, W.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. In: **Introduction to Ceramics**, segunda edição, Ed. John Wiley & Sons, 1976.
9. GUO, X; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. In: **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 151-210, 2006.
10. BUTLER, E. P.; SLOTWINSKI, R. K.; BONANOS, N.; DRENNAN, J.; STEELE, B. C. H. Microstructural-electrical property relationships in high-conductivity zirconias. In: **Advances in Ceramics**, v.12, p. 572-584, 1984.
11. LUO, J.; ALMOND, D. P.; STEVENS, R. Ionic mobilities and association energies from an analysis of electrical impedance of ZrO_2 - Y_2O_3 alloys. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83 (7), p. 1703-1708, 2000.

12. WILL, J.; MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. In: **Solid State Ionics**, v. 131, p. 79–96, 2000.
13. KWON, O. H.; CHOI, G. M. Electrical conductivity of thick film YSZ. In: **Solid State Ionics**, v. 177, p. 3057–3062, 2006.
14. HAERING, C.; ROOSEN, A.; SCHICHL, H. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part I: yttria-stabilised zirconia. In: **Solid State Ionics**, v. 176, p. 253–259, 2005.
15. KOBAYASHI, K.; TAKAHASHI, I.; SHIONO, M.; DOKIYA, M. Supported Zr(Sc)O₂ SOFCs for reduced temperature prepared by electrophoretic deposition. In: **Solid State Ionics**, v. 152–153, p. 591–596, 2002.
16. TIETZ, F.; FISCHER, W.; HAUBERH, T.; MARIOTTO, G. Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes. In: **Solid State Ionics**, v. 100, p. 289–295, 1997.
17. LEE, D.-S.; KIM, W.S.; CHOI, S.H.; KIM, J.; LEE, H.-W.; LEE, J.-H. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. In: **Solid State Ionics**, v. 176, p. 33–39, 2005.
18. HAERING, C.; ROOSEN, A.; SCHICHL, H.; SCHNELLER, M. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II: Scandia-stabilised zirconia. In: **Solid State Ionics**, v. 176, p. 261–268, 2005.
19. STEELE, B. C. H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. In: **Solid State Ionics**, v. 129, p. 95–110, 2000.
20. YAHIRO, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Ionic conduction and microstructure of the ceria-strontia system. In: **Solid State Ionics**, v. 21, p. 37–47, 1986.
21. EGUCHI, K.; SETOGUCHI, T.; INOUE, T.; ARAI, H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. In: **Solid State Ionics**, v. 52, p. 165–172, 1992.
22. ATKINSON, A.; RAMOS, T. M. G. M. Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes. In: **Solid State Ionics**, v. 129, p. 259–269, 2000.

23. KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolytes ceramics: a brief review. In: **Solid State Ionics**, v. 174, p. 135-149, 2004.
24. REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. In: **Cerâmica** v. 48 (307), p. 157-162, Jul/Ago/Set 2002.
25. VAN HERLE, J.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N. Fabrication and Sintering of Fine Ytria-Doped Ceria Powder. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80 [4], p. 933-40, 1997.
26. INABA, H.; NAKAJIMA, T.; TAGAWA, H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. In: **Solid State Ionics**, v.106, p. 263-268, 1998.
27. CHENG, J.-G.; ZHA, S.-W. *et al.* Sintering behavior and electrical conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder prepared by the gel-casting process. In: **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 791-795, 2003.
28. RUIZ-TREJO, E.; SIRMAN, J.D.; BAIKOV, YU.M.; KILNER, J.A. Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal Gadolinia doped Ceria. In: **Solid State Ionics**, v. 113-115, p. 565-569, 1998.
29. JUD, E.; HUWILER, C. B.; GAUCKLER, E L. J. Sintering Analysis of Undoped and Cobalt Oxide Doped Ceria Solid Solutions. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88 (11), p. 3013-3019, 2005.
30. MISHIMA, y.; MITSUYASU, H.; OHTAKI, M.; EGUCHI, K. Solid oxide fuel cell with composite electrolyte consisting of samaria-doped ceria and yttria-stabilized zirconia. In: **Journal of Electrochemical Society**, v. 145 (3), p. 1004-1007, 1998.
31. YOSHIDA, H.; MIURA, K. *et al.* Effect of gallia addition on the sintering behavior of samaria-doped ceria. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82 [1], p. 219-221, 1999.
32. ZHANG, X.; ROBERTSON, M. *et al.* $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600 °C. In: **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 1211-1216, 2006.

33. CHEN, X.J.; KHOR, K.A.; CHAN, S.H.; YU, L.G. Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. In: **Materials Science and Engineering A** v. 335, p. 246–252, 2002.
34. WANG, X.; LAN, W.H.; XIAO, P. Fabrication of yttria stabilized zirconia coatings by a novel slurry method. In: **Thin Solid Films**, v.494, p.263 – 267, 2006.
35. HE, T.; HE, Q.; WANG, N. Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties. In: **Journal of Alloys and Compounds**, v. 396, p. 309–315, 2005.
36. SWARTZ, S. L. Low-cost manufacturing of multilayer ceramic fuel cells. In: **Solid State Energy Conversion Alliance**, 2nd Annual Proceedings Workshop, 2001. Disponível em:
<www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/seca/swartz.pdf>
37. SINGH, K. A.; PATHAK, L.C. ; ROY, S.K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process. In: **Ceramics International**, v. 33 (8), p. 1463-1468, 2007.
38. KANG, H. S.; SOHN, J. R.; KANG, Y. C.; JUNG, K. Y.; PARK S. B. The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO₂ particles prepared by spray pyrolysis. In: **Journal of Alloys and Compounds**, v. 398, p.240–244, 2005.
39. STEVENSON, J.W.; ARMSTRONG, T.R.; PEDERSON, L.R.; LI, J.; LEWINSOHN, C.A.; BASKARAN, S. Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate. In: **Solid State Ionics**, v.113–115, p.571–583, 1998.
40. ISHIHARA, T.; KILNER, J. A.; HONDA, M.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; TAKITA, Y. Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO₃ based perovskite type oxides. In: **Solid State Ionics**, v. 113–115, p. 593–600, 1998.
41. CHE, P.; BO, Q.; FENG, J.; WANG, Q.; CAO, X.; MENG, J. Study on structure and oxide ionic conductivity for new compound Ce_{6-x}Ln_xMoO_{15-δ}. In: **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 645–648, 2006.
42. MISTLER, R. E. e TWINAME, E. R. In: **Tape casting Theory and Practice**, primeira edição. Ed. The American Ceramic Society, 2000.

43. Disponível em <www.keko-equipment.com/tape_casting.html>
44. HOTZA, D. Colagem de Folhas Cerâmicas. In: **Cerâmica**, v. 43, p. 283-284, 1997.
45. LINDQVIST, K.; LIDÉN, E. Preparation of Alumina Membranes by Tape Casting and Dip Coating. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 359-366, 1997.
46. LU, C.; WORRELL, W. L.; WANG, C.; PARK, S.; KIMB, H.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels. In: **Solid State Ionics**, v.152– 153, p. 393– 397, 2002.
47. THOKCHOM, J. S.; XIAO, H.; ROTTMAYER, M.; REITZ, T. L.; KUMAR, B. Heterogeneous electrolyte (YSZ–Al₂O₃) based direct oxidation solid oxide fuel cell. In: **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 26–33, 2008.
48. MISTLER, R. E.; SHANEFIELD, D. J.; RUNK, R. B. Tape Casting of Ceramics. In: **Ceramic Processing Before Firing**, G. Onoda e L. Hench. Ed. Wiley Interscience, p. 411-448, 1978.
49. CHOU, Y. T.; KO, Y. T.; YAN, M. F. Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. C(280-282), 1987.
50. PITCHUMDNI, R.; KARBHARI, V. M. Generalized Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 9, p. 2497-503, 1995.
51. GASKELL, P. H.; RAND, B.; SUMMERS, J. L.; THOMPSON, H. M. The Effect of Reservoir Geometry on the Flow Within Ceramic Tape Casters. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 1185-1192, 1997.
52. JEAN, J.-H.; WANG, H.-R. Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Alumina: Role of Processing Parameters and Particle Shape. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82 (10), p. 2619–2625, 1999.
53. SCHERER, G. W. Theory of Drying. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 3 -14, 1990.
54. TOMASZEWSKI, H.; WEGLARZ, H.; WAJLER, A.; BONIECKI, M.; KALINSKI, D. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1373–1377, 2007.

55. PLUCKNETT, K. P.; CÁCERES, C. H.; WILKINSON, D. S. Tape Casting of Fine Alumina/Zirconia Powders for Composite Fabrication. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 8, p. 2137-2144, 1994.
56. LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83 [10], p. 2341–2359, 2000.
57. SEAL, A.; CHATTOPADHYAY, D.; DAS SHARMA, A.; SEN, A.; MAITI, H.S. Influence of ambient temperature on the rheological properties of alumina tape casting slurry. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p. 2275–2283, 2004.
58. SHANFIELD, D. J. In: **Organic additives and ceramic processing, second edition: with applications in powder metallurgy, ink, and paint**. Ed. Kluwer Academic, 1999.
59. KUMARI, K. G. V.; SASIDHARAN, K.; SAPNA, M.; NATARAJAN, R. Dispersion and rheological studies of Y–PSZ tape casting slurry. In: **Bulletin Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 103–108, 2005.
60. GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C. Al₂O₃/Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.1489–1496, 2006.
61. ALBANO, M. P. e GARRIDO, L. B. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia. In: **Materials Science and Engineering A**, v. 420, p.171–178, 2006.
62. SNIJKERS, F.; DE WILDE, A.; MULLENS, S.; LUYTEN, J. Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1107–1110, 2004.
63. ZENG, Y.-P.; ZIMMERMANN, A.; ZHOU, L.; ALDINGER, F. Tape casting of PLZST tapes via aqueous slurries. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 253–258, 2004.
64. MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part 1 – solvents and dispersants. In: **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 10, p. 1521-1531, 1992.

65. MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part 2 – binders and plasticizers. In: **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 11, p. 1647-1657, 1992.
66. Butvar® Ceramic Binder Applications **Technical Bulletin**.
67. DESCAMPS, M.; RINGUET, G.; LEGER, D.; THIERRY, B. Tape-casting: Relationship Between Organic Constituents and the Physical and Mechanical Properties of Tapes. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v.15, p. 351-362, 1995.
68. CHENG, J.; ZHA, S.; FANG, X.; LUI, X.; MENG, G. On the green density, sintering behavior and electrical properties of tape cast CeGdO electrolyte films. In: **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 2437-2446, 2002.
69. LI, H.; XIA, C.; ZHU, M.; ZHOU, Z.; WEI, X.; MENG, G. Increasing the sinterability of tape cast oxalate-derived doped ceria powder by ball milling. In: **Ceramics International**, v. 33, p. 201–205, 2007.
70. HERLE, J. V.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. Oxalate Coprecipitation of Doped Ceria Powder for Tape Casting. In: **Ceramics International**, v. 24, p. 229-241, 1998.
71. MEIER, L. P.; URECH, L.; GAUCKLER, L. J.; Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3753–3758, 2004.
72. MONTINARO, D.; SGLAVO, V. M.; BERTOLDI, M.; ZANDONELLA, T.; ARICÒ, A.; FARO, M. L.; ANTONUCCI, V. Tape casting fabrication and co-sintering of solid oxide “half cells” with a cathode–electrolyte porous interface. In: **Solid State Ionics**, v. 177, p. 2093–2097, 2006.
73. HAN, M.; TANG, X.; YIN, H.; PENG, S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. In: **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 757–763, 2007.
74. MUKHERJEE, A.; MAITI, B.; DAS SHARMA, A.; BASU, R.N.; MAITI, H.S. Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia. In: **Ceramics International**, v. 27, p. 731-739, 2001.

75. LENG, Y. J.; CHAN, S. H.; KHOR, K. A.; JIANG, S. P.; CHEANG, P. Effect of characteristics of Y_2O_3/ZrO_2 powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells. In: **Journal of Power Sources**, v. 117, p. 26–34, 2003.
76. TIMAKUL, P.; JINAWATH, S.; AUNGKAVATTANA, P. Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting, In: **Ceramics International**, v. 34 (4), p. 867-871, 2008.
77. YAHIRO, H.; BABA, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, H. High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte. In: **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, p. 2077-2080, 1988.
78. KHARTON, V. V.; KOVALEVSKY, A. V.; VISKUP, A. P.; SHAULA, A. L.; FIGUEIREDO, F. M.; NAUMOVICH, E. N.; MARQUES, F. M. B. Oxygen transport in $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ -based composite membranes. In: **Solid State Ionics**, v. 160, p. 247– 258, 2003.
79. CHAN, S. H.; CHEN, X. J.; KHOR, K. A. A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells. In: **Solid State Ionics**, v. 158, p. 29– 43, 2003.
80. VIRKAR, A. V. Theoretical analysis of solid oxide fuel cells with two-layer, composite electrolytes: electrolyte stability. In: **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, n. 5, p. 1481-1487, 1991.
81. MARQUES, F. M. B.; NAVARRO, L. M. Performance of double layer electrolyte cells. Part I: Model behavior. In: **Solid State Ionics**, v. 90, p. 183-192, 1996.
82. MARQUES, F. M. B.; NAVARRO, L.M. Performance of double layer electrolyte cells Part II: GCO/YSZ, a case study. In: **Solid State Ionics**, v. 100, p. 29-38, 1997.
83. CHAN, S.H.; CHEN, X.J.; KHOR, K.A. A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells. In: **Solid State Ionics**, v. 158, p. 29– 43, 2003.
84. BRAHIM, C.; RINGUEDÉ, A.; GOURBA, E.; CASSIR, M.; BILLARD, A.; BRIOIS, P. Electrical properties of thin bilayered YSZ/CDG SOFC electrolyte elaborated by sputtering. In: **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 45–49, 2006.

85. LIU, Q. L.; KHOR, K. A.; CHAN, S. H.; CHEN, X. J. Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia / gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process. In: **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 1036–1042, 2006.
86. KIM, S.-G.; YOON, S. P.; NAM, S. W.; HYUN, S.-H.; HONG, S.-A. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method. In: **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 222–228, 2002.
87. JANG, W. S.; HYUN, S. H.; KIM, S. G. Preparation of YSZ/YDC and YSZ/CDG composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC. In: **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2535 – 2541, 2002.
88. GROVER, V.; TYAGI, A. K. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ system. In: **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4197–4204, 2004.
89. TOMPSETT, G. A.; SAMMES, N. M.; YAMAMOTO, O. Ceria–Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramic Systems for Applications as Low-Temperature Electrolytes. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3181–3186, 1997.
90. TSAI, T.; PERRY, E.; BARNETT, S. Low-temperature solid oxide fuel cells utilizing thin bilayer electrolytes. In: **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. L(130 – 132), 1997.
91. CHARTIER, T.; ROUXEL, T. Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 299-308, 1997.
92. BOCH, P.; CHARTIER, T.; HUTTEPAIN, M. Tape Casting of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Laminated Composites. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 8, p. C(191-192), 1986.
93. LAMBRINOU, K.; LAUWAGIE, T.; CHALVET, F.; DE PORTU, G.; TASSINI, N.; PATSIAS, S.; LUBE, T.; VAN DER BIEST, O. Elastic Properties and Damping Behaviour of Alumina–Alumina/Zirconia Laminates. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1307–1311, 2007.

94. CHARTIER, T.; MLERLE, D.; BESSON, J. L. Laminar Ceramic Composites. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, (1995) 101-107.
95. MELENDO, M. J.; CLAUSS, C.; RODRÍGUEZ, A. D.; PORTU, G.; RONCARI, E.; PINASCO, P. High temperature plastic deformation of multilayered YTZP/ZTA composites obtained by tape casting. In: **Acta Materialia**, v. 46, n. 11, p. 3995-4004, 1998.
96. TOSCHI, F.; MELANDRI, C.; PINASCO, P.; RONCARI, E.; GUICCIARDI, S.; PORTU, G. Influence of Residual Stresses on the Wear Behavior of Alumina/Alumina-Zirconia Laminated Composites. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 9, p. 1547-1553, 2003.
97. ZHANG, G.-J.; YUE, X.-M.; WATANABE, T. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/(\text{MoSi}_2+\text{Mo}_2\text{B}_5)$ Multilayer Composites Prepared by Tape Casting. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2111-2116, 1999.
98. PIWONSKI, M. A.; ROOSEN, A. Low Pressure Lamination of Ceramic Green Tapes by Gluing at Room Temperature. In: **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 263-270, 1999.
99. SONG, J.-H.; PARK, S.-I.; LEE, J.-H.; KIM, H.-S. Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC. In: **Journal of Materials Processing Technology**, v.198, p. 414–418, 2008.
100. MOON, H.; KIM, S. D.; HYUN, S. H.; KIM, H. S. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. In: **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1758–1768, 2008.
101. WANG, Z. R.; QIAN, J. Q.; WANG, S. R.; CAO, J. D.; WEN, T. L. Improvement of anode-supported solid oxide fuel cells. In: **Solid State Ionics**, v. 179, p.1593–1596, 2008.
102. GARIBAY, C. T.; KOVAR, D.; MANTHIRAM, A. $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La and Nd; y=0 and 0.5) cathodes with thin yttria-stabilized zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. In: **Journal of Power Sources**, v. 187 (2), p. 480-486, 2009.

103. CAPDEVILA, X. G.; FOLCH, J.; CALLEJA, A.; LLORENS, J.; SEGARRA, M.; ESPIELL, F. ; MORANTE, J. R. High-density YSZ tapes fabricated via the multi-folding lamination process. In: **Ceramics International**, v.35 (3), p.1219-1226, 2009.
104. MISTLER, R. E.; BIANCHI, E.; WADE, B.; HURLBU, J. Evaluation of an environmentally friendly plasticizer for polyvinyl butyral for use in tape casting. In: **31st International Cocoa Beach Conference of the American Ceramic Society**, 2007.
105. HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders, In: **Materials Science and Engineering A**, v. 202, p. 206-217, 1995.
106. **Handbook of Chemistry and Physics**, edição 65, Ed. CRC Press 1984-1985.
107. CROCHEMORE, G. B. **Tese de doutorado**: “Relação entre a condutividade elétrica da Ceria dopada com-Gadólíneo e sua microestrutura controlada via co-dopagem”, 2009.
108. PÉREZ-COLL, D.; NÚÑEZ, P.; ABRANTES, J. C. C.; FAGG, D. P.; KHARTON, V. V.; FRADE, J. R. Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO. In: **Solid State Ionics**, v.176, p. 2799 – 2805, 2005.
109. GERHARDT, R.; NOWICK, A. S.; MOCHEL, M. E.; DUMLER, E. I. Grain Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: I-Electrical Measurements. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, p. 641–46, 1986.
110. GERHARDT, R.; NOWICK, A. S.; MOCHEL, M. E.; DUMLER, E. I. Grain Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: II-Microstructure and Microanalysis. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, p. 647–51, 1986.
111. GODÓI, G. S. **Tese de doutorado**: “Eletrólitos a Base de Céria e Catodos Compósitos para Células a Combustível”, 2007.
112. DIAS, T.; DE SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. In: **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 448 - 461, 2008.

113. JEAN, J.-H.; WANG, H.-R. Organic Distributions in Dried Alumina Green Tape. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84 (2), p. 267–72, 2001.
114. ZHANG, X.; ROBERTSON, M.; DECÈS-PETIT, C.; XIE, Y.; HUI, R. QU, W.; KESLER, O.; MARIC, R.; GHOSH, D. Solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte structure. In: **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 800–805, 2008.