

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

NANO CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E
CORRELAÇÃO COM A MICRO E NANOESTRUTURA

Lúcia Adriana Villas-Bôas

São Carlos
2013

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

**NANO CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIA: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E
CORRELAÇÃO COM A MICRO E NANOESTRUTURA**

Lúcia Adriana Villas-Bôas

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CNPq e CAPES

São Carlos

2013

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

V726nc

Villas-Bôas, Lúcia Adriana.

Nano céria dopada com gadolína : condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura / Lúcia Adriana Villas-Bôas. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
208 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cerâmica eletrônica. 2. Célula a combustível. 3. Céria dopada. 4. Eletrólito sólido. 5. Aditivos de sinterização. 6. Condutividade elétrica. I. Título.

CDD: 666 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Laércio e Terezinha, por me ensinarem que a maior herança que se pode deixar a um filho é a educação.

VITAE DO CANDIDATO

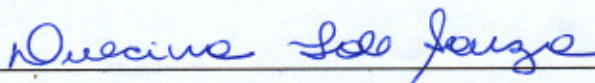
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2009).

Bacharel em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2006).

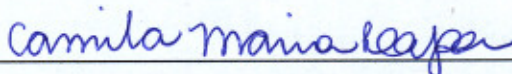
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LÚCIA ADRIANA VILLAS-BÔAS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 11 DE ABRIL DE 2013,

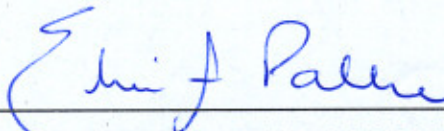
BANCA EXAMINADORA:



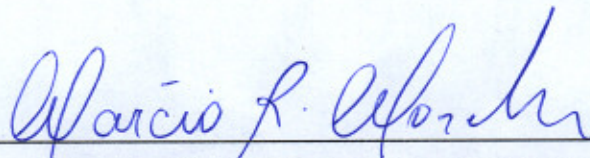
PROF^ª DR^ª DULCINA M. PINATTI FERREIRA DE SOUZA
PPG-CEM/ UFSCar



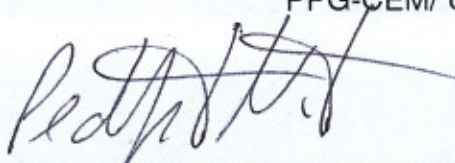
DR^ª CAMILA MARIA LAPA
Instituto de Aeronáutica e Espaço



PROF^ª DR^ª ELIRIA MARIA DE JESUS AGNOLON PALLONE
FZEA/USP



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



PROF. DR. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
PPG-CEM/ UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom precioso da vida, por me conceder força nos momentos difíceis e graça para prosseguir na realização deste trabalho, ouvindo as minhas orações e ajudando em minha caminhada.

Aos meus pais e irmãos, por me apoiarem incondicionalmente ao longo dos anos. Agradeço por introduzirem-me no caminho do conhecimento e por sempre lutarem para que eu pudesse continuar. E também aos meus queridos sobrinhos, que apenas com um sorriso, um abraço, um carinho, iluminavam o meu dia e renovavam as minhas forças pela simples doçura de seus gestos.

A minha orientadora Dulcina, por sempre acreditar e incentivar o meu trabalho, pela paciência, amizade e auxílio sempre presentes ao longo de todos esses anos que trabalhamos juntas.

Ao prof. Fernando Marques, por ter-me recebido tão bem na UA, pela dedicação na realização deste trabalho, por transmitir seu conhecimento e sempre estar disponível na resolução e discussão de problemas.

Ao Marcelo, meu tudo. Por sempre estar ao meu lado acompanhando meus passos e compartilhando minhas conquistas e desafios. E por ser o meu maior incentivador. Obrigada por me dar asas e ensinar a voar.

Aos amigos do LAPCEC, que ao longo de todos esses anos foi se tornando uma família. Obrigada pela cumplicidade, pelos momentos de alegria que ajudaram a superar os momentos difíceis, pela convivência solidária ao compartilhar as apreensões, ansiedades e pelas ricas trocas de experiências.

Aos colegas de laboratório em Aveiro pelo companheirismo, pela ajuda no dia-a-dia e por dedicarem parte de seu tempo no meu aprendizado e na minha adaptação. Em especial Rajesh Surendran, Sónia Patrício, Aleksey Yaremchenko, Ana Brandão e Filipe Figueiredo, pelo tempo dedicado na realização deste trabalho, sugestões e discussões.

Aos meus queridos amigos de Portugal que tornaram a distância menos dura e que fizeram o tempo passar mais depressa, por me fortalecerem nos momentos distantes da minha família e que deram a oportunidade de trazer grandes experiências na minha vida. De forma muito especial as minhas

queridas amigas Uiara, Denise, Fernanda e Eveline. Vocês foram a minha “Fortaleza” em Aveiro.

Ao Prof. Pedro Nascente, Prof. Richard Landers e Rita C. G. Vinhas pelas medidas de XPS e discussão das análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM-UFSCar, pelo apoio e colaboração.

Aos técnicos e funcionários do DEMA (em especial Walter, Helena, Diego, Fernando, Guilherme, Silmara, Geraldo) e do DEMaC na UA (em especial Célia, Maria João, Marta, Otávio, Jacinto, Bruno).

Ao CNPq pela bolsa de doutorado no Brasil e a CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche e pelo suporte financeiro desta pesquisa.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Pilha a combustível de óxido sólido (PaCOS) é um eficiente dispositivo de conversão de energia e tem sido considerada uma das principais tecnologias para inserção da economia de hidrogênio e para a geração de energia estacionária. Entretanto, devido à alta temperatura de operação deste dispositivo, o que o inviabiliza economicamente devido a problemas de estabilidade em longo prazo, faz com que haja uma intensa busca por novos materiais para reduzir a temperatura de operação. Eletrólitos sólidos de céria, devido à sua elevada condutividade iônica com relação aos eletrólitos de zircônia, estão entre os óxidos condutores iônicos mais promissores para PaCOS de temperatura intermediária, operando a 500-700 °C com alta eficiência. Entretanto, a maior dificuldade em se utilizar céria está relacionada com a redução de Ce^{4+} em Ce^{3+} que ocorre em altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio (região do anodo à qual o eletrólito é submetido). Outra desvantagem na utilização de soluções sólidas de céria é a baixa sinterabilidade que requer altas temperaturas (1400-1600 °C) para atingir elevadas densificações (> 95%) onerando o processo de fabricação. Vários enfoques têm sido dados às pesquisas visando diminuir a temperatura de operação do dispositivo e também da temperatura de sinterização dos eletrólitos. No presente trabalho o enfoque foi diminuir a temperatura de sinterização utilizando nanopós processados de diferentes maneiras associado ao uso de aditivos de sinterização (Co e Zn). Foram avaliadas a sinterabilidade, microestrutura, condutividade elétrica e domínio eletrolítico de amostras de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ puro e com Co ou Zn. Os aditivos de sinterização foram eficazes permitindo temperaturas de pico de sinterização de 950 °C com densificações acima de 93% e sem evidência de presença de fases secundárias. As propriedades elétricas e microestruturais foram dependentes do tipo de processamento, aditivos e perfil de sinterização. A condutividade total a 800 °C de amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h com 0,4% mol de Zn ($6,7 \times 10^{-2}$ S/cm) e 2% mol de Co ($7,4 \times 10^{-2}$ S/cm) foram similares a de amostras não dopadas ($7,2 \times 10^{-2}$ S/cm), indicando que Zn e Co teve um efeito positivo sobre a densificação sem comprometer a condutividade elétrica e o domínio eletrolítico.

GADOLINIUM-DOPED NANO CERIA: ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND CORRELATION WITH MICRO AND NANOSTRUCTURE

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are clean and efficient energy conversion devices, considered as one of the key enabling technologies for future hydrogen economy and for stationary power generation. However novel materials are needed for reducing the working temperature which limits the economic viability of fuel cells due to long-term stability problems. Ceria-based electrolytes, due to their high ionic conductivity with respect to traditional zirconia-based electrolytes, are amongst the most promising oxide-ion conductors to be used in intermediate temperature SOFCs operating at 500-700 °C with high efficiency. The major difficulty in using ceria as electrolyte is related to Ce^{+4} to Ce^{+3} reductions, which occurs at low oxygen partial pressure and at high temperature (this is the electrolyte condition at the anode region). Another drawback in using ceria solid solutions is the poor sinterability which requires high temperatures (1400-1600 °C) to achieve high densification (> 95%), makes the manufacturing process costly. Several approaches in research have been done to reduce the device working temperature and also the electrolyte sintering temperature. In the present work, the concomitant use of sintering aids (Co and Zn) and nanopowders was investigated. Besides this, three distinct processing routes were adopted and afterwards sintered by a two-step process. The sinterability, microstructure, electrical conductivity and electrolyte domain of Co or Zn-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ samples were evaluated against the performance of undoped powders. Cobalt or zinc additions were effective as sintering aid allowing peak sintering temperatures about 950 °C to reach densifications in excess of 93%, showing no evidence for the presence of secondary phases. The electrical properties and microstructure were dependent of processing route, additives and sintering profile. The total conductivity at 800 °C of pressed samples sintered at 1200 °C-1000 °C/10h with 0,4 mol% Zn (6.7×10^{-2} S/cm) and 2 mol% Co (7.4×10^{-2} S/cm) were similar to undoped samples (7.2×10^{-2} S/cm), showing that Zn and Co had a positive effect on densification without compromising the electrical conductivity and electrolyte domain.

PUBLICAÇÕES

- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F.; Influência da adição de cobalto na microestrutura e propriedades elétricas de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ obtido a partir de nanopós. In: **SIMPÓSIO MATÉRIA**. Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F.; Estudo da influência da co-dopagem com cobalto nas propriedades elétricas de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ obtido de nanopós. In: **19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**. Resumo e Trabalho completo, Campos do Jordão-SP, 2010.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F.; $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ obtained from nanopowder through two-step sintering assisted by ZnO addition. In: **ELECTRONIC MATERIALS AND APPLICATIONS**, Resumo, Orlando-Flórida, 2011.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B; DE SOUZA, D. P. F.; Sintering and properties of ceria-based electrolytes with Zn as sintering aid. In: **ELECTROCERAMICS XIII**, Resumo, Enschede-Holanda, 2012.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B; DE SOUZA, D. P. F.; The effect of Co and Zn addition on densification and electrical properties of ceria-based nanopowders. In: **37th INTERNATIONAL CONFERENCE & EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS & COMPOSITES (ICACC)**, Resumo, Daytona Beach-Florida, 2013.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; FIGUEIREDO, F. M. L.; MARQUES, F. M. B; DE SOUZA, D. P. F.; Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes. In: **19th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE IONICS (SSI 19)**, Resumo, Kyoto, Japão, 2013.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	5
2.1 Desenvolvimento de eletrólitos sólidos nanoestruturados	5
2.1.1 Processamento cerâmico de nanomateriais	7
2.1.1.1 Conformação de nanopós	8
2.1.1.1.1 Prensagem a seco.....	9
2.1.1.1.2 Conformação por suspensão.....	11
2.1.1.2 Sinterização de nanomateriais	13
2.1.1.2.1 Força Motriz e processos de difusão na sinterização via estado sólido	13
2.1.1.2.2 Técnicas de sinterização	18
2.1.1.2.3 Aditivos de sinterização	21
2.2 Microestrutura e propriedades elétricas.....	22
2.2.1 Modelo de Camadas de Tijolos.....	22
2.2.2 Camada de Carga Espacial	26
2.3 Correlação entre estrutura de defeitos e as propriedades elétricas	31
2.3.1 Condutividade elétrica em óxidos	31
2.3.1.1 Condutividade iônica.....	32
2.3.1.2 Condutividade eletrônica.....	33
2.3.2 Estrutura de defeitos	35
2.3.3 Técnicas de caracterização elétrica	39
2.3.3.1 Condutividade versus pressão parcial de oxigênio	39

2.3.3.2	Técnica de eletrodo bloqueante	41
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
3.1	Desafios de energia: Pilhas a Combustível e a economia de hidrogênio...	45
3.2	Materiais com estrutura fluorita como potenciais candidatos a eletrólito sólido	49
3.3	Eletrólito Sólido: Céria.....	52
3.3.1	Estrutura Cristalina	52
3.3.2	Condutividade Elétrica.....	53
3.3.3	Influência do tamanho de grão nas propriedades elétricas do contorno de grão	59
3.3.4	Efeito de tamanho de grão nanométrico e de interfaces na condutividade iônica	64
3.3.5	Condutividade em óxido de cério nanocristalino puro e dopado ...	65
3.3.6	Redução da temperatura de sinterização de eletrólitos de céria através do processamento de nanopós.....	68
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	73
4.1	Preparação de amostras.....	73
4.1.1	Preparação de pós	74
4.1.2	Sinterização.....	75
4.2	Caracterização dos corpos de prova	77
4.2.1	Medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado ..	77
4.2.2	Difração de raios X.....	78
4.2.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	78
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão.....	80
4.2.6	Medidas de Condutividade Elétrica	81
4.2.6.1	Espectroscopia de Impedância ao ar	81
4.2.6.2	Espectroscopia de Impedância variando pressão parcial de oxigênio	83
4.2.6.3	Medidas de eletrodo bloqueante	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87

5.1	Caracterização dos pós de partida	87
5.2	Análise de mecanismo de sinterização de CGd puro e com Zn e Co....	91
5.3	Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural de CGd puro e com Zn e Co	97
5.3.1	Método de conformação	98
5.3.2	Influência do teor e do tipo de aditivo de sinterização.....	103
5.3.3	Perfil de sinterização.....	109
5.3.4	Análise de XPS	116
5.4	Caracterização Elétrica.....	123
5.4.1	Influência do processamento cerâmico nas propriedades elétricas de CGd puro e dopado com Zn e Co	126
5.4.2	Efeito do zinco e do perfil de sinterização nas propriedades elétricas de CGd	137
5.4.3	Efeito do tamanho de grãos nas propriedades elétricas de CGd	149
5.5	Comportamento eletrolítico.....	155
5.5.1	Medidas de Condutividade Variando Pressão Parcial de Oxigênio	155
5.5.2	Medidas de eletrodo bloqueante.....	161
5.5.3	Número de transporte iônico.....	178
6	CONCLUSÕES.....	183
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	185
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187
	ANEXO A.....	199

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Inclinações de Vegard para os principais dopantes utilizados em céria [17].	70
Tabela 4.1: Composição e denominação das amostras estudadas.....	73
Tabela 4.2: Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.	73
Tabela 4.3: Dados de pico e patamar utilizado para sinterização em duas etapas para amostras preparadas no Brasil e em Portugal.	76
Tabela 5.1: Área específica e tamanho de partícula dos pós de partida. 88	
Tabela 5.2: Parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos pós de céria (NanoTek), de CGd (Fuel Cell Materials), CGd-0.4Zn e CGd-2Zn.....	91
Tabela 5.3: Método de conformação e correspondente denominação. ...	98
Tabela 5.4: Parâmetro de rede e densidade teórica das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	99
Tabela 5.5: Tamanho médio de grão para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	107
Tabela 5.6: Composição CGd sinterizada a 1100 °C-1000 °C.	110
Tabela 5.7: Composição CGd sinterizada com patamar a 1000 °C/10h.	110
Tabela 5.8: Composição CGd sinterizada com pico a 1300 °C e tempo de patamar de 10h.	110
Tabela 5.9: Valores de raio iônico para dopantes utilizados na céria. ...	114
Tabela 5.10: Amostras sinterizadas a 950 °C-850 °C/24h.....	115
Tabela 5.11: Composição e denominação das amostras estudadas.....	117
Tabela 5.12: Energias de ligação (eV) das características espectrais de C 1s.	118
Tabela 5.13: Energias de ligação (eV) das características espectrais de Ce 3d.	120
Tabela 5.14: Energias de ligação (eV) das características espectrais de Gd 4d.	121

Tabela 5.15: Energias de ligação (eV) das características espectrais de O 1s.....	123
Tabela 5.16: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizados a 1200 °C-1000 °C, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C.....	141
Tabela 5.17: Valores de energia de ativação do contorno de grão e espessura do contorno de grão (δ_{cg}) calculado a 300 °C para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizados a 1200 °C-1000 °C, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C.....	143
Tabela 5.18: Valores de condutividade total (σ_t) a 300 °C e 800 °C, de energia de ativação para a condutividade elétrica total delimitada pela temperatura de 400 °C.	154
Tabela 5.19: Composições avaliadas por condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.	159
Tabela 5.20: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.	159
Tabela 5.21: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.	160
Tabela 5.22: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.	160
Tabela 5.23: Composições avaliadas pela técnica de eletrodo bloqueante.	161
Tabela 5.24: Condutividade eletrônica medida pela técnica de eletrodo bloqueante (EB) comparada com a medida por condutividade em função de pO_2	162
Tabela 5.25: Condutividade iônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante (EB) para as composições corrigidas por difusão comparada com a medida por espectroscopia de impedância.....	167
Tabela 5.26: Condutividade iônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante (EB) para as composições corrigidas por difusão comparada com a medida por espectroscopia de impedância.....	168

Tabela 5.27: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 173

Tabela 5.28: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 173

Tabela 5.29: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 174

Tabela 5.30: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos [1].	6
Figura 2.2: Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização em estado sólido. O fluxo de massa tem origem na superfície, no interior da partícula ou no contorno de grão, porém, o destino é sempre o pescoço.....	14
Figura 2.3: Estágios de sinterização (0) compacto a verde, (I) formação de pescoço, (II) formação da área de pescoço e dos poros abertos e contínuo, (III) estágio final de sinterização com porosidade fechada [18].	16
Figura 2.4: Tamanho de grãos de Y_2O_3 sinterizada em duas etapas (Esquema de aquecimento mostrada na inserção) [21].	20
Figura 2.5: Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e seu respectivo (b) modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo. Onde L é a espessura da amostra, d_g é o tamanho do grão e δ_{cg} é a espessura do contorno de grão. Índices: el =interface eletrodo-cerâmica, g =grão, cg =contorno de grão, \perp_{cg} = contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos e \parallel_{cg} =contorno de grão paralelo às interfaces dos eletrodos. Adaptado de [24].	24
Figura 2.6: Esquema do contorno de grão consistindo em um núcleo positivo de carga compensada por duas camadas de carga espacial adjacentes. Os valores de x são definidos de tal modo que $x=0$ na interface entre a camada de carga espacial e o núcleo de contorno de grão, enquanto que longe do interior de grão $x=\infty$. A linha tracejada representa os perfis de concentração na camada de carga espacial para os dopantes, enquanto a linha cheia representa o perfil de potencial elétrico. Adaptada de [30].	29
Figura 2.7: Esquema de níveis de energia para (a) semiconductor intrínseco, (b) semiconductor extrínseco e (c) semiconductor não estequiométrico [16].	33
Figura 2.8: Diagrama de Brouwer e condutividade relacionada (no detalhe) para um óxido MO_2 puro com defeitos anti-Frenkel dominantes. A seta	

azul mostra o estreito domínio de pO_2 onde a condutividade iônica prevalece sobre a condutividade eletrônica, dentro da região onde os defeitos intrínsecos iônicos são dominantes ($[O_o^{\bullet}] = [V_o^{\bullet}]$). A condutividade total, na maior parte eletrônica, mostra uma forte dependência com pO_2 [27]...... 38

Figura 2.9: Diagrama de Brouwer e condutividade relacionada (no detalhe) de um óxido MO_2 com defeitos anti-Frenkel e dopados com um cátion trivalente (M'_{Ce}) para gerar vacâncias de oxigênio (V_o^{\bullet}). A seta azul mostra o amplo domínio de pO_2 onde a condutividade iônica prevalece sobre a condutividade eletrônica, dentro da região onde as vacâncias de oxigênio positivas são criadas para equilibrar a carga negativa do dopante ($[M'_{Ce}] = 2[V_o^{\bullet}]$). A condutividade total é constante dentro deste amplo domínio de pO_2 e o material comporta-se como um eletrólito puro dentro de uma grande fração desta faixa de condutividade constante [27]...... 39

Figura 2.10: Diagrama esquemático de sensor de ZEI [36]. 41

Figura 2.11: Circuito equivalente para o comportamento dc de um condutor misto. 43

Figura 3.1: Esquema geral de uma pilha a combustível [45]. 47

Figura 3.2: Princípio de funcionamento das pilhas PaCOS, MCFC, PAFC, PEMFC e ACF [46]. 48

Figura 3.3: Condutividade total de vários condutores iônicos em função do inverso da temperatura: ZEI, $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$; CGd, $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$; LSGM, $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$; LAMOX, $La_2Mo_2O_9$, Si-apatita, $La_{10}(Si_3O_4)_6O_3$ e Ge-apatita, $La_{10}(GeO_4)_6O_{3,84}$ [52]. 51

Figura 3.4: Estrutura fluorita (esferas maiores e escuras: íon cério e esferas menores e claras: íon oxigênio). 53

Figura 3.5: A modelo de estrutura de céria dopada. Os pequenos círculos são íons de oxigênio. O cubo branco indica vacâncias de oxigênio. As setas mostram o deslocamento de íons de oxigênio para uma vacância ao longo da direção [100] [56]. 55

Figura 3.6: Dependência da condutividade iônica de $(CeO_2)_{0,8}(LnO_{1,5})_{0,2}$ a 800 °C com o raio do cátion dopante [58]. 56

Figura 3.7: Condutividade isotérmica de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ a 500 °C em função da concentração de Gd mostrando dados para a condutividade do grão, contorno de grão e total [59].	57
Figura 3.8: Superestrutura do tipo C da estrutura ordenada de vacâncias de oxigênio [61].	59
Figura 3.9: Mecanismo especulado para a formação de micro/nanodomínios na céria dopada. Características microestruturais da amostra sinterizada a (a) 1000 °C (ou menos), (b) de 1000 a 1400 °C, (c) 1450 °C (ou mais) [54].	61
Figura 3.10: Diagrama esquemático ilustra a discrepância na morfologia da segregação de dopante no interior dos grãos e contornos de grão (e), associado com o crescimento dos grãos durante a sinterização (a-d) [64].	63
Figura 4.1: Desenho esquemático indicando a sinterização em duas etapas.	76
Figura 4.2: Esquema de um espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b) (R_g = resistência do interior do grão, R_{cg} = resistência do contorno de grão, C_g = capacitância do interior do grão, C_{cg} = capacitância do contorno de grão) [85].	82
Figura 4.3: Representação esquemática do forno de atmosfera controlada utilizado na determinação da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.	84
Figura 4.4: Representação esquemática do método de eletrodo bloqueante.	85
Figura 5.1: MET do pó de céria (NanoTek).	88
Figura 5.2: MET do pó de CGd (Fuel Cell Materials).	89
Figura 5.3: MET do pó de CGd-0.4Zn preparado em moinho de alta energia e com moagem a seco.	89
Figura 5.4: MET do pó de CGd-2Co preparado em moinho de alta energia e com moagem a seco.	90
Figura 5.5: Difratoograma de raios X dos pós de céria (NanoTek), de CGd (Fuel Cell Materials), CGd-0.4Zn e CGd-2Zn.	91

Figura 5.6: Taxa de retração linear $[d(\Delta L/L_o)/dT]$ em função da temperatura para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.	93
Figura 5.7: Densificação relativa em função da temperatura para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.	93
Figura 5.8: Micrografia de superfícies de fratura das amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h de (a) CGD, (b) CGD-0.4Zn, (c) CGD-1Zn e (d) CGD-Co.	96
Figura 5.9: Densidade a verde e após a sinterização a 1200 °C-1000 °C/10h das composições CGd, CGd-0.4Zn e CGd-2Co.	99
Figura 5.10: MEV de superfícies de fratura de (a) CGd-p e (b) CGd-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	101
Figura 5.11: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CGd-0.4Zn-ps, (b) CGd-0.4Zn-pu e (c) CGd-0.4Zn-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	101
Figura 5.12: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CGd-2Co-ps, (b) CGd-2Co-pu e (c) CGd-2Co-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	102
Figura 5.13: Difração de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	103
Figura 5.14: MET das composições (a) CGd e (b) CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	104
Figura 5.15: Densidade a verde e após a sinterização a 1200 °C-1000 °C/10h das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.	105
Figura 5.16: MEV de superfícies de fratura de (a) CGd e de superfícies polidas e atacadas termicamente de (b) CGd-0.2Zn, (c) CGd-0.4Zn, (d) CGd-1Zn e (e) CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	106
Figura 5.17: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CeO ₂ , (b) CeO ₂ -0.4Zn e (c) CeO ₂ -2Co sinterizados a 1300 °C/2h.	108
Figura 5.18: Mapeamento realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura de CeO ₂ -2Co sinterizados a 1300 °C/2h.	109

Figura 5.19: Medidas de densificação das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização.....	111
Figura 5.20: Tamanho médio de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização.....	111
Figura 5.21: Parâmetro de rede para diferentes perfis de sinterização.	113
Figura 5.22: MEV de superfície de fratura de amostras (a) CGd-0.4Zn e (b) CGd-1Zn sinterizadas 950 °C-850 °C/24h.	116
Figura 5.23: Espectros C 1s obtidos por XPS da superfície de CGd.....	117
Figura 5.24: Espectros C 1s obtidos por XPS das superfícies de (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.	118
Figura 5.25: Espectro Ce 3d obtido por XPS da superfície de CGO.	119
Figura 5.26: Espectros Ce 3d obtidos por XPS das superfícies de (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.....	120
Figura 5.27: Espectros Gd 4d obtidos por XPS das superfícies de CGd comparado com (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.....	121
Figura 5.28: Espectros O 1s obtidos por XPS das superfícies de CGd comparado com (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.....	122
Figura 5.29: Espectro de impedância, medido a 250 °C, das amostras CGd pura sinterizadas a 1200 °C- 1000 °C/10h obtidas por prensagem e conformação por suspensão.....	124
Figura 5.30: Espectro de impedância medido a 250 °C e respectivo ajuste das amostras CGd pura sinterizadas a 1200 °C- 1000 °C/10h obtidas por conformação por suspensão (a) e prensagem (b).	125
Figura 5.31: Gráficos de Arrhenius para (a) condutividade elétrica do grão, (b) de contorno de grão macroscópica e (c) total da composição CGd obtida por prensagem e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.	126
Figura 5.32: Espectros de impedância, medidos a 250 °C, das amostras CGd-0.4Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por diferentes processos de conformação.	127

Figura 5.33: Espectros de impedância, medidos a 250 °C, das amostras CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por diferentes processos de conformação.....	127
Figura 5.34: Condutividade de grão da composição CGd-0.4Zn obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.	128
Figura 5.35: Condutividade de grão da composição CGd-2Co obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.	128
Figura 5.36: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação.	129
Figura 5.37: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação.	130
Figura 5.38: Energia de associação para CGd-0.4Zn e CGd-2Co sinterizados a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos por diferentes processos de conformação.....	132
Figura 5.39: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão macroscópica (a) e microscópica (b) da composição CGd-0.4Zn obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.	133
Figura 5.40: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno macroscópica (a) e microscópica (b) da composição CGd-2Co obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.	133
Figura 5.41: Valores de tamanho médio de grão e condutividade de contorno de grão macroscópica a 300 °C para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação.....	134
Figura 5.42: Valores de tamanho médio de grão e condutividade de contorno de grão macroscópica a 300 °C para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação.....	134

- Figura 5.43: Valores de espessura de contorno de grão calculados a 300 °C e energia de ativação do contorno de grão para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação. 135
- Figura 5.44: Valores de espessura de contorno de grão calculados a 300 °C e energia de ativação do contorno de grão para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação. 136
- Figura 5.45: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total das composições CGd-0.4Zn (a) e CGd-2Co (b) obtidas por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h. 136
- Figura 5.46: Espectro de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h e medido a 250 °C. 137
- Figura 5.47: Espectro de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1300 °C-900 °C/10h e medido a 250 °C. 138
- Figura 5.48: Espectros de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1300 °C-1000 °C/10h e medido a 250 °C. 138
- Figura 5.49: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica do grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c). 139
- Figura 5.50: Energia de associação para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização. 141
- Figura 5.51: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica macroscópica e microscópica de contorno de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c). 142
- Figura 5.52: Razão entre condutividades de grão e microscópica de contorno de grão em função da temperatura das composições (a) CGd, (b)

CGd-0.2Zn, (c) CGd-0.4Zn e (d) CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C/10h.....	145
Figura 5.53: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c).	147
Figura 5.54: Condutividade total a 800 °C das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C/10h.....	148
Figura 5.55: Espectro de impedância para composições CGd-1Zn medido a 250 °C e com diferentes tamanhos de grãos.....	149
Figura 5.56: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd.	150
Figura 5.57: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd-0.4Zn.....	151
Figura 5.58: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd-1Zn.....	152
Figura 5.59: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.....	156
Figura 5.60: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10 medidos a 850 °C.	156
Figura 5.61: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio (a) e curva de ajuste dos dados experimentais (b).....	158
Figura 5.62: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas.	162
Figura 5.63: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas.	163
Figura 5.64: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas. ...	164

Figura 5.65: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h com valores de I e V corrigidos.....	166
Figura 5.66: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada considerando as duas contribuições de condutividade por <i>hopping</i> e n+p. ...	172
Figura 5.67: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h com valores de I e V corrigidos.....	172
Figura 5.68: Número de transporte iônico para a composição CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos através de σ versus pO_2 e medidos em várias temperaturas.	179
Figura 5.69: Número de transporte iônico para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos através de σ versus pO_2 e medido a 800 °C.....	180
Figura 5.70: Número de transporte iônico para as composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h comparando dados obtidos através de σ versus pO_2 e eletrodo bloqueante/espectroscopia de impedância medido a 800 °C para (a) CGd-2Co, sem necessidade de correção de I e V; e (b) CGd corrigido por <i>hopping</i>	181
Figura 5.71: Número de transporte iônico para as composições CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização obtidos através de σ versus pO_2	182
Figura A.1: Difratogramas de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por conformação por suspensão.	199
Figura A.2: Difratogramas de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por prensagem de pós moídos a úmido, exceto para CGd.....	200
Figura A.3: Difratogramas de raios X das composições de CGd obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1100 °C-1000 °C com diferentes tempos de patamares.....	200
Figura A.4: Difratogramas de raios X das composições de CGd-0.4Zn obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 950 °C-850 °C com diferentes tempos de patamares.	201

Figura A.5: Difratogramas de raios X das composições de CGd-1Zn obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 950 °C-850 °C com diferentes tempos de patamares.	201
Figura A.6: Difratogramas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.	202
Figura A.7: Difratogramas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1300 °C-900 °C/10h.	203
Figura A.8: Difratogramas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1300 °C-1000 °C/10h.	204
Figura A.9: CGd sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.	205
Figura A.10: CGd sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.	205
Figura A.11: CGd-0.2Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.	206
Figura A.12: CGd-0.2Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.	206
Figura A.13: CGd-0.4Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.	207
Figura A.14: CGd-0.4Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.	207
Figura A.15: CGd-1Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.	208
Figura A.16: CGd-1Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.	208

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

J_x : fluxo de difusão da espécie

$\frac{\partial C}{\partial x}$: gradiente de concentração

D : coeficiente de difusão

M : mobilidade atômica ao longo do contorno de grão

C : densidade de portadores

$\nabla\mu$: gradiente do potencial químico

$\frac{\perp}{cg}$: contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos

$\frac{\parallel}{cg}$: contorno de grão paralelo às interfaces dos eletrodos

R_g : resistência do grão

R_{cg} : resistência do contorno de grão

R_t : resistência total

σ_g : condutividade elétrica do grão

σ_{cg}^{macro} : condutividade macroscópica de contorno de grão

σ_{cg}^{micro} : condutividade microscópica de contorno de grão

σ_t : condutividade elétrica total

L : espessura da amostra

A : área do eletrodo

ϵ_0 : permissividade do vácuo

ϵ_g : permissividade do grão

ϵ_{cg} : permissividade do contorno de grão

$\epsilon_0\epsilon_r$: permissividade absoluta do material

C_g : capacitância do grão

C_{cg} : capacitância do contorno de grão

d_g : tamanho do grão

δ_{cg} : espessura do contorno de grão

λ^* : largura da camada de carga espacial

b : espessura do núcleo do contorno de grão

R : constante dos gases perfeitos

F : constante de Faraday

$\Delta\varphi_0$: barreira Schottky

σ : condutividade elétrica

n : concentração de portadores de carga

q : carga do portador

e : carga elementar

μ : mobilidade dos portadores de carga

σ_i : condutividade iônica

σ_e : condutividade eletrônica

σ_n : condutividade eletrônica do tipo n

σ_p : condutividade eletrônica do tipo p

σ_h : condutividade por *hopping*

z : valência do íon

t : número de transferência ou de transporte

t_i : transferência iônica

t_e : transferência eletrônica

E_a : energia de ativação

E_f : energia de formação de vacâncias

E_m : energia de migração

E_{ass} : energia de ligação ou associação de defeitos

ΔG : energia livre de Gibbs

k : constante de Boltzmann

T : temperatura

pO_2 : pressão parcial de oxigênio

V : tensão

I : corrente elétrica

J_e : densidade de corrente eletrônica

σ_n^0 e σ_p^0 : condutividade eletrônica do tipo n e tipo p extrapoladas para pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm

σ_n^* e σ_p^* : condutividade eletrônica do tipo n e tipo p na pressão parcial de oxigênio no eletrodo de referência

X : inclinação de Vegard

ρ : densidade

ω_o : frequências de relaxação

τ_o : constantes de tempo associadas

CPE: Constant Phase Element

Q : pseudo-capacitância

A_{esp} : área específica

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e o aumento na emissão dos gases do efeito estufa (como dióxido de carbono) decorrente da dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para geração de energia, são grandes motivadores para o desenvolvimento de estudos de fontes alternativas de produção de energia elétrica. Além disso, a população mundial continua a crescer de modo que deverá duplicar até meados do século 21. Sem contar que o mundo contemporâneo é fortemente dependente de energia elétrica e com o aumento da população, esta dependência só tende a aumentar. Em conjunção com esses fatores, o contínuo desenvolvimento socioeconômico, em escala global e nacional, requer uma melhor qualidade e um maior grau de confiabilidade da energia elétrica distribuída.

Dessa forma, a pesquisa é intensa na busca de geração de energias alternativas, que sejam econômicas e ecologicamente viáveis. Certamente, energia é um dos fatores mais importantes que devem ser considerados em discussões de desenvolvimento sustentável. É neste cenário que pilhas a combustível destacam-se como uma tecnologia bastante promissora tendo como característica intrínseca a elevada eficiência de conversão de energia. Estes são dispositivos eletroquímicos cuja função é produzir eletricidade e calor mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante.

Materiais utilizados em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) vêm sendo desenvolvidos intensamente nos últimos anos com o intuito de reduzir a temperatura de operação e aumentar a durabilidade dos componentes da pilha. Isto pode ser alcançado em parte com o desenvolvimento de novos materiais, incluindo eletrólitos de óxido sólidos, pois estes são os componentes fundamentais das PaCOS. O material até hoje mais usado é a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) devido a sua elevada condutividade iônica, estabilidade química e mecânica nas condições de operação da pilha. Sua desvantagem está no fato de que, para se obter elevado rendimento, a temperatura de operação da pilha é de ~ 1000 °C.

Neste contexto, eletrólitos baseados em céria, que apresentam uma das maiores condutividades elétricas entre óxidos de estrutura fluorita, têm sido investigados ao longo dos últimos 20 anos como uma alternativa à ZEI para PaCOS. A vantagem do uso de céria é a sua elevada condutividade iônica, significativamente superior, 2 ordens de grandeza, à das soluções sólidas de zircônia em temperaturas inferiores o que tornaria possível, em princípio, a redução da temperatura de operação de 800-1000 °C para 550-650 °C. A principal desvantagem relacionada ao uso da céria é a sua baixa sinterabilidade, sendo que mesmo acima de 1500 °C é difícil sua completa densificação. Paralelo a isso está o fato que em altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio, o cério sofre redução $Ce^{+4} - Ce^{+3}$, dando origem a uma indesejada condutividade eletrônica. Além do mais, a condutividade elétrica específica do contorno de grão é de três a quatro ordens de magnitude menor que a do grão. Sendo assim, uma forma de aperfeiçoar as propriedades da céria é a utilização de pós de dimensões nanométricas. Por apresentarem maior área superficial e maior força motriz de sinterização os pós nanométricos atingem a densidade requerida em temperaturas bem inferiores se comparados aos pós micrométricos, evitando assim problemas de redução.

Neste trabalho, eletrólitos baseados em céria dopada com gadolínia foram obtidos por diferentes rotas de processamento a fim de estudar o efeito do processamento nas propriedades elétricas. Com o intuito de reduzir a temperatura de sinterização e estudar o efeito dos aditivos de sinterização, amostras de CGd de pós nanométricos foram co-dopadas com Co e Zn. A quantidade de zinco adicionada foi variada (0,2 a 1% mol) e o efeito na microestrutura e propriedades elétricas foi avaliado. Os resultados obtidos indicaram que quantidades apropriadas de Zn podem melhorar tanto a sinterabilidade quanto as propriedades elétricas de CGd. A condutividade elétrica total das amostras estudadas neste trabalho mostrou-se coerente com os valores apresentados na literatura e em algumas situações foram obtidos valores de condutividade total superior a estes (0,105 S/cm a 800 °C).

Parte deste trabalho foi realizado como atividade do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES, totalizando um ano de

doutorado sanduíche no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, sob orientação do professor Dr. Fernando M. B. Marques.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Desenvolvimento de eletrólitos sólidos nanoestruturados

A condutividade iônica de eletrólitos é dependente do processamento cerâmico bem como das propriedades intrínsecas do material em si e pode ser influenciada por vários parâmetros. Composição química, concentração de dopantes e condições de processamento podem mudar as propriedades tanto de grão quanto de contorno de grão de forma inter-relacionada e têm, por sua vez, forte influência nas propriedades elétricas do material. Dessa forma, é importante distinguir as propriedades intrínsecas e as propriedades características, isto é, que dependem da microestrutura de uma cerâmica [1, 2]. As propriedades intrínsecas são determinadas pela estrutura em escala atômica, como por exemplo, ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica, e se o material é frágil, magnético, ferroelétrico ou semicondutor. Em contraste, muitas das propriedades fundamentais para as aplicações de engenharia de materiais são fortemente dependentes da microestrutura (tamanho de grão e fração de contornos de grão), como por exemplo, resistência mecânica, condutividade elétrica e constante dielétrica [3, 4].

A relação entre a composição, microestrutura, processamento e condutividade em cerâmicas policristalinas é ilustrada na Figura 2.1. As propriedades intrínsecas devem ser consideradas no momento da seleção de materiais e o papel do processamento é produzir uma microestrutura com as propriedades de engenharia desejadas. Por exemplo, a condutividade elétrica da céria vai depender significativamente da microestrutura (tamanho de grão, porosidade e da presença de fases secundárias) [1]. Na prática, o ceramista, que deseja desenvolver um produto com um determinado conjunto de propriedades, identifica a microestrutura necessária e projeta as condições de processamento que irá produzir esta determinada microestrutura.

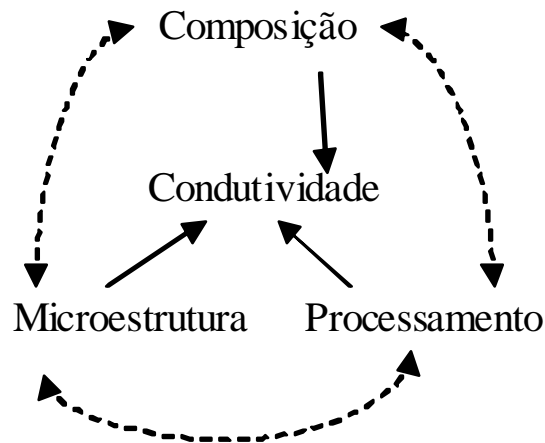


Figura 2.1: Correlação entre composição, microestrutura, processamento e condutividade em materiais policristalinos [1].

As condições de processamento podem influenciar bastante a condutividade elétrica de eletrólitos. Estes incluem diferentes processos de conformação e sinterização para preparar cerâmica com uma microestrutura controlada (tamanho de grão, pureza e densidade). Os desenvolvimentos mais recentes sobre as relações condutividade-microestrutura em materiais de eletrólitos sólidos cerâmicos estão essencialmente centrados em duas direções: a primeira é a otimização da microestrutura, condições de processamento e composição de materiais de eletrólitos sólidos a fim de melhorar o seu desempenho; a segunda direção, intimamente associada ao recente avanço de materiais em escala nanométrica, é focada nas propriedades de condutores de íons oxigênio nanocristalinos. Otimização da composição do eletrólito, microestrutura e condições de processamento podem elevar de forma significativa a condutividade iônica. Na ausência de materiais de eletrólitos disponíveis para utilização em PaCOS de temperatura intermediária (TI-PaCOS), modificação das condições de contorno de grão e de engenharia em nanoescala tem se mostrado uma forma mais eficaz de aumentar a condutividade iônica de eletrólitos [1, 2].

O interesse em nanopartículas cerâmicas e sua transformação em nanomateriais tem recebido atenção especial nos últimos anos devido às suas

propriedades diferenciadas. Estas novas propriedades estão ligadas à alta densidade de contornos de grão e interfaces que resultam de sua estrutura nanométrica. Nanocerâmicas podem ser densificadas em temperaturas de sinterização mais baixas, o que inibe o crescimento de grãos e proporcionam excelentes propriedades estruturais. O processamento de pós nanométricos com suas características de elevada área superficial e alta reatividade podem levar as microestruturas muito melhores (distribuição mais homogênea em nível atômico, alta densidade e distribuição uniforme de tamanho de grão) na cerâmica sinterizada, reduzir a temperatura de processamento e produzir um material com propriedades superiores [5, 6]. Mas também é necessário, para o ponto de partida para a sinterização, ter um corpo com alta densidade a verde, constituído de partículas com grande área superficial específica de forma que se possa obter elevada densificação [7].

Porém, é importante ressaltar que o fato de se obter um pó de natureza nanométrica não é suficiente para garantir uma boa sinterabilidade. Devido à elevada área superficial e atividade química das nanopartículas, a aglomeração e subsequente ou concomitante formação de aglomerados são os principais problemas enfrentados na conformação de pós nanométricos. Agregados duros são prejudiciais aos comportamentos de compactação e sinterização. A atração entre as partículas advém de forças eletrostáticas, forças de van der Waals e forças de adsorção de superfície que se tornam muito mais significativas com a redução do tamanho de partículas [8, 9]. Devido a essas características únicas de pós nanométricos, torna-se necessário analisar os processos de conformação e sinterização de nanocerâmica de forma a obter um corpo sinterizado com as características iniciais de tamanho do pó.

2.1.1 Processamento cerâmico de nanomateriais

A produção de cerâmicas nanoestruturadas plenamente densas exige um controle cuidadoso de cada etapa do processamento cerâmico, desde a síntese do pó até o estágio final de sinterização. Além disso, cada passo pode ter um efeito negativo sobre o seguinte. O empacotamento de partículas e os

consequentes efeitos na sinterização são de suma importância no processamento do pó cerâmico.

O principal objetivo das técnicas de síntese química de pó cerâmico é obter um material precursor homogêneo, com estequiometria controlada e morfologia das partículas também controlada. A seleção adequada do método de síntese é muito importante na determinação do tamanho de partícula e na homogeneidade do pó cerâmico. Numerosas técnicas têm sido desenvolvidas para sintetizar pós nanométricos, como sol-gel, precipitação hidrotérmica, processos de combustão, etc. Estas técnicas e suas modificações muitas vezes resultam em características do pó específico, como morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partícula que pode ter impactos importantes sobre a homogeneidade e densidade do compacto verde [10].

2.1.1.1 Conformação de nanopós

As características microestruturais da peça a verde resultante irão depender das propriedades do pó inicial e das etapas de conformação que deverão assegurar à peça conformada as características microestruturais desejadas tais como porosidade, distribuição de tamanho de poros e tamanho de grão, que irão determinar as propriedades do produto final. Décadas de pesquisa em processamento cerâmico mostraram que a uniformidade e homogeneidade do empacotamento de partículas no corpo a verde tem um enorme impacto sobre a forma como o corpo a verde irá densificar durante a sinterização. A etapa de conformação envolve vários conceitos importantes, como por exemplo química coloidal, empacotamento de partículas e reologia de suspensões, que devem ser levados em conta nos processos que visam formar corpos sólidos com formas definidas. A conformação de pós cerâmicos pode ser realizada por diferentes técnicas e os métodos de conformação são determinados pelas características das matérias-primas e pela forma final do produto desejado [3, 4, 11].

Um grande problema na conformação de pós nanométricos é a incapacidade de reter as características iniciais durante a fase de consolidação. Devido à grande área interfacial por unidade de volume de materiais

nanocristalinos, as técnicas de conformação padrão, como prensagem uniaxial ou isostática, resultam em um produto final com uma microestrutura bastante heterogênea e tamanho de grão elevado [8]. Para evitar aglomeração e obter um compacto a verde uniforme, muitas vezes é utilizada o processamento a partir de suspensões de nanopós.

2.1.1.1.1 Prensagem a seco

O processo de conformação de materiais cerâmicos por prensagem é um dos mais simples e mais amplamente usados na indústria cerâmica devido à sua habilidade de conformar rapidamente com boa tolerância dimensional, utilizando equipamentos altamente mecanizados e automáticos. A prensagem pode ser definida como compactação e conformação simultânea de um pó granulado contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão [3, 4]. A compactação compreende etapas específicas que envolvem deslizamento e rearranjo das partículas e posterior compressão elásticas dos pontos de contato das partículas.

Em função do princípio da aplicação da pressão, a prensagem pode ser dividida em dois tipos: uniaxial e isostática. A prensagem uniaxial consiste no confinamento do pó em uma matriz, geralmente metálica, e a compactação do pó se dá pela aplicação de pressão na direção axial através de punções. A prensagem isostática por sua vez consiste na aplicação de pressão sobre um molde flexível que contem o pó a ser compactado. Neste procedimento a pressão aplicada sobre a peça não é mais em uma única direção, mas em todas as direções, assegurando uma distribuição homogênea da pressão. Dessa forma, a prensagem isostática resulta numa compactação mais uniforme do pó quando comparada à prensagem uniaxial. Pode ocorrer também que o pó seja prensado uniaxialmente e depois inserido no molde de borracha para ser reprensado isostaticamente, reduzindo seus defeitos [3, 4].

Um dos pontos mais importantes na prensagem uniaxial é o preenchimento uniforme do molde. Para isso é necessário um pó com boa fluidez. A fricção entre as partículas afeta a capacidade de fluir de um pó, o que pode resultar em variações de empacotamento de partículas, levando a

deformações da peça e regiões com heterogeneidades. Este é um dos principais problemas na utilização de pós nanométricos, uma vez que, por possuírem elevada área superficial, as partículas possuem uma elevada reatividade facilitando a formação de aglomerados. A formação de aglomerados impede que o pó tenha uma boa fluidez. Com isso, o deslizamento e rearranjo de partículas em pós nanométricos são severamente restringidos devido às forças de atrito entre elas. As partículas atraídas por interações fracas podem deslizar facilmente para o interior dos vazios durante a compactação, enquanto as partículas aglomeradas requerem elevadas forças de cisalhamento para quebrar a ligação entre elas para então poderem movimentar-se. Dessa forma, a distribuição heterogênea da pressão após a prensagem uniaxial devido às elevadas forças de atrito no pó nanocristalino, muitas vezes resulta em heterogeneidades na cerâmica final, uma vez que a sinterização irá produzir cerâmicas com crescimento de grãos heterogêneos, baixa densidade e poros grandes [8, 9].

Para solucionar o problema da fluidez, as partículas finas que constituem o pó são granuladas. Esses grânulos apresentam fluidez necessária para o preenchimento uniforme do molde e são facilmente destruídos durante a compactação. Industrialmente, os grânulos geralmente são produzidos por atomização. Porém, quando se trabalha em pequena escala, a granulação pode ser feita manualmente fazendo com que o pó passe pela rede de uma peneira de abertura de malha adequada, de acordo com o tamanho do grânulo que se deseja obter. Como eles têm uma influência significativa sobre o comportamento da fluidez e compactação do pó, as características dos grânulos devem ser controladas durante o processo de granulação através da adição de aditivos. A adição, por exemplo, de lubrificantes antes da compactação pode levar a um melhor deslizamento e rearranjo de partículas durante a compactação. Dessa forma, as propriedades do pó devem ser controladas em termos de tamanho de grânulos, densidade, umidade e conseqüentemente a fluidez dos pós obtidos [4, 11]. Pós para prensagem devem possuir elevada fluidez, densidade relativamente alta, composto de grânulos deformáveis e estáveis em condições ambientais. O corpo a verde

não deve aderir ao molde e deve ser suficientemente forte para extração e manipulação posterior.

2.1.1.1.2 Conformação por suspensão

A microestrutura do pó consolidado (corpo a verde) tem um efeito significativo na etapa de sinterização subsequente. Se existirem variações na densidade de empacotamento no corpo a verde, o corpo sinterizado, em geral, terá heterogeneidades que, por sua vez, terá fortes consequências para as propriedades. O empacotamento uniforme de partículas no corpo verde é o objetivo da etapa de consolidação. Dessa forma, a crescente preocupação na obtenção de um corpo a verde com uma microestrutura homogênea levou a uma abordagem na utilização de consolidação de pós a partir de suspensões. A conformação de materiais cerâmicos a partir de suspensões apresenta potenciais vantagens, uma vez que o empacotamento de partículas cerâmicas é controlado na escala de tamanho de partículas e não na escala de tamanho de grânulos, o que tornam esses processos de conformação muito atrativos para o uso de pós nanométricos [3, 9]. Além do mais, a conformação direta a partir de suspensões, evitando a etapa de secagem, elimina muitos dos problemas de aglomeração inevitavelmente encontrados quando se utiliza a prensagem [12].

Existem várias técnicas de conformação a partir de uma suspensão, dentre as quais estão a colagem de barbotina, colagem de fita, colagem sob pressão e *gel casting*. Dentre essas técnicas a colagem de barbotina se destaca pela facilidade de processamento e baixo custo envolvido [11].

A colagem de barbotina é a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente. Esta técnica consiste na preparação de uma suspensão (barbotina) com as matérias-primas dispersas em um líquido com teor de sólidos elevado, a qual é vertida em um molde poroso, normalmente gesso, com o formato da peça que se quer produzir em negativo. O líquido é drenado para o interior do molde por capilaridade, fazendo com que haja a aproximação das partículas cerâmicas em suspensão no líquido, que irão se depositar na parede do molde. Quando a

parede atinge a espessura desejada, o excesso de suspensão é removido e o material consolidado é submetido a secagem, sendo posteriormente desmoldado. Pode-se também deixar a colagem ocorrer até que todo o líquido seja absorvido pelo molde de gesso, formando, assim, um sólido maciço [3, 11].

A preparação dos corpos de alta densidade a verde se baseia na preparação de suspensões com alta fração de volume e bem dispersa, com valores de baixa viscosidade, de modo que as suspensões possam ser conformadas em várias formas complexas. Dessa forma, a suspensão deve ser cuidadosamente controlada, especialmente em relação ao desenvolvimento de forças repulsivas adequadas entre as partículas para permitir que elas deslizem umas sobre as outras, formando uma estrutura uniforme antes de se tornar rígida. Esta condição é mais difícil de alcançar com partículas nanométricas [7, 13].

A química de superfície de partículas nanométricas em uma suspensão pode ser sistematicamente alterada de modo que estas possam se organizar em configurações eficientes com um empacotamento ordenado. Se a força de atração é grande o suficiente, as partículas colidem e se unem, levando a uma rápida sedimentação dos aglomerados de partículas (floculação). Para que a dispersão ocorra, é necessário que seja alcançada uma condição de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão entre as partículas e a força de gravidade. Por isso, para evitar que haja aglomeração e aumento na viscosidade da suspensão faz-se o uso de aditivos, como dispersantes ou defloculantes. A função do dispersante é evitar aglomerações de partículas. Este esforço para separar as partículas conduz a um melhor empacotamento das mesmas, produzindo um corpo a verde mais homogêneo e aumentando a sinterabilidade, mesmo sem aumento da densidade a verde. Outro aditivo a ser utilizado na conformação de peças cerâmicas por conformação por suspensão é o ligante que atua para aumentar a resistência do corpo a verde, o suficiente para que ele possa ser manipulado e receber acabamento. É importante levar em conta o tipo e a quantidade de ligante que será adicionado para que este seja compatível com o veículo e o defloculante e que durante a sinterização, a

peça não fracture, uma vez que a remoção do ligante durante a sinterização é acompanhada pela liberação de gases [3, 4, 9, 11].

2.1.1.2 Sinterização de nanomateriais

Sinterização é o processo onde, por tratamento térmico em temperatura abaixo da temperatura de fusão, o pó conformado é transformado num corpo cerâmico rígido e denso devido a eventos de transporte de matéria. A sinterização pode ocorrer na presença ou na ausência de uma fase líquida. No caso de sinterização via fase líquida, as composições e as temperaturas de sinterização são escolhidas de modo que um líquido se forme durante o processo. Na ausência de uma fase líquida, o processo é referido como a sinterização no estado sólido.

O processo de densificação de pós convencionais é bem conhecido, no entanto, a densificação dos pós nanométricos apresenta alguns desafios. A densificação total de pós nanométricos pode ser obtida em temperaturas mais baixas do que para os pós convencionais, porém, normalmente os materiais nanocristalinos são menos tolerantes a defeitos existentes nos compactos a verde [9, 10, 14].

2.1.1.2.1 Força Motriz e processos de difusão na sinterização via estado sólido

A força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia superficial, isto é, transforma-se a alta energia existente entre as interfaces sólido-vapor do compacto a verde em uma energia mais baixa que é a aquela que envolve uma interface sólido-sólido dos contornos de grão.

Segundo Herring [15], em sua publicação sobre o efeito da mudança de escala em fenômenos de sinterização, elevada área de superfície aumenta a força motriz para a sinterização e a sinterização de nanopós ocorre a uma temperatura baixa. Herring definiu como sinterização qualquer mudança na forma que uma pequena partícula ou um aglomerado de partículas de composição uniforme sofre a uma temperatura elevada.

Para que o processo de sinterização ocorra é necessário que haja difusão e a matéria é transportada por difusão de átomos, íons ou outras espécies

carregadas [9]. Existem vários caminhos pelos quais a difusão pode ocorrer e são estes caminhos que definem os mecanismos de sinterização. Os vários mecanismos envolvidos durante os estágios de sinterização são (i) difusão pela superfície, (ii) difusão pela rede, (iii) transporte de vapor (evaporação/condensação), (iv) difusão através dos contornos de grão, (v) difusão pela rede (contorno de grão) e (vi) fluxo viscoso, Figura 2.2. Qualquer combinação destes processos é possível em todos os estágios, e em todos os casos a força motriz é a redução da energia livre total do sistema. Porém, durante a sinterização, a redução da energia é acompanhada por processos de difusão que podem promover a densificação do corpo (mecanismos iv a vi) ou crescimento de grão da microestrutura (mecanismos i a iii). O maior problema na sinterização é que o processo de crescimento de grão reduz a força motriz para a densificação. Essa interação é algumas vezes expressa pela afirmação de que na sinterização ocorre uma competição entre a densificação e crescimento de grão, que disputam pela migração de átomos, se o transporte ocorre através do crescimento de grão, então a densificação é limitada e vice-versa. Para se produzir uma cerâmica densa, deve-se limitar o crescimento de grão [3, 10, 16].

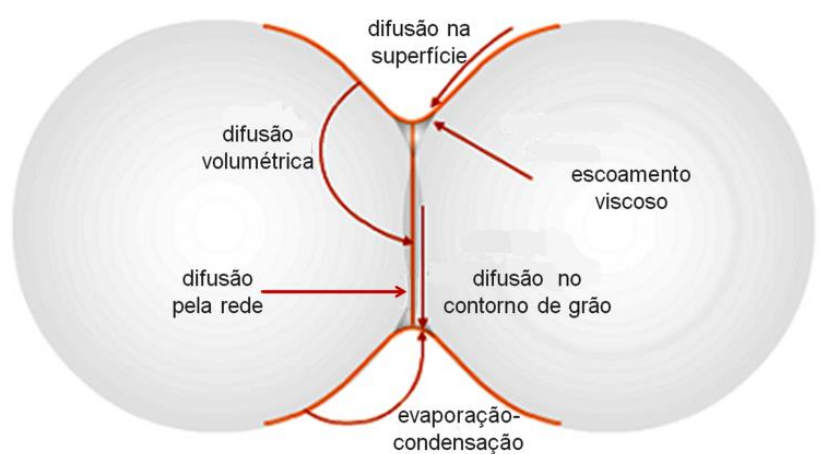


Figura 2.2: Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização em estado sólido. O fluxo de massa tem origem na superfície, no interior da partícula ou no contorno de grão, porém, o destino é sempre o pescoço.

As taxas de transporte de cada um destes mecanismos podem ser calculadas em termos dos parâmetros geométricos e certas constantes do material, tais como as tensões de superfície, os coeficientes de difusão, etc. Em um cristal, o fluxo difusivo de matéria é proporcional ao gradiente de potencial químico local da substância em difusão. O tamanho de partícula menor permite que o mecanismo de difusão ocorra principalmente via difusão de contorno de grão ao invés de difusão por rede, o que permite uma maior densificação sem crescimento de grão [15, 17].

A lei que rege a difusão é lei de Fick e a força motriz para as espécies se difundirem através de um meio é gradiente de concentração. A lei de Fick descreve a difusão de espécies através de um meio em função da distância, e afirma que o fluxo de difusão da espécie é proporcional ao gradiente de concentração, e ocorre na direção da concentração decrescente, equação (2.1).

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

onde J_x é o fluxo de difusão da espécie (átomos/íons por unidade de área e por unidade de tempo), na direção de x , que é proporcional ao gradiente de concentração $(\partial C/\partial x)$ e D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que o sentido da difusão é oposto ao gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa.

O processo de densificação consiste de ligações de partículas sólidas ou formação de pescoço seguido pelo fechamento contínuo de poros. A sinterização no estado sólido pode ser dividida em alguns estágios principais, que se confundem no decorrer da sinterização, não apresentando um ponto determinado para começo e fim e se sobrepondo uns aos outros (Figura 2.3).

O estágio inicial envolve o rearranjo das partículas do pó e a formação de uma forte ligação (pescoço) entre os pontos de contato das partículas. A densidade relativa à teórica aumenta entre 0,5 e 0,6 devido ao maior empacotamento das partículas.

O estágio intermediário é aquele no qual o tamanho dos pescoços aumenta, a porosidade é reduzida drasticamente, e as partículas se aproximam

ainda mais, o que, por sua vez, leva a uma maior retração do corpo. Os grãos assim como os seus contornos são formados e ocorre o fenômeno de crescimento de grãos, no qual os grãos maiores crescem à custa dos de menor tamanho. Este estágio continua até que ocorra a formação da porosidade aberta e da fechada. A maior parte da retração que ocorre nas cerâmicas durante a sinterização se dá nesta fase, que chega a atingir uma densidade da ordem de 0,9 da densidade teórica.

No último estágio ocorre o fechamento e eliminação dos poros através do mecanismo de difusão das vacâncias provenientes dos poros ao longo do contorno de grão. Como os contornos de grão são regiões em que não há tanta ordem, ou seja, regiões de estrutura mais aberta que os cristais encontrados nos grãos, a difusão através dos contornos é mais rápida. O crescimento de grão ocorre durante este estágio [3].

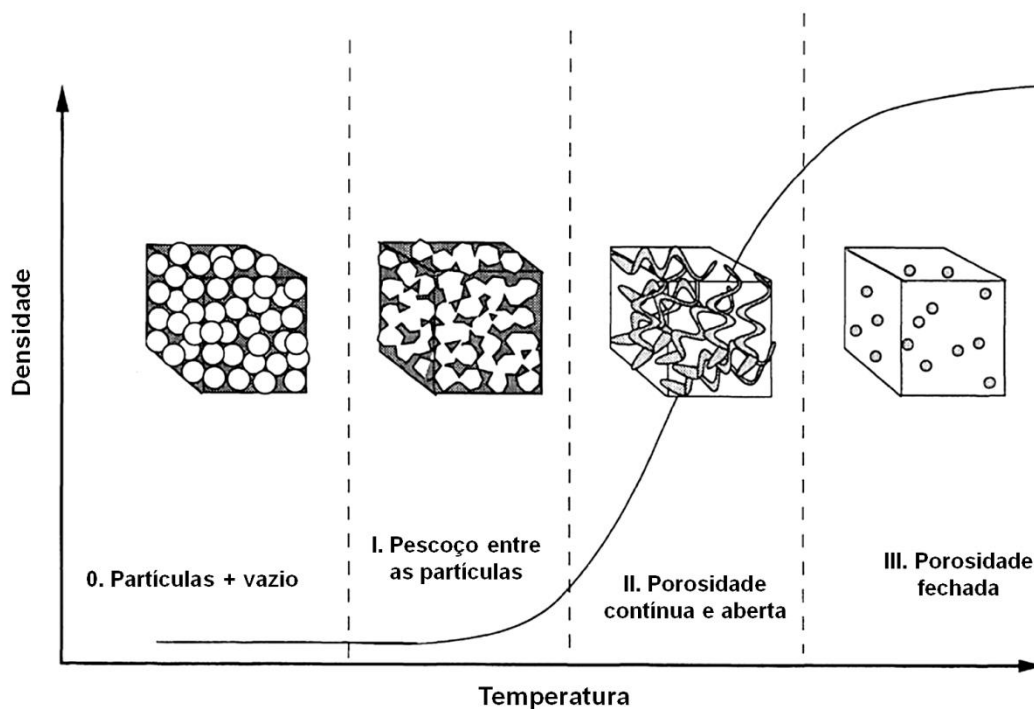


Figura 2.3: Estágios de sinterização (0) compacto a verde, (I) formação de pescoço, (II) formação da área de pescoço e dos poros abertos e contínuo, (III) estágio final de sinterização com porosidade fechada [18].

Embora os três estágios de sinterização foram originalmente desenvolvidos para descrever a evolução morfológica em sistemas cerâmicos com pós micrométricos, todas as observações de sinterização de cerâmicas nanocristalinas indicam os mesmos três estágios. Cada processo de transporte exibe uma dependência particular sobre o tamanho da partícula/grão e densidade de defeitos. A maior sensibilidade com o tamanho da partícula é a difusão de superfície e contorno de grão. Embora os mecanismos ocorram simultaneamente, os modelos de sinterização atribuem os caminhos de transporte de matéria predominante a um estágio específico de sinterização. Por exemplo, a difusão via superfície é considerada o principal mecanismo na fase inicial, quando o evento principal é a formação do pescoço. Para as partículas nanométricas com área superficial elevada, difusão de superfície deve ser extremamente rápida nos primeiros estágios. De fato, a contribuição da difusão de superfície para a formação do pescoço é evidente na sinterização de uma variedade de pós nanométricos [9]. Cineticamente, a sinterização de pós nanométricos é significativamente acelerada, por isso, a faixa de temperatura de sinterização de 0,2 a 0,3 da temperatura de fusão (T_f) é bastante deslocada em relação aos pós convencionais de 0,5 a 0,8 T_f [14].

A densidade do corpo sinterizado depende das características do pó: distribuição de tamanho de partículas, morfologia, umidade adsorvida. A existência de agregados duros tem papel decisivo na sinterabilidade, pois levam à densificação localizada e deixam uma significativa fração de porosidade residual. O tamanho de aglomerado, mais do que o das partículas em si, controla o comportamento de sinterização [10, 19]. Os pós não aglomerados sinterizam em menor temperatura, ainda que tenham tamanho de partícula maior. Aglomerados fracos empacotam uniformemente, resultando em retração homogênea até densificação completa. Entretanto, os compactos a verde preparados a partir de pós contendo aglomerados forte ou fracamente ligados possuirão regiões densas e frouxamente empacotadas e uma estrutura de poros irregular. Com o início da densificação, as regiões mais empacotadas densificam primeiro, afastando-se das regiões circundantes e deixando, assim, grandes poros que inibem a densificação completa. A importância do controle

de agregados e aglomerados está em que o problema mais comum na nanosinterização é a eliminação de poros grandes que se originam do compacto a verde. A sinterização destes compactos vai produzir cerâmicas com crescimento de grãos heterogêneo, baixa densidade, poros grandes, grande concentração de trincas e, por isso, pobre em propriedades mecânicas e elétricas [9]. Portanto, a fim de preservar o caráter nanocristalino durante a sinterização, o tamanho dos agregados e da distribuição deve ser o menor possível. Se o corpo a verde for homogêneo e com empacotamento fechado, o tamanho médio dos poros estará diretamente relacionado ao tamanho médio de partícula. Por conseguinte, a utilização de partículas nanocristalinas para compactos a verde homogêneo deve resultar em poros nanométricos, com maior mobilidade e, por sua vez, cinética de densificação mais rápida. Esta é a principal vantagem de pós nanocristalinos cerâmicos, que são utilizados para a fabricação de cerâmicas densas [10].

2.1.1.2.2 Técnicas de sinterização

Admitindo que a preparação do pó foi adequada e que os processos de conformação produziram um corpo a verde homogêneo, um produto final de qualidade ainda é dependente da capacidade de controlar a microestrutura através da manipulação das variáveis do processo na fase de sinterização. A obtenção de corpos cerâmicos densos é obtida com relativo sucesso para a maior parte dos materiais através de processos de sinterização, em presença ou não de fase líquida. Todavia, a obtenção de níveis de densificação elevados só é possível durante o terceiro estágio de sinterização e é neste estágio que ocorre o crescimento de grão. O crescente interesse e a obtenção de materiais nanoestruturados têm sido muitas vezes contrariados pela grande dificuldade em obter cerâmicas com estas características. De fato, é praticamente impossível obter cerâmicas nanoestruturadas pela sinterização convencional, mesmo se assistida por fase líquida.

Os métodos de sinterização são divididos em duas grandes classes: (i) sinterização sem a aplicação de uma pressão externa na amostra, denominado

sinterização convencional e (ii) sinterização com uma pressão externa aplicada, denominada sinterização sob pressão.

No caso de sinterização convencional, devido à ausência de qualquer força externa, altas temperaturas e longos períodos de tempo são necessários para a obtenção da densificação próxima à teórica. Os estágios finais da sinterização são sempre acompanhados por um rápido crescimento de grãos, pois as forças motrizes de capilaridade (envolvendo superfície) e o crescimento de grãos (envolvendo contornos de grãos) são comparáveis em magnitude, ambos proporcionais ao tamanho recíproco de grão. Neste sentido, as modificações dos ciclos de sinterização e as condições envolvidas durante a sinterização convencional são necessárias para o êxito no desenvolvimento de nanomateriais cerâmicos [20]. Porém, torna-se extremamente difícil evitar o crescimento de grão sem a aplicação de uma pressão externa. Uma forma de se inibir o crescimento das nanopartículas é encurtar o tempo de aquecimento utilizando aquecimento rápido. A razão para isso é que se deve passar pelo regime de difusão de superfície tão rapidamente quanto possível e passar diretamente para as temperaturas onde os mecanismos de densificação ocorrem [9].

Cerâmicas nanoestruturadas também podem ser obtidas suprimindo o estágio final de sinterização, através da exploração da diferente cinética de difusão entre grão e contorno de grão e migração grão-contorno. Chen e Wang [21] propõem um perfil de sinterização em dois estágios. A amostra é primeiramente aquecida a uma alta temperatura para atingir uma densidade intermediária e depois é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa até que se atinja a completa densificação. O sucesso do método, no entanto, depende de uma densidade inicial suficientemente alta, obtida na primeira etapa. Os autores chegaram a um valor de 75% como mínimo adequado para a segunda etapa. Uma vez que a segunda etapa ocorre em uma microestrutura “congelada”, ela deve apresentar uma cinética mais lenta, ainda assim suficiente para se atingir plena densificação, enquanto provê o benefício de inibição de crescimento de grãos. Isso ocorre graças à supressão da migração de contorno de grão, enquanto a difusão contorno-grão permanece ativa. A

migração de contorno de grão é um processo termicamente ativado e pode, assim, ser suprimida em menores temperaturas.

Na prática, o método consiste em utilizar condições de sinterização envolvendo as seguintes etapas (Figura 2.4): aquecimento a uma taxa constante até uma temperatura superior de sinterização (T_{sup}) seguida de resfriamento a uma taxa constante até uma temperatura inferior à de sinterização (T_{inf}) com um patamar isotérmico e resfriamento até à temperatura ambiente. A sinterização neste intervalo de temperatura da “janela cinética” resulta então na eliminação da porosidade residual com o efeito da densificação, sem o estágio final de crescimento de grão. Nota-se na Figura 2.4 que o tamanho de grão para a amostra Y_2O_3 estudada por Chen e Wang [21] permanece constante no patamar de sinterização enquanto a densidade aumenta.

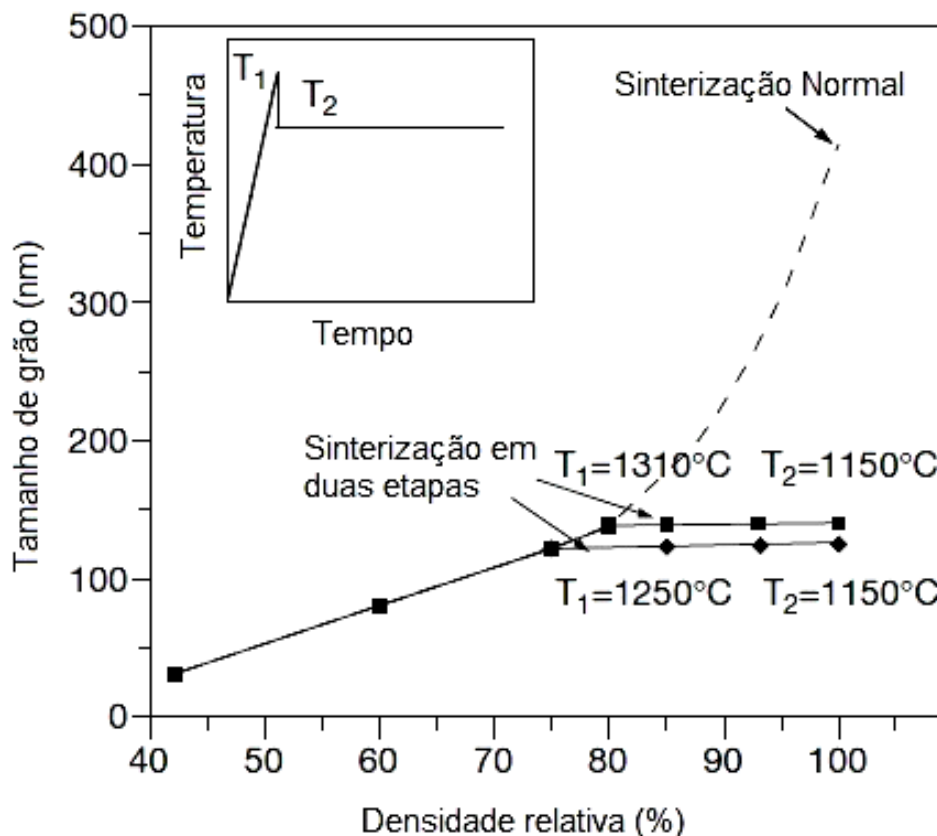


Figura 2.4: Tamanho de grãos de Y_2O_3 sinterizada em duas etapas (Esquema de aquecimento mostrada na inserção) [21].

2.1.1.2.3 Aditivos de sinterização

Aditivos são dopantes que são adicionados ao pó em quantidades controladas e de forma intencional a fim de modificar a microestrutura durante o processo de sinterização e, de certa forma, as propriedades do material obtido. O aditivo de sinterização pode influenciar tanto os fatores cinéticos quanto os termodinâmicos durante o processo de sinterização e é capaz de melhorar a sinterização por formação de fase líquida ou melhorar o fluxo de átomos ao longo do contorno de grão. No primeiro caso, o dopante deve segregar no contorno de grão e não se dissolver no interior dos grãos. O aditivo pode alterar o coeficiente de difusão de contorno de grão uma vez que a segregação do dopante pode modificar a composição e estrutura de superfícies e interfaces. Desse modo, o aditivo modifica o coeficiente de difusão de superfície, bem como o coeficiente de difusão para a fase de vapor. Além disso, a mobilidade intrínseca do contorno de grão pode ser alterada quando um dopante é adicionado [17]. O fluxo de átomos ao longo do contorno de grão, J , pode ser escrito como:

$$J = -MC\nabla\mu \quad (2.2)$$

onde M é a mobilidade atômica ao longo do contorno de grão, C é a concentração de vacâncias e $\nabla\mu$ (o gradiente do potencial químico entre o pescoço de partícula e uma superfície livre) é a força motriz para a sinterização.

Difusão de matéria no estado sólido é regulada por defeitos, os quais determinam o caminho de transporte de matéria. Existem dois tipos de defeitos: intrínsecos e extrínsecos. Defeitos intrínsecos, também chamados defeitos estequiométricos, são aqueles em que a química do cristal não é alterada e os três defeitos intrínsecos mais comuns são Schottky, Frenkel e anti-Frenkel. Já os defeitos extrínsecos são causados por influências externas, tais como a pressão parcial de oxigênio, o que pode levar a não estequiometria, e as impurezas ou dopantes [3]. Os dopantes podem alterar uma ou mais variáveis da equação (2.2) e em princípio, podem ser utilizados para abaixar a temperatura de sinterização, porém, não é tão trivial determinar a maneira

exata como um determinado aditivo irá agir. Por exemplo, a adição de um dopante com discrepância de carga/tamanho pode segregar no contorno de grão e conseqüentemente alterar M ou C; pode também ocorrer alteração nas energias de superfície e interfaces o que acarreta mudanças em $\nabla\mu$; e para os casos onde haja formação de fase líquida, este pode alterar M e aumentar $\nabla\mu$ devido a efeitos de capilaridades [17].

2.2 Microestrutura e propriedades elétricas

2.2.1 Modelo de Camadas de Tijolos

Materiais policristalinos são constituídos de grãos que possuem tamanhos, formas e orientações cristalográficas diferentes separados por contornos de grão. Essas são as características dos materiais cerâmicos e se denomina microestrutura. As microestruturas desempenham um papel importantíssimo nas propriedades dos materiais, inclusive nas propriedades elétricas, e seu desenvolvimento é um dos problemas mais complexos quando se trata de processamento de materiais. É de suma importância o conhecimento do comportamento de contornos de grãos e interfaces sobre os mecanismos de transporte de um eletrólito sólido.

A condutividade elétrica total de cerâmicas policristalinas consiste da contribuição a partir dos grãos e outra a partir dos contornos de grãos, o que geralmente são maus condutores. As duas contribuições estão em série, isto é, uma baixa condutividade do contorno de grão resulta em uma baixa condutividade total. Para materiais de eletrólitos sólidos utilizados em TI-PaCOS, um dos problemas mais importantes é a necessidade de diminuir a resistividade do contorno de grão. A energia de ativação para a condutividade iônica de grãos é, em geral, menor do que a do contorno, o que leva a aumentar o papel do contorno de grão com a diminuição da temperatura. A contribuição do contorno para a condutividade total pode se tornar crítica em temperaturas abaixo de 500-600 °C. Tendo em vista que esta é a faixa de temperatura da TI-PaCOS, torna-se evidente a importância de minimizar a resistividade do contorno de grão de eletrólitos sólidos [6, 22].

É possível analisar separadamente os efeitos de grão e contorno de grão de uma cerâmica policristalina, uma vez que os processos de difusão dos portadores de carga ao longo do grão e contorno são diferentes. Isso dá origem a diferentes fenômenos de relaxação no grão e contorno que podem ser analisados por técnicas de corrente alternada, nomeadamente a espectroscopia de impedância. A taxa com que cada região se polariza é característica de cada tipo de interface. À medida que os tempos de relaxação associados com as polarizações de grão, contorno de grão e interface de eletrodo são medidos, é formado no plano complexo de impedância três semicírculos diferentes (espectros de impedância) [23].

Em materiais policristalinos, a fração de área da secção transversal de contornos de grão paralelos ao fluxo de corrente é muito pequena. Assim sendo, é necessário que a análise dos espectros de impedância, que associam cada fenômeno responsável pela condução do grão e contorno a um circuito equivalente, seja feita através de modelos apropriados que irão correlacionar as propriedades macroscópicas com a microestrutura. O modelo mais utilizado é o de estrutura de camadas de tijolo (do termo em inglês "*Brick Layer Model*"), uma vez que este permite correlacionar os componentes de um circuito equivalente com os processos característicos do material. Para caracterizar os contornos de grão é possível, com certos pressupostos, obter pelo menos uma ordem de magnitude de estimativa da condutividade "microscópica" associada com os contornos de grãos. Neste modelo, a cerâmica com uma microestrutura real (Figura 2.5a) é constituída por um arranjo de grãos cúbicos idênticos de aresta d_g e orientados de forma paralela ao campo elétrico separados por contornos de grão com espessura δ_{cg} e que são orientados paralelamente ou perpendicularmente às interfaces de eletrodo (Figura 2.5b) [24]

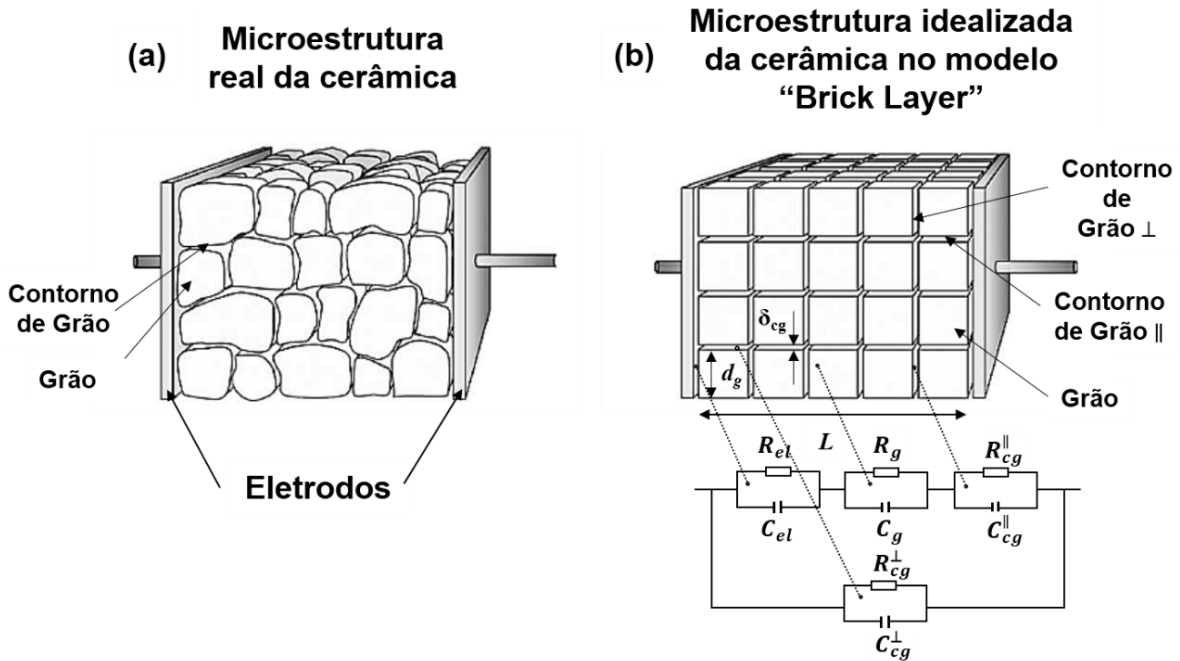


Figura 2.5: Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e seu respectivo (b) modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo. Onde L é a espessura da amostra, d_g é o tamanho do grão e δ_{cg} é a espessura do contorno de grão. Índices: el = interface eletrodo-cerâmica, g = grão, cg = contorno de grão, \perp = contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos e \parallel = contorno de grão paralelo às interfaces dos eletrodos. Adaptado de [24].

Na Figura 2.5 é mostrado um circuito equivalente para o cálculo da condutividade de cada contribuição considerando uma amostra de microestrutura homogênea. Através do ajuste destes circuitos equivalentes pode-se calcular a condutividade do grão σ_g através da equação (2.3):

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (2.3)$$

onde L a espessura da amostra, R_g a resistência do grão e A é a área do eletrodo.

De acordo com este modelo, é possível calcular a condutividade do contorno de grão que leva em consideração a contribuição de todos os contornos presentes em uma amostra homogênea com espessura L e área de eletrodo A . A partir do valor da resistência do contorno (R_{cg}) obtido pelo ajuste do espectro de impedância e do fator geométrico (L/A), tem-se a condutividade macroscópica de contorno de grão (σ_{cg}^{macro}):

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (2.4)$$

Entretanto, para se estudar o efeito de contorno de grão, a equação (2.4) não corresponde à condutividade efetiva devido ao contorno de grão, uma vez que a área de contorno de grão paralela ao fluxo de corrente é menor do que a área do eletrodo. Dessa forma, é necessário incluir a espessura do contorno de grão δ_{cg} e o tamanho do grão d_g para calcular a condutividade microscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{micro}), definida como [25]:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \sigma_{cg}^{macro} \frac{\delta_{cg}}{d_g} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{\delta_{cg}}{d_g} \frac{L}{A} \quad (2.5)$$

Uma maneira de se obter σ_{cg}^{micro} é usar os valores de resistência, capacitância e permissividades chegando à equação [25]:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{\epsilon_{cg} \epsilon_o}{R_{cg} C_{cg}} \quad (2.6)$$

onde ϵ_o é a permissividade do vácuo, ϵ_{cg} , R_{cg} e C_{cg} são a permissividade, resistência e capacitância do contorno de grão, respectivamente. A condutividade microscópica do contorno de grão pode ser calculada assumindo que ϵ_{cg} é igual a ϵ_g (ϵ_g : permissividade do grão). Esta consideração é razoável, pois a espessura do contorno de grão varia muito ao longo do contorno, de modo que o erro introduzido por esta suposição não é a principal fonte de erro. A ϵ_g é calculada a partir dos dados de impedância (capacitância $-C_g$) e geometria da amostra (L/A) [25],

$$\varepsilon_g = \frac{C_g L}{\varepsilon_0 A} \quad (2.7)$$

dessa forma, equação (2.6) se torna:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g}{R_{cg} C_{cg}} \frac{L}{A} \quad (2.8)$$

É possível calcular a espessura do contorno de grão igualando as equações (2.5) e (2.8):

$$\delta_{cg} = \frac{C_g}{C_{cg}} d_g \quad (2.9)$$

2.2.2 Camada de Carga Espacial

Existem vários fatores que contribuem para o efeito bloqueante do contorno de grão da céria, incluindo a segregação de dopantes e fases secundárias, porosidade, formação de fases vítreas durante a sinterização e ordenamento local induzido no contorno de grão. A influência das impurezas na condutividade do contorno de grão é atribuída à segregação de impurezas e formação de segunda fase [22]. No caso de materiais de baixa pureza (por exemplo, contendo SiO_2), uma camada de fase vítrea isolante se forma nos contornos de grão. Em consequência, a condutividade do contorno de grão é muito sensível à matéria-prima e condições de processamento. Entretanto, mesmo em casos de materiais de alta pureza, foi constatado que existe uma diferença de condutividade entre grão e contorno de duas ordens de grandeza. Nestes casos, o efeito bloqueante do contorno foi devido uma carga espacial existe nos contornos de grão. Dessa forma, podem-se diferenciar dois tipos efeitos bloqueantes: extrínsecos (fase silicosa) e intrínsecos (efeito de cargas espaciais). Estes últimos independem da presença de SiO_2 e advêm da segregação de dopantes trivalentes próximo aos contornos, que promove um potencial de cargas espaciais que bloqueia o movimento das vacâncias através dos contornos de grão [26].

Do ponto de vista estrutural, o contorno de grão é uma zona de desencontro de planos cristalográficos. A ruptura na ordem da rede na região de contorno de grão (referido como o núcleo do contorno de grão) implica diferentes propriedades termodinâmicas intrínsecas do material em relação ao grão. Em óxidos cerâmicos, a região do núcleo é limitada a uma largura de um ou alguns parâmetros de rede. Devido à variação do número médio de coordenação e comprimento de ligação dos átomos (ou íons) no núcleo do contorno, existe um excesso de energia livre que conduz a um efeito de depleção ou acumulação de espécies iônica e/ou eletrônicas móveis. Como resultado, a concentração destes defeitos aumenta no núcleo e uma carga líquida é desenvolvida [24, 27]

No equilíbrio termodinâmico, o núcleo do contorno de grão de um cristal iônico carrega uma carga elétrica devido à presença de íons em excesso de um determinado sinal. Esta carga é compensada por uma carga espacial adjacente de sinal oposto. Em cristais iônicos puros, a natureza da carga espacial depende da energia livre de formação de defeitos pontuais (vacâncias e interstícios) [28]. Por exemplo, em um cristal iônico puro, em que desordem Schottky predomina, apresenta uma superfície e/ou interface carregada devido à presença de um determinado íon. Adjacente a esta superfície/interface existirá uma região de carga espacial de sinal oposto. Qualitativamente, a região de dipolo surge devido ao fato de que a energia de formação necessária para formar uma vacância catiônica é diferente da necessária para formar uma vacância aniônica [29].

Para condutores iônicos, no caso ZrO_2 e CeO_2 dopados com cátions receptores de elétrons, os núcleos dos contornos de grãos carregados positivamente levam à depleção de vacâncias de oxigênio nas camadas de carga espacial. Foi mostrado experimentalmente que dopantes di e trivalentes são segregados na zona do contorno de grão e não apenas no núcleo do contorno de grão. Isto indica um núcleo de contorno de grão positivo (vacâncias de oxigênio) com uma camada de carga espacial negativa adjacente, onde a segregação dos dopantes torna-se parte da carga negativa líquida da camada de carga espacial. Conclui-se que a carga do núcleo seja

uma propriedade inerente dos materiais e que a formação da camada de carga espacial é mais provável ser ditada pela carga efetiva de dopantes aliovalentes e/ou impurezas que se acumulam nesta camada [28, 30].

O modelo que descreve um contorno de grão em termos elétricos como consistindo de um núcleo com duas camadas de carga espaciais adjacentes é mostrado na Figura 2.6. Ao se pensar na carga associada ao núcleo do contorno de grão, as concentrações de defeitos pontuais carregados na camada de carga espacial desviam-se dos observados para o grão. Estruturalmente, a camada de carga espacial é parte do grão, mas eletricamente, uma camada de carga espacial é parte do contorno de grão. Neste sentido, um “contorno de grão elétrico” é constituído por um núcleo de contorno de grão e duas camadas de cargas espaciais adjacentes, como ilustra a Figura 2.6. Assim, a espessura de um “contorno de grão elétrico” (δ_{cge}) é $\delta_{cge} = 2\lambda^* + b$, aqui λ^* é a largura da camada de carga espacial, e b é a espessura do núcleo do contorno de grão. A espessura de um contorno de grão elétrico pode ser bastante grande em certas condições, podendo chegar a 140 nm em alguns casos; em contraste, a espessura do contorno de grão cristalográfico é geralmente de cerca de 1 nm de espessura [28]. A partir desta diferença nos valores da espessura de contorno de grão, pode-se perceber que um contorno de grão elétrico e um contorno de grão cristalográfico são conceitos diferentes. Os perfis de vacâncias de oxigênio nas camadas de carga espacial e no núcleo de contorno de grão podem ser esquematicamente representados pela Figura 2.6.

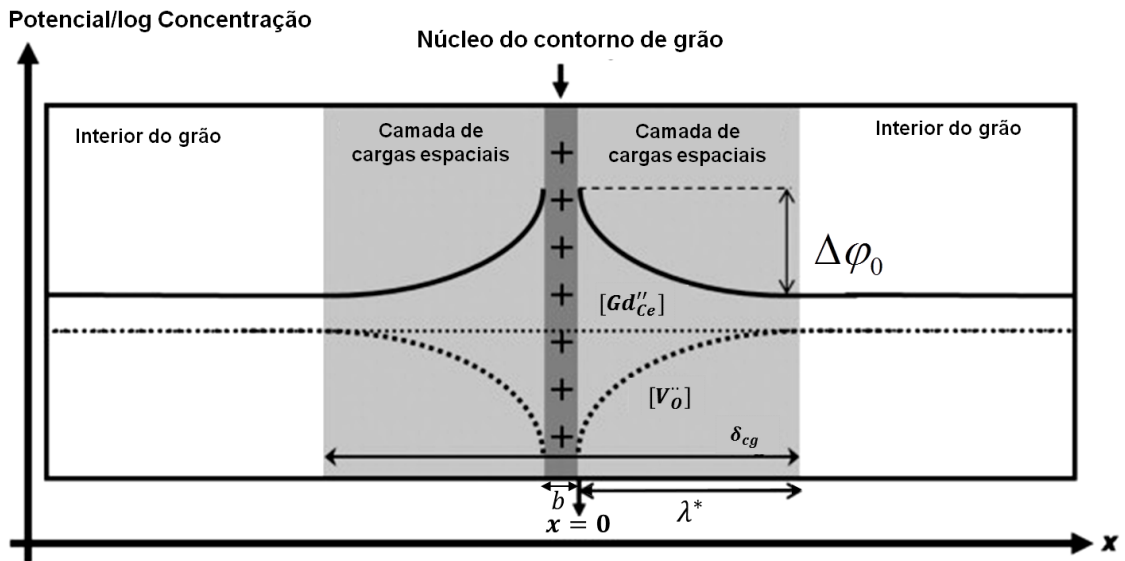


Figura 2.6: Esquema do contorno de grão consistindo em um núcleo positivo de carga compensada por duas camadas de carga espacial adjacentes. Os valores de x são definidos de tal modo que $x=0$ na interface entre a camada de carga espacial e o núcleo de contorno de grão, enquanto que longe do interior de grão $x=\infty$. A linha tracejada representa os perfis de concentração na camada de carga espacial para os dopantes, enquanto a linha cheia representa o perfil de potencial elétrico. Adaptada de [30].

O perfil de concentração em um ângulo reto com o núcleo de contornos de grão (posição $x = 0$) de um defeito i com carga z e uma concentração de grão C_i pode ser expresso como [27]:

$$\frac{C_i(x)}{C_{i,gr\tilde{a}o}} = \left[\exp\left(\frac{-\Delta\phi(x)F}{RT}\right) \right]^2 \quad (2.10)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, F é a constante de Faraday, T é a temperatura em Kelvin e $\Delta\phi(x)$ é a diferença entre o potencial no núcleo do contorno de grãos (na posição x) e o potencial no grão (em $x = \infty$), com uma distribuição espacial dada por:

$$\Delta\phi(x) = \frac{(x - \lambda^*)^2 (FC_{i,gr\tilde{a}o})}{2\epsilon_o\epsilon_r} \quad (2.11)$$

dentro do limite da espessura da região de carga espacial (λ^*):

$$\lambda^* = \frac{2\varepsilon_o\varepsilon_r\Delta\varphi_0}{FC_{i,gr\tilde{a}o}} \quad (2.12)$$

Onde o produto $\varepsilon_o\varepsilon_r$ é a permissividade absoluta do material, e $\Delta\varphi_0$ (barreira Schottky) é a diferença entre o núcleo do contorno de grão ($x = 0$) e o potencial do grão $x = \infty$: $\Delta\varphi_0 = \varphi(0) - \varphi(\infty)$. Assim, dependendo do sinal exato da carga do núcleo, a condução iônica (ou a condução eletrônica) pode ser reforçada ou bloqueada na região de carga espacial devido ao aumento local ou a contenção das concentrações de defeitos relevantes [27].

De acordo com a equação (2.10), defeitos duplamente carregados (por exemplo, vacâncias de oxigênio, V_o^{**}) possuem uma tendência maior a depleção do que espécies carregadas com uma carga (por exemplo, buracos eletrônicos, h^*) por possuir uma maior carga, indicando que o número de transporte iônico nas regiões de contorno de grão tende a ser menor do que no grão. Outra consequência importante (positiva) da equação (2.10) é a de que o efeito de bloqueio de contornos de grãos decresce com o aumento de temperatura e, assim, há uma tendência para diminuir a temperaturas modestas, abaixo do objetivo de temperaturas de funcionamento da pilha. [80]

A força motriz para a segregação de cátions é a incompatibilidade entre os raios iônicos da rede e do dopante, na qual será mais facilmente acomodado na estrutura atômica aberta do contorno de grão. No entanto, o enriquecimento de cátions aliovalentes como receptores na camada de carga espacial ao longo dos contornos de grãos devido à interação de Coulomb é um segundo mecanismo possível para a segregação. No caso da céria dopada com gadolínio, Gd^{3+} possui um raio iônico muito semelhante ao do Ce^{4+} , portanto, a deformação elástica resultante da incompatibilidade de tamanho de íons é relativamente pequena para ser uma força motriz de segregação efetiva; qualquer segregação de Gd^{3+} nos contornos de grão é principalmente impulsionada pela interação de Coulomb com a carga do contorno positiva [28, 31].

2.3 Correlação entre estrutura de defeitos e as propriedades elétricas

Todos os sólidos podem ser induzidos a um transporte de carga quando submetidos a um campo elétrico. Em compostos predominantemente iônicos, por exemplo, óxidos, o transporte de carga ocorre pelo movimento simultâneo de portadores de carga iônicos e eletrônicos, tornando estes materiais, em princípio, em condutores mistos iônicos e eletrônicos. Normalmente, apenas um tipo de portador domina o transporte de carga, e assim as contribuições de portadores minoritários são muitas vezes ignoradas. Esses compostos podem ser classificados ou como semicondutores ou como eletrólitos sólidos, dependendo do tipo de portadores de carga (eletrônico ou iônico) que predominam. Para óxidos normalmente identificados como eletrólitos, devido à sua estrutura cristalina, gap de energia e composição, em determinadas faixas de atividade química de oxigênio e temperatura, ambos os portadores de carga iônico e eletrônico podem contribuir simultaneamente de forma decisiva para a condutividade elétrica global. Embora essa condução mista seja necessária em muitos processos, existem apenas alguns óxidos que exibem essa condutividade mista [32].

2.3.1 Condutividade elétrica em óxidos

A condutividade elétrica (σ) pode ser expressa como:

$$\sigma = nq\mu \quad (2.13)$$

onde n é a concentração de portadores de carga, q é a carga, e μ é a mobilidade dos portadores de carga. A condutividade elétrica em um óxido pode ser relacionada com a temperatura, pressão parcial de oxigênio na atmosfera de gás circundante, o tipo e a concentração de dopantes, e a microestrutura [1].

A condutividade elétrica pode possuir três componentes principais: iônica (σ_i) e eletrônica (σ_e) que pode ser do tipo n (σ_n) e tipo p (σ_p), de forma que:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e = \sum_j (n_j z_j q \mu_j) - n_n q \mu_n + n_p q \mu_p \quad (2.14)$$

onde q é a carga do elétron e z_j a valência do tipo de íon, que pode ser positivo ou negativo. A contribuição de cada portador de carga para a fração da condutividade total é dado por:

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (2.15)$$

onde t_j é o número de transferência ou de transporte. Por definição a soma dos números de transporte individuais deve ser a unidade, ou seja, a soma da transferência iônica (t_i) e transferência eletrônica (t_e) é igual a 1 ($t_i + t_e = 1$). Na prática, nem sempre (t_i) ou (t_e) é verdadeiramente zero, porém a condução mista só existe quando ambos os íons e elétrons contribuem de forma significativa para a condutividade total [32].

2.3.1.1 Condutividade iônica

A condutividade iônica (σ_i) é resultante do movimento de íons, que é descrito por um processo de salto ativado e depende da concentração e da mobilidade desses portadores. Dessa forma, a condutividade elétrica em cerâmicas depende da difusão do íon através da rede. Difusão e condutividade elétrica estão intrinsecamente ligadas, uma vez que as espécies iônicas irão se difundir através da rede sob a influência de gradiente de potencial químico (difusão) ou gradiente de potencial elétrico (condutividade elétrica). Em ambos os casos, o mecanismo atômico básico é o mesmo, a difusividade de uma determinada espécie é diretamente relacionado à sua condutividade [16]. Assim, a mobilidade de cada portador está relacionada com o coeficiente de difusão iônica (D) pela equação (2.16):

$$D = D_o \exp(-\Delta G/kT) = \gamma(1-c)Za^2v_o \exp(\Delta S/k) \exp(-E_m/kT) \quad (2.16)$$

onde a é a distância de salto, v_o é a frequência de salto, E_m é a energia de migração, D_o é uma constante, ΔG é a energia livre de Gibbs, c é a densidade de portadores, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O fator $(1-c)Z$ define o número de sítios vizinhos que estão desocupados, enquanto que γ inclui efeitos geométricos. Uma vez que a mobilidade iônica é definida por $\mu = qD/kT$ e a densidade de portadores de carga q é N_C , onde N é

a densidade de sítios iônicos na subrede de interesse, a condutividade iônica torna-se:

$$\sigma_i = \gamma(Nq^2/kT)c(1-c)Za^2\nu_o \exp(\Delta S/k)\exp(-E_m/kT)$$

$$\sigma_i = \frac{\sigma_o}{T} \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (2.17)$$

Esta expressão mostra que σ_i é diferente de zero apenas quando o produto $c(1-c)$ é diferente de zero, ou seja, para c não sendo igual a um ou zero [32].

2.3.1.2 Condutividade eletrônica

Em geral, existem três formas pelas quais os portadores de cargas eletrônicas são gerados nas cerâmicas: (a) por excitação entre as lacunas das bandas (intrínseco) onde um elétron é excitado e vai para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência; (b) devido às impurezas (extrínsecos), que é determinado pela presença de dopantes que criam níveis localizados na lacuna entre as bandas podendo ser níveis receptores ou doadores; e por fim (c) os elétrons excitados na banda de condução e buracos formados na banda de valência são produzidos como resultado de oxidação ou redução causada pelos desvios de estequiometria, Figura 2.7 [16]:

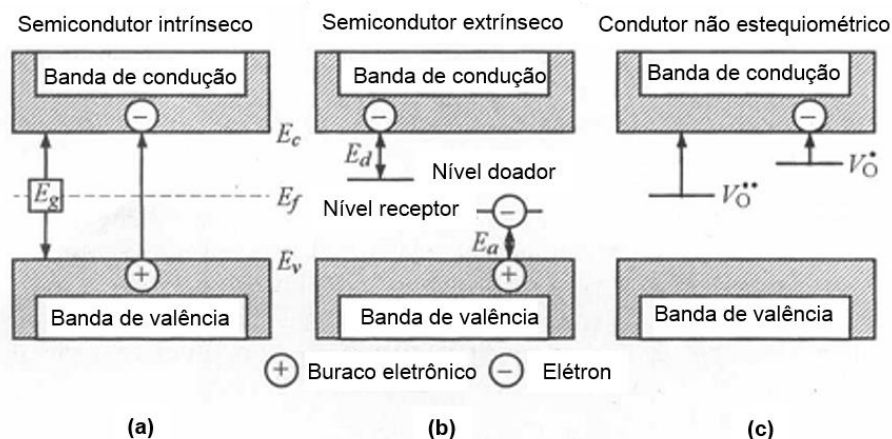


Figura 2.7: Esquema de níveis de energia para (a) semicondutor intrínseco, (b) semicondutor extrínseco e (c) semicondutor não estequiométrico [16].

Dessa forma, a densidade de portadores eletrônicos pode ser significativamente melhorada em relação aos níveis intrínsecos ou por desvio de estequiometria ou por dopagem. Por exemplo, a céria, que tem uma lacuna de banda de $\sim 5,5$ eV, tem uma concentração de portadores intrínsecos de $\sim 5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ a 1000 °C. No entanto, CeO_2 pode ser reduzido para $\text{CeO}_{1,8}$ a esta temperatura, com $\sim 5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ elétrons em excesso, que é cerca de 12 ordens de magnitude de elétrons a mais do que a composição estequiométrica [32].

Para semicondutores puros com uma banda larga e apolar, as mobilidades de deslocamento dos elétrons são limitadas por espalhamento de fônons e dependem da temperatura:

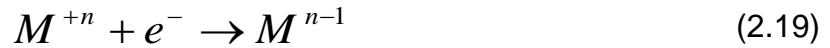
$$\mu = \mu_0 T^{-3/2} \quad (2.18)$$

Em compostos iônicos, a mobilidade de elétrons é determinada em grande parte pela sua interação com os modos polares do cristal. Em tais sólidos, o elétron induz uma deformação na estrutura em sua volta, podendo cair em um poço de potencial. O elétron associado com sua polarização é chamado de *polaron*. O *polaron* é um defeito no cristal iônico formado quando um excesso de carga num determinado ponto polariza ou distorce a rede em sua volta. Por exemplo, se uma vacância de oxigênio captura um elétron, os cátions vizinhos serão atraídos pelo defeito e se moverão em sua direção, enquanto que os ânions se afastarão. Esta polarização aprisiona ou retarda o defeito eletrônico à medida que ele se movimenta pela rede [33].

Existem dois tipos de *polarons*:

1. Grande *polaron*: Neste caso, a distorção não é grande o suficiente para prender completamente o elétron, mas ainda assim é grande o suficiente para reduzir sua mobilidade. Grandes *polarons* se comportam como cargas livres, exceto pelo fato de possuírem uma massa efetiva maior do que um elétron livre.

2. Pequeno *polaron*: Neste mecanismo, a condução ocorre por *hopping* de defeitos eletrônicos entre íons adjacentes do mesmo tipo e variando o estado de oxidação. É muito observado em metais de transição, uma vez que os íons podem variar seu estado de oxidação. Se o portador de carga é um elétron, o processo pode ser visto como:



As mobilidades de pequeno e grande *polaron* são, respectivamente, 10^{-4} - 10^{-2} cm^2/Vseg e ~ 1 - 100 cm^2/Vseg em temperaturas elevadas. Por esta razão, óxidos exibem condutividades mistas sob certas condições que antes seriam esperados apenas para semicondutores [32].

2.3.2 Estrutura de defeitos

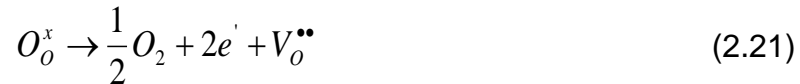
As propriedades elétricas dependem dos defeitos presentes na estrutura cristalina e é importante saber como as concentrações de defeitos variam em função da temperatura e as atividades dos componentes do cristal. A química de defeitos fornece relações entre as características estruturais, composição do material, temperatura, atividade química de espécies e as concentrações de defeitos. A fim de compreender estas funções, é necessário formular as equações de reação química para a formação (ou aniquilação) dos defeitos. As constantes de equilíbrio correspondentes, em conjunto com a condição de eletroneutralidade geral, geram um conjunto de relações que podem ser utilizadas para desenhar os chamados diagramas de defeitos (ou o diagrama de Brouwer). Esses diagramas fornecem uma visão da relação entre concentração de defeitos e atividades de oxigênio mostrando a faixa de atividade do oxigênio onde os materiais podem funcionar como eletrólitos sólidos [27].

A formação do defeito pode tanto ocorrer internamente no sólido ou em reações com o meio. É importante saber as regras para a formulação de reações e aplicá-las a diferentes sistemas de defeitos e às características estruturais de um dado material. Materiais com defeitos dominantes iônicos, por exemplo, zircônia ou céria, são conhecidos por terem defeitos dominantes do tipo anti-Frenkel [34]. Isto significa que o íon oxigênio na posição normal da rede (O_o^x) vai para uma posição intersticial (O_i'') deixando uma vacância de oxigênio no lugar (V_o''). A reação relevante de formação do defeito é, de acordo com a notação de Kröger-Vink [35]:



Ambos os defeitos (intersticial e vacâncias) são completamente ionizados, com cargas relativas de -2 e +2, respectivamente, versus a carga normal das posições da rede correspondente. Note-se que assumir defeitos dominantes tipo anti-Frenkel não significa que seja fácil formar defeitos intersticiais de oxigênio nestas redes. Significa somente que os desvios à estequiometria se fazem quase que exclusivamente com formação de defeitos na sub-rede aniônica, não na sub-rede catiônica (defeitos tipo Frenkel) ou em ambas (defeitos tipo Schottky).

Esta reação deve ser combinada com mais duas reações devido à interação entre os defeitos iônicos e eletrônicos, e entre os defeitos e a atividade de oxigênio ambiente. Estas reações podem ser descritas como:



A reação (2.21) descreve a formação simultânea de defeitos iônicos e eletrônicos por redução. A reação (2.22) descreve a formação intrínseca dos elétrons na banda de condução (e') e buracos na banda de valência (h^\bullet), quando um elétron na banda de valência (e_v) é excitado para a banda de condução. Em eletrólitos sólidos, as concentrações dos defeitos eletrônicos devem ser pequenas, o que significa que os óxidos eletrólitos sólidos encontram-se entre os materiais com grandes lacunas na banda.

As constantes de equilíbrio das reações (2.20) a (2.22) são:

$$K_{red} = [V_o^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (2.23)$$

$$K_i = np \quad (2.24)$$

$$K_{AF} = [O_i^{\bullet\bullet}] [V_o^{\bullet\bullet}] \quad (2.25)$$

Uma relação final é necessária para explicar a neutralidade elétrica de um determinado material, que consiste de um simples equilíbrio entre as cargas positivas totais e as cargas negativas totais:

$$n + 2[O_i^{\bullet\bullet}] = p + 2[V_o^{\bullet\bullet}] \quad (2.26)$$

As constantes de equilíbrio para as reações (2.20) a (2.22), juntamente com a condição eletroneutralidade geral (2.26) fornecem um conjunto de equações que podem ser manipuladas para avaliar a dependência de todas as concentrações de defeitos com a atividade do oxigênio. Por simplicidade, a pressão parcial de oxigênio (pO_2) será usada no lugar de atividade de oxigênio.

Neste trabalho, assume-se um comportamento ideal e que desordem anti-Frenkel predomina em condições estequiométricas. Assim, pode-se perceber que apenas um determinado par de defeitos (um positivo e outro negativo) da equação (2.26) será significativo para um dado conjunto de condições experimentais. Isto irá permitir resolver facilmente o conjunto de equações, (2.20) a (2.26), para o qual uma determinada equação será adequada para uma faixa de temperatura e pO_2 .

Baixas pressões parcial de oxigênio irão resultar na formação substancial de concentrações de $V_{\dot{O}}$ e e' ($[V_{\dot{O}}], n \gg p, [O_i'']$) conduzindo a equação (2.26) a ser satisfeita com a condição de que $2[V_{\dot{O}}] = n$, e a dependência destes defeitos com pO_2 será $n \approx 2[V_{\dot{O}}] \propto pO_2^{-1/6}$. Por outro lado, em altas pressões parciais de oxigênio os defeitos dominantes serão de O_i'' e h' ($p, [O_i''] \gg [V_{\dot{O}}], n$) e assim caracterizado por $2[O_i''] = p$ e $p \approx 2[O_i''] \propto pO_2^{1/6}$. Para pressões intermediárias, ou seja, na região perto da estequiometria, defeitos anti-Frenkel predominam ($[V_{\dot{O}}], [O_i''] \gg p, n$) e, assim, $[O_i''] \approx [V_{\dot{O}}] \approx K_{AF}^{1/2}$, sendo independentes da pressão parcial de oxigênio e com $p \propto pO_2^{1/4}$ e $n \propto pO_2^{-1/4}$.

Os resultados relevantes são apresentados na Figura 2.8 [27], usando como base um óxido não dopado com uma concentração elevada de defeitos intrínsecos. Na Figura 2.8, a dependência da concentração de defeitos com a pressão parcial de oxigênio e também as condutividades correspondentes são mostrados, usando a relação usual, equação (2.14). Um aspecto interessante desta figura é a aparente ausência de qualquer domínio significativo onde as condutividades iônicas prevalecem sobre a condutividade eletrônica. Esta é uma situação comum em muitos sistemas de óxidos puros, em que a concentração de defeitos intrínsecos iônicos não é suficientemente elevado para gerar uma faixa significativa onde a condutividade iônica prevalece sobre

a eletrônica. Isso também explica a necessidade de dopagem com cátions aliovalentes para gerar concentrações significativas de defeitos.

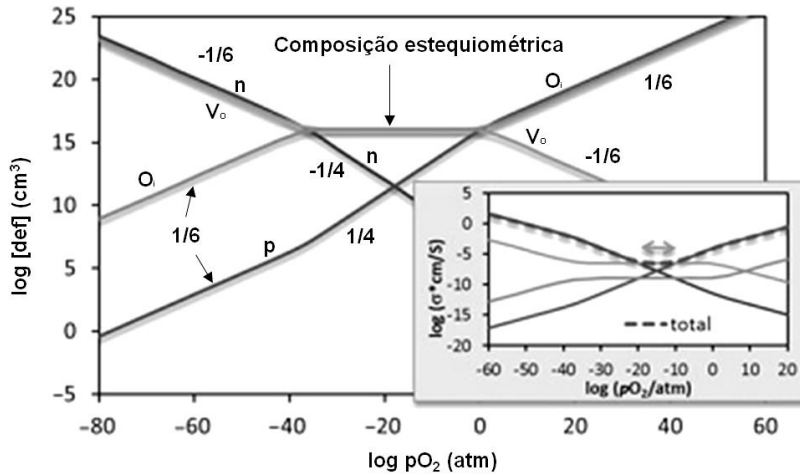


Figura 2.8: Diagrama de Brouwer e condutividade relacionada (no detalhe) para um óxido MO_2 puro com defeitos anti-Frenkel dominantes. A seta azul mostra o estreito domínio de pO_2 onde a condutividade iônica prevalece sobre a condutividade eletrônica, dentro da região onde os defeitos intrínsecos iônicos são dominantes ($[O_i''] = [V_o']$). A condutividade total, na maior parte eletrônica, mostra uma forte dependência com pO_2 [27].

Em eletrólitos sólidos é necessário ter uma elevada concentração de defeitos iônicos, que é obtida através da dopagem com cátion de menor valência, descrito na equação (3.3). A incorporação desta nova espécie na condição geral de eletroneutralidade fornece:

$$n + 2[O_i''] + [M_{Ce}'] = p + 2[V_o''] \quad (2.27)$$

Quando a concentração de dopante excede a concentração dos defeitos intrínsecos, os diagramas de defeitos e a condutividade mudam consideravelmente. Um exemplo típico é mostrado na Figura 2.9 [27], onde há um intervalo de pO_2 maior no qual a concentração de vacâncias de oxigênio é determinada pela concentração de dopante, e a condutividade iônica domina sobre a eletrônica. Uma vez que a mobilidade de defeitos iônicos é ordens de grandeza menor do que a mobilidade dos defeitos eletrônicos, a faixa de pO_2

onde a condutividade iônica domina sobre a eletrônica será menor do que no caso do gráfico de concentração de vacâncias de oxigênio dominando sobre os defeitos restantes. Comparação entre as Figuras 2.8 e 2.9, fornece uma imagem clara sobre o enorme impacto da dopagem nas concentrações de defeitos e propriedades de transporte elétrico [27].

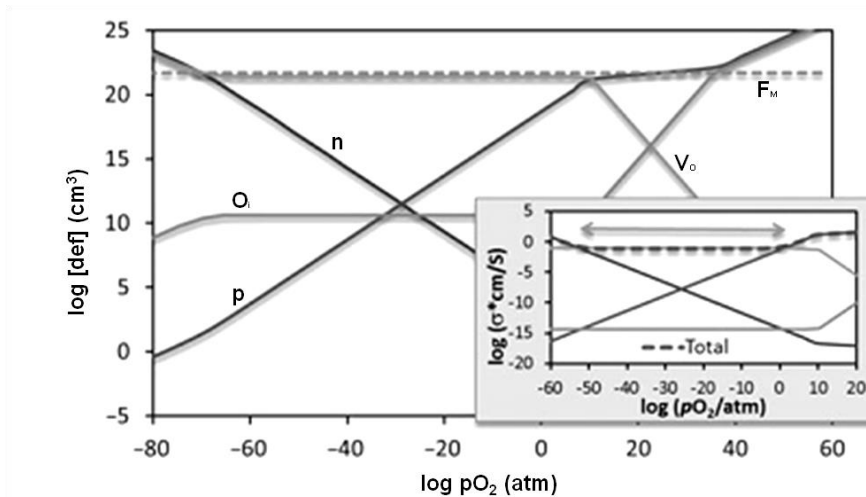


Figura 2.9: Diagrama de Brouwer e condutividade relacionada (no detalhe) de um óxido MO₂ com defeitos anti-Frenkel e dopados com um cátion trivalente (M'_{Ce}) para gerar vacâncias de oxigênio ($V_{O}^{\bullet\bullet}$). A seta azul mostra o amplo domínio de pO_2 onde a condutividade iônica prevalece sobre a condutividade eletrônica, dentro da região onde as vacâncias de oxigênio positivas são criadas para equilibrar a carga negativa do dopante ($[M'_{Ce}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$). A condutividade total é constante dentro deste amplo domínio de pO_2 e o material comporta-se como um eletrólito puro dentro de uma grande fração desta faixa de condutividade constante [27].

2.3.3 Técnicas de caracterização elétrica

2.3.3.1 Condutividade versus pressão parcial de oxigênio

O diagrama para condutividade pode ser construído em função do diagrama de defeitos, assumindo mobilidades típicas para os portadores de

carga iônico e eletrônico, e é muito utilizado para determinar as contribuições de cada componente, iônica e eletrônica, para a condutividade total. Isso é feito experimentalmente medindo-se a condutividade da amostra em função da pressão parcial de oxigênio.

Nestas medidas, a temperatura é mantida fixa e a pressão parcial de oxigênio é variada enquanto medem-se os valores de resistência da amostra. A pO_2 é determinada utilizando um sensor potenciométrico. Estes são constituídos de um eletrólito sólido, normalmente zircônia estabilizada com ítria (ZEI) na forma de um tubo na qual uma das extremidades é fechada e recoberta com eletrodo, Figura 2.10 [36]. Quando o sensor é exposto a um ambiente no qual se deseja determinar o teor de oxigênio, as moléculas de oxigênio (O_2) se adsorvem no eletrodo poroso, geralmente feito de platina, e dissociam-se em íons de oxigênio (O^{2-}). Isso é possível devido à natureza catalítica dos eletrodos que transformam O_2 em O^{2-} . Os íons de oxigênio no eletrólito devem assim ficar em equilíbrio com a atividade química do oxigênio na atmosfera envolvente. A diferença de potencial químico (μ) do oxigênio entre as atmosferas em contacto com os elétrodos de medição e de referência produz uma força eletromotriz na célula eletroquímica de acordo com a equação de Nernst ($V = \Delta\mu/nF$). Assim, a diferença entre a pressão parcial (aqui substituindo a atividade) de oxigênio no eletrodo de referência (pO_2^I) e no eletrodo sob medida (pO_2^{II}) pode ser relacionada com a tensão (V) por [32]:

$$V = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{pO_2^I}{pO_2^{II}} \right) \quad (2.28)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T é temperatura de medida e F é a constante de Faraday. Esta equação, muitas vezes referida também por lei de Nernst, só é válida para eletrólitos puramente iônicos. Se o eletrólito possuir alguma condutividade eletrônica, cria-se um curto circuito interno que origina um decréscimo no valor medido de V .

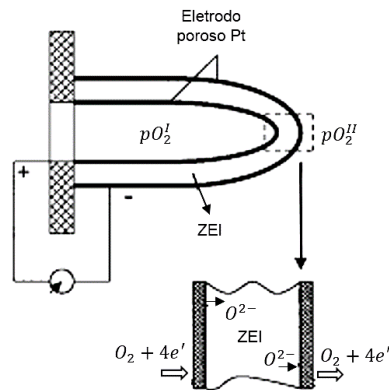


Figura 2.10: Diagrama esquemático de sensor de ZEI [36].

Pode-se estimar os valores da contribuição da condutividade iônica (σ_i) e condutividade eletrônica do tipo p (σ_p) e tipo n (σ_n) para condutividade total a partir dessas medidas de condutividade versus pO_2 (Figuras 2.8 e 2.9). As curvas são ajustadas a um modelo assumindo que a condutividade iônica é independente da pressão parcial de oxigênio enquanto que as componentes da condutividade eletrônica exibem dependência com pO_2 expresso por potências de $\frac{1}{4}$ e $-\frac{1}{4}$ para buracos e elétrons, respectivamente. Condutividade eletrônica significativa só pode ser obtida para pressões parciais de oxigênio ou muito baixas ou muito altas. Assim, a equação (2.14) pode ser escrita como de acordo com essas considerações [37]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^o pO_2^{-1/4} + \sigma_p^o pO_2^{1/4} \quad (2.29)$$

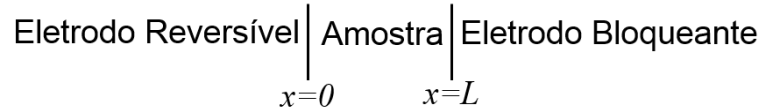
onde σ é a condutividade total, σ_i é a condutividade iônica, σ_n^o e σ_p^o correspondem às contribuições da condutividade eletrônica extrapoladas para pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm.

2.3.3.2 Técnica de eletrodo bloqueante

Condutividades eletrônicas também podem ser determinadas utilizando eletrodos bloqueantes para suprimir o transporte iônico, de modo que apenas os elétrons e buracos possam ser detectados. Isto pode ser conseguido pela utilização de um material quimicamente inerte em um dos eletrodos de modo que nenhum íon oxigênio seja fornecido para a amostra quando uma tensão é

aplicada. Isto resulta numa diminuição dos íons móveis naquela interface com nenhuma corrente iônica fluindo sob condições de estado estacionário. Um eletrodo reversível às espécies iônicas é usado na outra extremidade da amostra a fim de fixar os potenciais químicos dos componentes e, assim, indicar o estado do sistema [38].

Considere-se a célula esquematizada abaixo:



a qual será submetida a uma tensão dc. O eletrodo reversível, além de funcionar como um condutor eletrônico, mantém um potencial químico de oxigênio conhecido em $x = 0$. Uma vez que o eletrodo bloqueante não pode fornecer oxigênio, a atividade de oxigênio local em $x = L$ é reduzida através da depleção de íon oxigênio. Finalmente, o estado estacionário é atingido, em que o gradiente de concentração de oxigênio em cada posição da amostra representa uma força sobre os ânions que é igual e oposta à força eletrostática, de modo que o transporte de carga líquida por espécies iônicas desaparece. No estado estacionário, o potencial químico de oxigênio no interior da interface amostra/eletrodo bloqueante é reduzido em relação ao eletrodo reversível. O fluxo de íons oxigênio é bloqueado no eletrodo uma vez que não há gradiente de potencial eletroquímico de íons oxigênio dentro da amostra. A corrente medida é a corrente eletrônica, regido por elétrons e buracos nas amostras [39].

A relação fundamental para descrever a situação acima pode ser obtida considerando uma célula de espessura dx e área A que está representada pelo circuito equivalente mostrado na Figura 2.11. As relações relevantes entre as grandezas elétricas são facilmente obtidas pela análise de circuitos [38]:

$$I_o dR_o + dV_o = I_e dR_e = dV \quad (2.30)$$

$$dR_o = (A/\sigma_i) dx \quad (2.31)$$

$$dR_e = (A/\sigma_e) dx \quad (2.32)$$

Nestas equações dR_j e I_j correspondem a resistência e componentes das correntes relacionados com a espécie j , os subscritos "o" e "e" referem-se às espécies íon oxigênio e eletrônica, respectivamente, e dV é a tensão da célula. O potencial elétrico termodinâmico da célula dV_o está relacionado com a pressão parcial do oxigênio através da equação de Nernst:

$$dV_o = \left(\frac{RT}{4F} \right) d \ln pO_2 \quad (2.33)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T é temperatura de medida e F é a constante de Faraday.

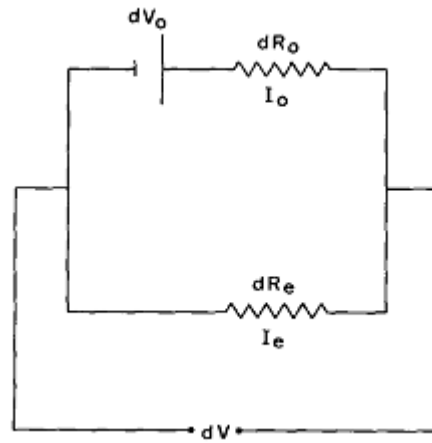


Figura 2.11: Circuito equivalente para o comportamento dc de um condutor misto.

Usando a equação (2.30) com a condição adicional $I_o = 0$ (imposta pelo eletrodo bloqueante) e as densidades de corrente eletrônicas ($J_e = I_e/A$) no lugar de intensidades de corrente, obtém-se:

$$J_e dx = \sigma_e dV_o \quad (2.34)$$

A condutividade eletrônica, equação (2.14), é dada por:

$$\sigma_e = \sigma_n^o pO_2^{-1/4} + \sigma_p^o pO_2^{1/4} \quad (2.35)$$

Combinando as equações (2.33) e (2.35) e integrado para obter a dependência entre a densidade de corrente eletrônica e a pressão parcial de oxigênio, temos:

$$J_e = \left(\frac{RT}{FL} \right) \left[\sigma_n^* (e^{VF/RT} - 1) + \sigma_p^* (1 - e^{-VF/RT}) \right] \quad (2.36)$$

onde σ_n^* e σ_p^* são as condutividades de elétrons e buracos, respectivamente, na pressão parcial de oxigênio do eletrodo de referência.

Normalizando a equação (2.36) dividindo por $[1 - e^{-VF/RT}]$, temos:

$$\frac{J_e}{1 - e^{-VF/RT}} = \left(\frac{RT}{FL} \right) \left[\sigma_p^* + \sigma_n^* e^{VF/RT} \right] \quad (2.37)$$

Ao traçar $\frac{J_e}{1 - e^{-VF/RT}}$ versus $e^{VF/RT}$ tem-se uma reta cujo coeficiente angular fornece o valor de σ_n^* e o intercepto com o eixo da ordenada fornece o valor de σ_p^* . A relação entre σ_n^* e σ_n^o é dada a partir da dependência da condutividade do tipo n com a pressão parcial de oxigênio ($\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot pO_2^{-1/4}$) [37, 38].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desafios de energia: Pilhas a Combustível e a economia de hidrogênio

A revolução industrial do século XVIII trouxe para população mundial novas perspectivas de vida e capacidades de locomoção, muito além do que existia para época. Desde então, os combustíveis fósseis têm oferecido excelentes oportunidades. No entanto, esta transição trouxe riscos significativos para a mudança climática que vivemos atualmente e que é decorrente da superexploração destes combustíveis. No início da revolução industrial, a população do mundo era de 700 milhões e hoje é de 7 bilhões e estima-se que irá crescer para 9 bilhões até 2050 [40]. Sem contar que o mundo contemporâneo é fortemente dependente de energia elétrica e que, com o aumento da população, esta dependência só tende a aumentar. Em conjunção com esses fatores, o contínuo desenvolvimento socioeconômico, em escala global e nacional requer uma melhor qualidade e um maior grau de confiabilidade da energia elétrica distribuída. A demanda global de serviços de energia deverá aumentar em até uma ordem de magnitude, em 2050, enquanto a demanda de energia primária é esperada um aumento de 1,5-3 vezes [40, 41].

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e o aumento na emissão dos gases do efeito estufa (como dióxido de carbono) decorrente da dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para geração de energia, são grandes motivadores para o desenvolvimento de estudos de fontes alternativas de produção de energia elétrica. Em resposta à necessidade emergencial por tecnologias de energia limpa, algumas soluções em potencial evoluíram, incluindo a conservação de energia através da melhora de eficiência energética, redução no consumo de combustíveis fósseis e um aumento no suprimento de energia de fontes ambientalmente corretas. Destas novas tecnologias alternativas podem ser citadas: micro-hidráulicas, microturbinas, uso de biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e pilhas a combustível. Apesar do crescimento significativo da utilização de energias renováveis, a soma fracionária de fontes de energia sem

emissão de carbono permaneceu constante durante as últimas duas décadas [40]. Muitas áreas de pesquisa importantes e desafiadoras têm o potencial de afetar significativamente as necessidades de energia no futuro, incluindo a eficiência energética e a integração de fontes de energia com distribuição de energia elétrica, transmissão e armazenamento que são de vital importância. Além disso, diversos órgãos governamentais e empresas multinacionais já se preparam para uma economia sustentável. Verifica-se uma tendência à pesquisa de novos meios de obtenção de energia e que esses tipos de energia alternativa não só possam substituir grande parte da geração por combustível fóssil, como também possam aumentar a capacidade de geração total e se tornem soluções economicamente viáveis [40, 41].

Assim, uma das grandes promessas das energias alternativas é a pilha a combustível, pois se destacam como uma tecnologia bastante promissora, pois podem ajudar a diminuir a dependência em combustíveis fósseis e a diminuir a emissão de gases que provocam o efeito estufa na atmosfera. Sem contar no fato de que, pilha a combustível é o ponto chave para a inserção na era da economia do hidrogênio. O emprego do hidrogênio como vetor energético proporcionaria a solução de grande parte dos problemas causados pelo uso intensivo dos combustíveis fósseis, além de proporcionar um maior acesso à energia.

As pilhas a combustível são os meios mais eficientes de converter diretamente a energia química armazenada em energia elétrica utilizável (uma reação eletroquímica), possuindo vantagens importantes, pois têm potencial excepcional para uso como sistema de geração de energia elétrica devido a alta eficiência de conversão de energia que pode alcançar até 60% [42]. Apresentam também outras vantagens, tais como a simplicidade de geometria do sistema e a possibilidade de se utilizar vários tipos de combustíveis em função da elevada temperatura de operação incluindo as perspectivas para operar diretamente com gás natural. Além disso, o calor de exaustão de vários processos pode ser usado como uma fonte de calor para mover uma máquina térmica tradicional. Isto, juntamente com a possibilidade de se utilizar a energia de outros processos em um ciclo fechado para geração de energia elétrica,

conduz a um aumento adicional na eficiência global deste tipo de pilha a combustível [42, 43]. Estas vantagens fazem com que a PaCOS ocupem uma posição de destaque nas pesquisas de novos sistemas de conversão de energia.

As pilhas a combustíveis são constituídas por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito. Possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível. A conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado. Ocorre, então, a oxidação do combustível no anodo e a redução do oxidante no catodo. Sendo assim, haverá um fluxo de corrente elétrica no sentido do anodo para o catodo. A Figura 3.1 mostra o esquema geral de uma pilha a combustível indicando as reações que ocorrem no anodo e no catodo e a geração de energia com a formação de água como produto da reação [44].

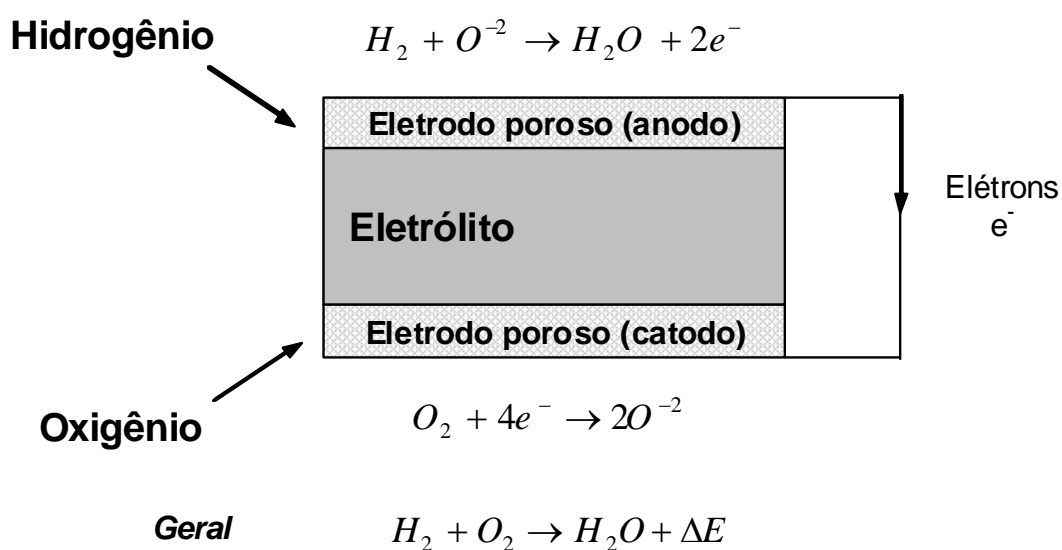


Figura 3.1: Esquema geral de uma pilha a combustível [45].

A pesquisa em pilhas a combustível é intensa no mundo atualmente. Existem diferentes tipos e na maioria dos casos, o nome da pilha está relacionado com o tipo de eletrólito utilizado. Os principais tipos em desenvolvimento são: pilhas a combustível alcalina (AFC), pilhas contendo eletrólito polimérico (PEMFC), pilhas contendo ácido fosfórico (PAFC),

carbonatos fundidos (MCFC), e as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). A Figura 3.2 apresenta o desenho esquemático do princípio de funcionamento destas pilhas. AFC, PEMFC e PAFC exigem como combustível hidrogênio relativamente puro que será fornecido no anodo. Conseqüentemente, a utilização de combustíveis hidrocarbonetos ou álcool requer um reformador externo de combustível que deve ser acoplado ao sistema. Este item não só aumenta a complexidade e o custo do sistema, mas também diminui a eficiência global. Por outro lado, MCFC e PaCOS que operam em temperaturas mais altas têm a vantagem de que tanto CO e H₂ podem ser oxidado eletroquimicamente no anodo sem a necessidade de um reformador externo de combustível [46].

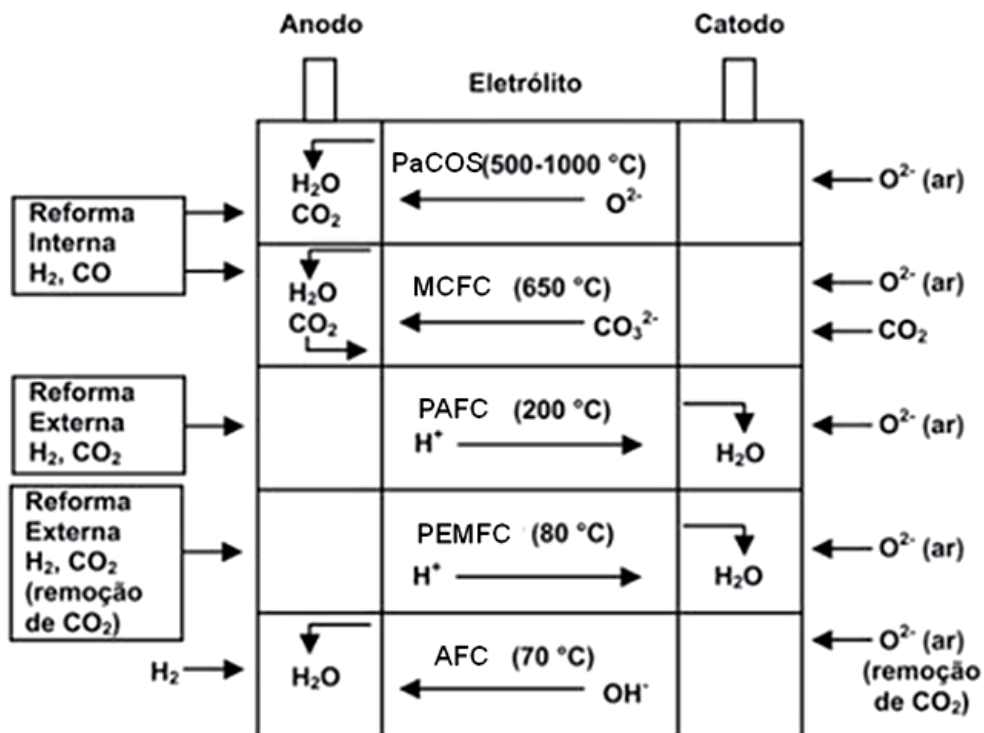


Figura 3.2: Princípio de funcionamento das pilhas PaCOS, MCFC, PAFC, PEMFC e AFC [46].

Apesar das PAFC, PEMFC e AFC trabalharem em temperaturas menores que 300 °C, elas requerem a utilização de combustíveis de alta pureza e catalisadores de alto custo, como a platina. Operando em altas temperaturas,

em torno de 600 °C, as pilhas MCFC apresentam corrosão devido ao eletrólito líquido e apresentam menor tolerância à contaminação por enxofre [46, 47]. As PaCOS são bastante atrativas devido à alta potência gerada, alta eficiência e também grande tolerância a possíveis impurezas nos combustíveis [48].

Porém, a aplicação prática de PaCOS ainda é limitada por razões econômicas, particularmente como resultado dos altos custos de materiais dos componentes. Isto se deve à temperatura de operação da pilha a combustível. Esta alta temperatura de operação possui algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de se trabalhar diretamente com hidrocarbonetos, dispensando o uso de um reformador de combustível externo; maior eficiência global, devido à produção de calor como um subproduto da geração de energia elétrica, tornando possível seu aproveitamento para movimentação de turbinas, a chamada geração combinada de potência e calor. Porém, esta alta temperatura de operação também implica em algumas desvantagens, tais como: longo tempo para aquecimento e resfriamento, pois o uso de materiais frágeis e sujeitos a fratura frágil e as diferenças nos coeficientes de expansão entre os materiais empregados requer uma lenta variação entre a temperatura ambiente e a de operação [43, 48, 49].

Deste modo, a viabilidade econômica e prática das PaCOS estão diretamente vinculadas à redução da temperatura de operação. Isto pode ser atribuído em parte ao desenvolvimento de novos eletrólitos de óxido sólidos, pois estes são os componentes fundamentais das PaCOS, uma vez que a eficiência da pilha está estritamente relacionada à condutividade iônica do eletrólito a uma dada temperatura [43, 50].

3.2 Materiais com estrutura fluorita como potenciais candidatos a eletrólito sólido

Em PaCOs, o eletrólito sólido é um condutor de íons oxigênio e estes devem satisfazer numerosas exigências, incluindo: elevada condutividade iônica, condutividade eletrônica desprezível, estabilidade termodinâmica sobre uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio e, principalmente, ser completamente impermeável a gases (densidade superior a

95%) para não permitir a mistura entre o combustível e o gás oxidante. Além disso, eles devem possuir expansão térmica compatível com as dos eletrodos, volatilização desprezível dos componentes, propriedades mecânicas adequadas e interação química desprezível com materiais de eletrodo sob condições de operação [43, 50].

Os eletrólitos sólidos mais conhecidos para PaCOS são cerâmicas com estrutura tipo fluorita. Materiais com estrutura fluorita possuem elevada condutividade iônica por possuir uma estrutura relativamente aberta. A estrutura fluorita permite altos níveis de desordem atômica que podem ser introduzidas por meio de dopagem, podendo ser superiores a 40% em alguns casos [51]. Os óxidos com estrutura fluorita foram intensamente estudados durante as últimas décadas e a referência é a zircônia estabilizada com ítria (ZEI). Este é o material até hoje mais usado por ser o que mais se aproxima de cumprir os requisitos para um eletrólito e tem sido a base de progresso para PaCOS comercialmente viável. Contudo, este eletrólito apresenta condutividade adequada ($\sim 0,1$ S/cm) para que a pilha forneça bom rendimento em temperatura muito elevada, 1000 °C. Esta alta temperatura de operação torna problemática a PaCOS para uso em aplicações de pequena escala, além de limitar o espectro de materiais que possam ser utilizados como anodo, catodo e interconectores, o que torna o custo de fabricação da pilha excessivamente elevado. Dessa forma, as pesquisas no mundo são intensas na busca de eletrólitos que apresentem condutividade iônica elevada em temperaturas inferiores a 1000 °C, com o objetivo de reduzir a temperatura de operação das PaCOS. Um gráfico da condutividade de ZEI é apresentado na Figura 3.3 juntamente com vários outros materiais [27, 52].

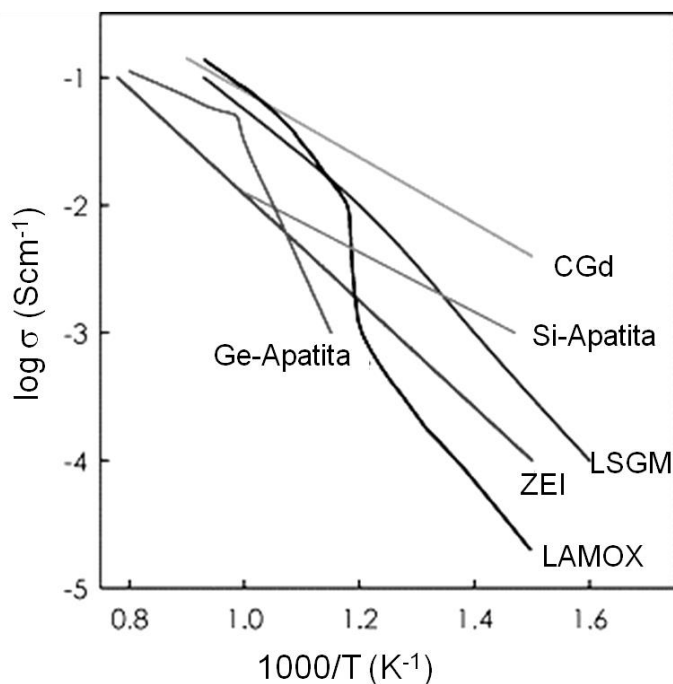


Figura 3.3: Condutividade total de vários condutores iônicos em função do inverso da temperatura: ZEI, $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$; CGd, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$; LSGM, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$; LAMOX, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Si-apatita, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ e Ge-apatita, $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{3,84}$ [52].

Neste sentido, céria dopada com óxidos de terras raras, que também possui estrutura fluorita, tem recebido muita atenção como material de eletrólito alternativo pelo fato de apresentar maior condutividade iônica e menor energia de ativação para o processo de condução em comparação à zircônia estabilizada com ítria (ZEI), oferecendo a possibilidade de uma temperatura de operação na faixa de 500-800 °C [53]. Ao se adicionar cátions bi ou trivalentes à céria, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade da estrutura cristalina. Com isso, consegue-se obter valores expressivos de condutividade iônica. Portanto, o uso de eletrólitos de céria dopada aumenta a escolha de materiais que possam ser usados como componentes de uma PaCOS.

3.3 Eletrólito Sólido: Céria

A céria dopada com óxidos de terras raras tem recebido muita atenção como material de eletrólito alternativo pelo fato de apresentar maior condutividade iônica em comparação à ZEI [5]. Entretanto, a céria apresenta algumas desvantagens, tais como: inferior resistência mecânica da céria dopada em comparação à zircônia estabilizada e o seu menor domínio eletrolítico. Domínio eletrolítico é a faixa de pressão parcial de oxigênio e temperatura para a qual o número de transferência iônica, isto é, a fração de condutividade iônica, é superior a 0,99. Isto ocorre devido à redução do íon cério Ce^{4+} para Ce^{3+} desenvolvendo condutividade eletrônica do tipo n. Com isso, os elétrons se movimentam do íon Ce^{+3} para o Ce^{+4} adjacente, pelo mecanismo *hopping* [54]. Apesar destas dificuldades, tem-se demonstrado que uma PaCOS pode ser operada com sucesso com eletrólito de céria dopada com gadolínia (CGd) a uma temperatura de trabalho de 500-700 °C, sem que a contribuição eletrônica afete drasticamente o desempenho da célula total, exceto por uma redução na tensão total gerada. Mesmo a estas temperaturas mais baixas, o número de transferência iônica (t_i) de CGd é suficientemente elevado ($t_i > 0,9$) para proporcionar uma boa eficiência da PaCOS [52].

Outra desvantagem no uso da céria é que, por ser altamente refratária, é de difícil sinterização em temperaturas menores que 1500 °C. Como consequência, são observadas elevadas taxas de crescimento de grãos e grãos de tamanhos micrométricos, resultando em baixa estabilidade mecânica do componente cerâmico [55].

3.3.1 Estrutura Cristalina

O óxido de cério puro possui a estrutura cristalina da fluorita, Figura 3.4, que não muda desde a temperatura ambiente até a sua temperatura de fusão. A estrutura da céria é conhecida por tolerar redução e dissolução de outros óxidos (dentro de certos limites) sem que haja mudança de fase, especialmente em temperaturas elevadas [2]. Os cátions Ce^{4+} formam uma rede cristalina cúbica de face centrada com os íons O^{2-} ocupando sítios tetraedrais. Neste tipo

de rede cristalina, os cátions são maiores do que os ânions. O número de coordenação para o cátion é 8 e para o ânion é 4.

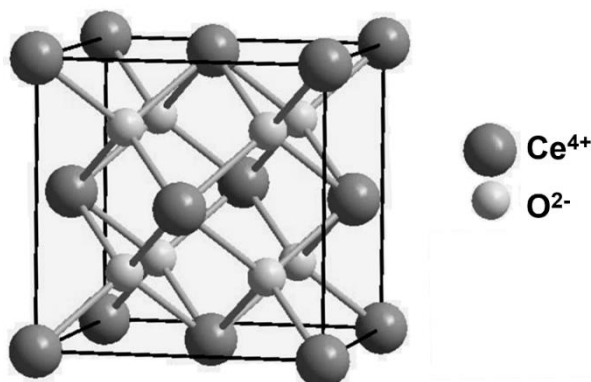


Figura 3.4: Estrutura fluorita (esferas maiores e escuras: íon cério e esferas menores e claras: íon oxigênio).

3.3.2 Condutividade Elétrica

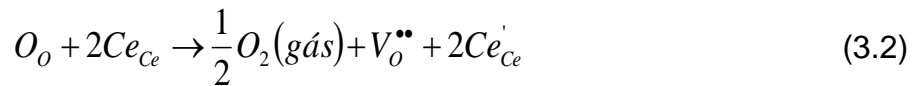
A condutividade eletrônica na céria pode ser explicada devido a presença de defeitos eletrônicos localizados em posições de Ce. O mecanismo de condução envolve “*hopping*” de pequenos *polarons* entre os estados de valência +3 e +4 do cério. *Polaron* é a associação entre o portador eletrônico e sua polarização que pode ser uma associação fraca, grande *polaron*, ou ter uma dimensão linear menor que um parâmetro de rede, pequeno *polaron*. Quando um portador eletrônico em associação com a sua distorção de rede se movimenta com a aplicação de um campo elétrico, tem-se o mecanismo *hopping* [33].

Já a condutividade iônica é atribuída a vacâncias de oxigênio resultante de dopagem controlada. O movimento iônico nas soluções sólidas com estrutura fluorita é caracterizado pela migração do íon oxigênio para uma posição vacante vizinha. Para que um íon se mova através da rede, sob ação de um campo elétrico, ele deve possuir energia térmica suficiente para vencer uma barreira de energia situada no meio de duas posições da rede. A condutividade iônica (σ_i), um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius (3.1):

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura absoluta, E_a a energia de ativação e k a constante de Boltzmann. A energia de ativação normalmente inclui termos de energia para a formação e migração de vacâncias de oxigênio.

Dessa forma, a condutividade iônica depende da concentração de portadores de carga e de sua mobilidade, ou seja, para se obter uma elevada condutividade iônica deve-se possuir uma elevada concentração de íons móveis e a mobilidade desses íons deve ser facilitada [51]. A introdução de vacâncias de oxigênio ionizadas em óxidos de estrutura fluorita pode ser feita pela dopagem. Vacâncias de oxigênio também estão presentes na céria pura. Isto ocorre espontaneamente em determinadas condições de temperatura e pressões parciais de oxigênio (pO_2). Neste caso, os defeitos são formados com a redução de Ce^{+4} para Ce^{+3} em altas temperaturas na presença de atmosfera redutora [53]. Segundo a notação de Kröger-Vink [35] o processo de redução da céria pode ser descrito conforme a equação (3.2):



onde O_o representa o oxigênio na sua posição normal de rede, Ce_{Ce} representa o íon cério na sua posição normal de rede, $V_o^{\bullet\bullet}$ representa uma vacância de oxigênio e Ce'_{Ce} representa um átomo com carga negativa em relação ao átomo que está na rede.

Os defeitos responsáveis pelo aumento de condutividade da céria ocorrem para manter a neutralidade elétrica na estrutura cristalina do material. A reação de formação de vacâncias pela introdução de dopantes trivalentes (M), usando a notação de Kröger-Vink [35], é descrita pela equação (3.3):



onde M'_{Ce} é cátion de valência +3 em sítio de valência +4, Figura 3.5. Deve-se ressaltar que a redução, reação (3.2), pode ocorrer na céria dopada. A presença do dopante influenciará o equilíbrio da reação através da mudança da concentração de vacâncias de oxigênio e pela redução da concentração de Ce_{Ce} .

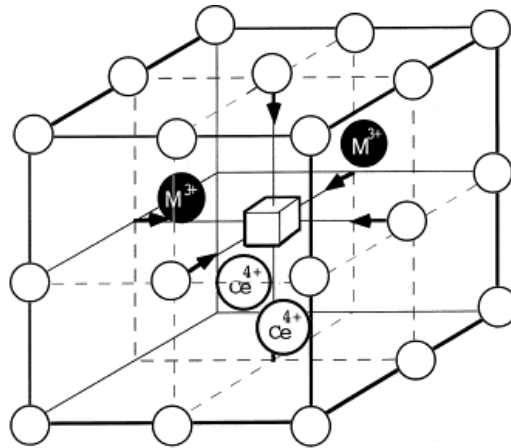


Figura 3.5: A modelo de estrutura de céria dopada. Os pequenos círculos são íons de oxigênio. O cubo branco indica vacâncias de oxigênio. As setas mostram o deslocamento de íons de oxigênio para uma vacância ao longo da direção [100] [56].

As propriedades elétricas de céria dopada podem ser significativamente influenciadas pelo tipo e concentração de dopante. Os tipos de dopantes mais comumente usados são gadolínia (Gd_2O_3), samária (Sm_2O_3) e ítria (Y_2O_3). A adição mais eficaz de dopantes aliovalentes pode ser definida pela relação entre os raios iônicos do dopante e da matriz. Para soluções sólidas simples de um óxido metálico em outro, o parâmetro de rede geralmente segue a regra Vegard [57], ou seja, existe uma relação linear entre o parâmetro de rede e a concentração do soluto [51, 57]. Isto implica que existe um raio crítico (r_c) para o dopante, que vem a ser o raio iônico do cátion dopante ideal, para o qual o parâmetro de rede seria o mesmo do óxido não dopado e na qual a inclinação de Vegard seria zero. O valor de (r_c) é de 1,04 Å para íons trivalentes. Kim [57] também argumenta que o limite de solubilidade de um soluto depende da energia elástica (W) que é introduzida na rede devido à diferença no raio iônico. Quanto maior for a energia elástica para o íon substituído, mais baixa é a solubilidade. A relação entre W e a alteração no parâmetro de rede, Δa , devido à formação de uma solução sólida substitucional é dada por [51]:

$$W = 6Ga_o(\Delta a)^2 \quad (3.4)$$

onde G é o módulo de cisalhamento, a_0 é o parâmetro de rede inicial e Δa é regida pela inclinação de Vegard para um dado soluto. Isto implica que a mais alta solubilidade deve ser atingida para uma inclinação de Vegard igual a zero. Assim sendo, temos que os dopantes com maiores solubilidade na céria são Gd e Y. No entanto, este não deve ser o único parâmetro a ser levado em conta na seleção do dopante, uma vez que a céria dopada com Gd_2O_3 ou Sm_2O_3 apresenta condutividade iônica maior do que céria dopada com Y_2O_3 , cujo raio iônico também é muito próximo de (r_c) em CeO_2 (Figura 3.6) [1].

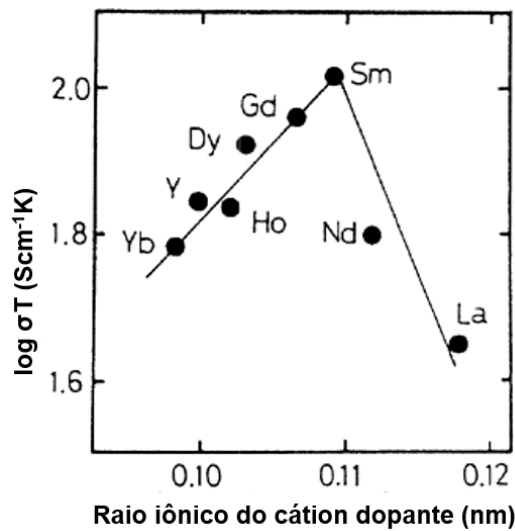


Figura 3.6: Dependência da condutividade iônica de $(CeO_2)_{0,8}(LnO_{1,5})_{0,2}$ a $800\text{ }^\circ C$ com o raio do cátion dopante [58].

Alguns pontos importantes que podem influenciar a condutividade iônica devem ser mencionados. Note-se que a concentração das vacâncias é dada simplesmente pela condição de neutralidade para equação (3.3), $[M'_{Ce}] = 2[V_{O}^{\bullet\bullet}]$, o que implica que a concentração de vacâncias é linearmente dependente da concentração de dopante. Considerando que todas as vacâncias são móveis, então a fração de vacâncias móveis é igual à fração de vacâncias estequiométricas. Isso nem sempre é o caso, especialmente se as interações de defeitos ocorrerem. A condutividade iônica de soluções sólidas de céria exibe um valor máximo em função da concentração de dopante (Figura 3.7). A Figura 3.7 resume o comportamento das condutividades para o grão, contornos

de grão e total e as tendências para as condutividades. Ao analisar a figura percebe-se que o pico de condutividade elétrica total gira em torno de 25% mol de $GdO_{1,5}$; o que justifica a escolha de vários autores para composições de céria com cerca de 20-25% mol de dopante de terra rara $ReO_{1,5}$ [59]. A justificativa desta escolha tem sido atribuída à associação de defeitos em concentrações muito altas, que varia da mais simples, como por exemplo $[M'_{Ce}V_{\ddot{O}}]$, até ordenamento em longo alcance resultando na formação de uma segunda fase [51, 60]. Na faixa do limite de solubilidade do dopante, a condução iônica é dominada por esta associação de defeitos e apresenta valor máximo para os dopantes de Gd_2O_3 e Sm_2O_3 , pois estes exibem uma pequena entalpia de associação [61]. A entalpia de associação entre cátion dopante e vacância de oxigênio é minimizada quando a diferença de raio iônico entre cátion dopante e do elemento da rede é a menor possível [26].

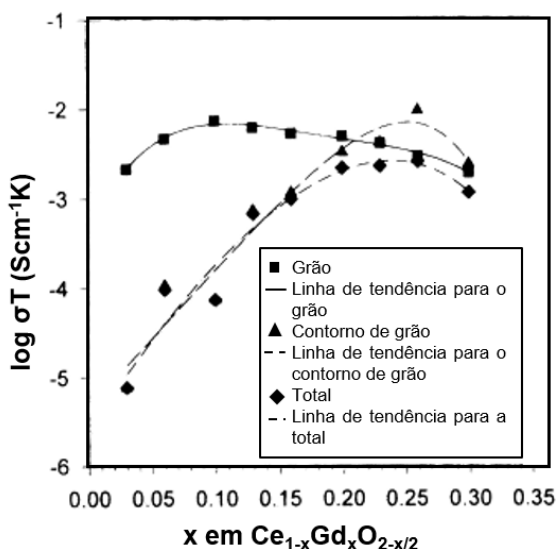


Figura 3.7: Condutividade isotérmica de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ a 500 °C em função da concentração de Gd mostrando dados para a condutividade do grão, contorno de grão e total [59].

Outro fenômeno que é responsável pela menor condutividade com concentração de dopante superiores a $x = 0,25$ é um aumento na tensão local produzida pelo cátion dopante e vacâncias do oxigênio na estrutura da céria, o

que diminui a difusividade de oxigênio devido à distorção da estrutura e alto nível de desordem. Todos esses fenômenos diminuem a mobilidade do oxigênio para elevadas concentrações de dopante. Além disso, em céria fortemente dopada, micro e nanodomínios de estrutura podem-se formar causando impactos negativos na condutividade iônica. Estes micro/nanodomínios têm maior concentração de dopante do que a matriz e podem fornecer armadilhas para as vacâncias de oxigênio. Como resultado da formação de domínio, a vantagem do dopante com um raio ideal desaparece com o aumento do nível de dopagem. Porém, existe pouca informação disponível a respeito de um nível crítico de dopagem acima do qual os micro/nanodomínios se formam, e não simplesmente a associação de vacância de oxigênio-dopante, são um fator importante responsável pela diminuição da condutividade. Os micro/nanodomínios levam à diminuição da condutividade à medida que impedem o movimento de vacâncias de oxigênio através da rede [61].

Mori e Drennan [62] estudaram a formação destes micro/nanodomínios e sugeriram que cátions trivalentes tendem a segregar nos domínios, levando consigo as vacâncias de oxigênio devido à exigência de neutralidade elétrica. Assim, forma-se uma estrutura ordenada de vacâncias de oxigênio localizada em torno de domínios de maior concentração de dopante. Essa associação de vacâncias de oxigênio e cátions dopantes resulta em ordenamento de curto alcance ou superestruturas em domínios que podem diferir da estrutura cristalina da céria e do dopante. Outro fator que levaria à formação deste domínio é que uma grande tensão na rede de CeO_2 dopado seria criada por um cátion dopante de menor valência no sítio Ce^{4+} e que o domínio se formaria para minimizar essa tensão na rede, mesmo para baixos níveis de dopagem. Em um trabalho mais recente com céria fortemente dopada com ítria, Yan e colaboradores [63] propuseram uma superestrutura do tipo C para estas estruturas ordenadas. De acordo com o seu modelo cristalino, a superestrutura do tipo C relacionada foi construída como mostra a Figura 3.8. Oito vacâncias de oxigênio foram removidas da célula unitária e cátions dopantes foram

distribuídos aleatoriamente nos sítios Ce^{4+} para formar as estruturas ordenadas de vacâncias de oxigênio (frequentemente denominados nanodomínios).

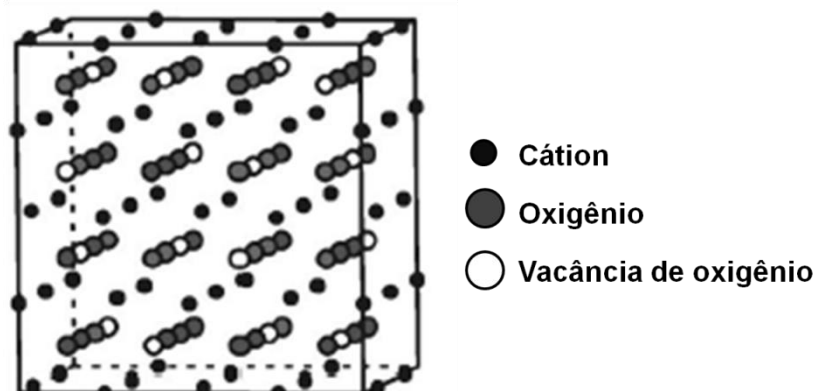


Figura 3.8: Superestrutura do tipo C da estrutura ordenada de vacâncias de oxigênio [61].

Existem vários fatores que poderiam influenciar o ordenamento de vacâncias de oxigênio. Dessa forma, pode haver duas maneiras de controlar o ordenamento de vacância de oxigênio em céria dopada e, assim, melhorar a condução iônica em eletrólitos de céria. Em primeiro lugar, pode-se selecionar cuidadosamente os dopantes que induzem a uma menor entalpia de associação e uma menor tensão na rede. Outra maneira é o controle da segregação de dopante ajustando os parâmetros no processo de preparação do eletrólito. O segundo modo é o mais eficiente, pois pode limitar tanto o ordenamento de vacâncias de oxigênio quanto a forte interação entre vacâncias de oxigênio e cátions dopantes segregados. Este é um novo paradigma de engenharia de desenvolvimento de eletrólitos à base de céria dopada com elevada condutividade para TI-PaCOS [61].

3.3.3 Influência do tamanho de grão nas propriedades elétricas do contorno de grão

O tamanho de grão tem influência significativa nas propriedades de transporte dos materiais cerâmicos, uma vez que se relaciona diretamente com a densidade de contornos de grão existentes na amostra. De acordo com o

modelo de estrutura de camada de tijolos e com a equação (2.5) pode-se perceber que a σ_{cg}^{macro} deverá aumentar linearmente com o tamanho de grão, uma vez que a fração do número de contornos existentes na amostra diminui e conseqüentemente a resistência associada aos contornos também diminui. Por outro lado, o tamanho do grão de eletrólitos sólidos não pode ser aumentado numa extensão considerável, devido a limitações de estabilidade mecânica. Dessa forma, deve-se ter um equilíbrio entre as propriedades mecânicas e elétricas [22].

Mori e colaboradores [54] estudaram a dependência da condutividade de $Ce_{1-x}Gd_xO_{x-x/2}$ ($x=0,1, 0,15, 0,2, e 0,25$) com o tamanho de grão. A condutividade diminuiu com a diminuição do tamanho médio de grãos e atingiu o menor valor entre 500 e 1000 nm. No entanto, a condutividade aumenta ligeiramente quando o tamanho de grão fica abaixo de 500 nm. Além disso, a energia de ativação mostrou o mesmo comportamento, indicando que a mobilidade dos íons é maior no tamanho de grão menor. Anteriormente, esse fenômeno era explicado pela distribuição relativa dos efeitos de carga espacial. A região de carga espacial estaria confinada à região de interface do contorno de grão, por isso, à medida que a densidade de contorno de grão aumenta com a diminuição de tamanho de grão, a influência da camada de carga espacial aumentaria, dando origem à uma maior resistividade do contorno. Porém, abaixo de certo valor de tamanho de grão, não apenas as mudanças na camada de cargas espaciais é o fator responsável pelas variações da condutividade, mas outras características nanoestruturais começam a ter efeito. Os autores atribuem esse fenômeno da dependência da condutividade do contorno de grão com o tamanho do grão com a existência de micro/nanodomínios que foram mencionados anteriormente. Esses micro/nanodomínios, quando se formam, diminuem a condutividade. Mori e outros autores propõem um mecanismo para a formação destes micro/nanodomínios em CeO_2 dopado e está exemplificado na Figura 3.9 [54].

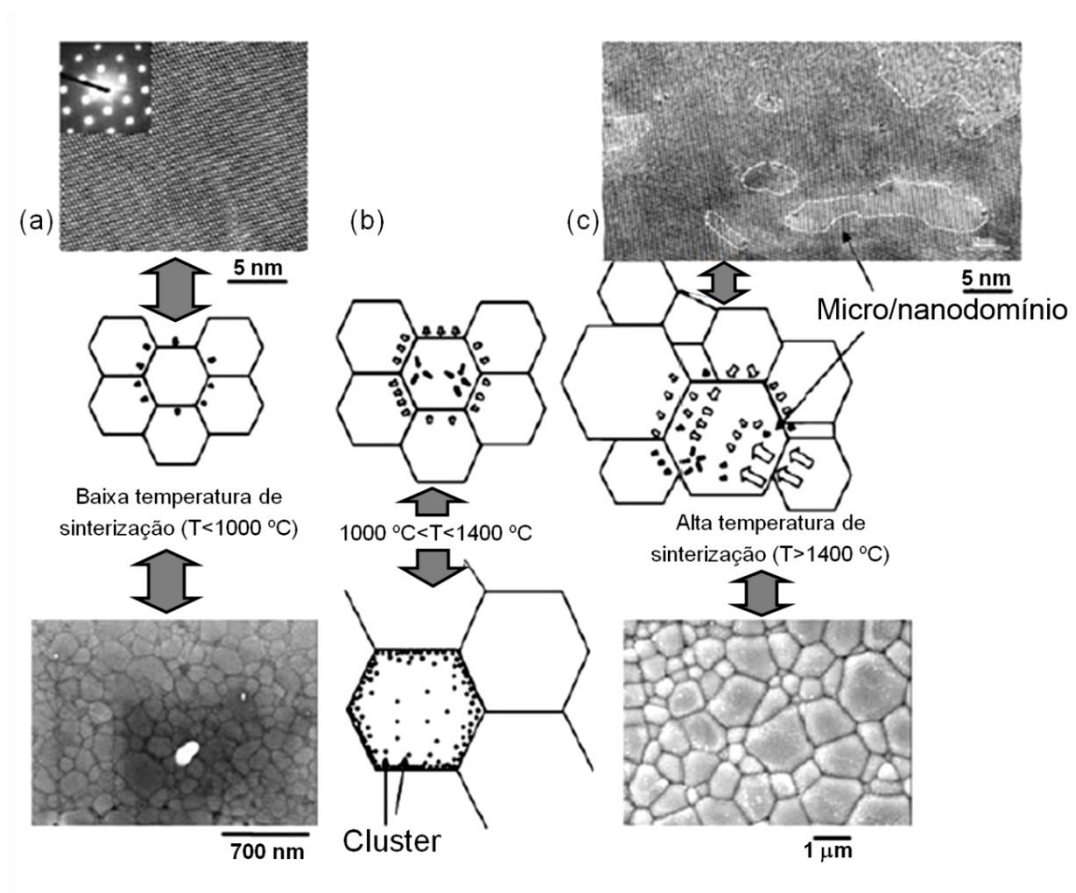


Figura 3.9: Mecanismo especulado para a formação de micro/nanodomínios na céria dopada. Características microestruturais da amostra sinterizada a (a) 1000 °C (ou menos), (b) de 1000 a 1400 °C, (c) 1450 °C (ou mais) [54].

O crescimento de grãos na amostra sinterizada a 1000 °C ou em temperatura mais baixa é homogêneo, como mostrado na Figura 3.9a. Na microestrutura da amostra sinterizada acima de 1000 °C, uma pequena distorção da rede seria introduzida no grão devido um crescimento de grão heterogêneo. Para reduzir estas distorções na rede, pode ocorrer a associação cátion-vacância de oxigênio nas áreas em torno do contorno de grão, de forma muito parecida com a da formação da camada de cargas espacial (Figura 3.9b). Aumentando ainda mais a temperatura de sinterização (Figura 3.9c), ocorre um crescimento mais heterogêneo dos grãos, induzindo grandes distorções na rede cristalina dentro do grão. Para minimizá-las, os micro/nanodomínios formam-se com vacâncias de oxigênio ordenadas a partir

dos clusters introduzidos no interior dos grãos. Nas amostras em que tais domínios são maiores, a condutividade é menor. Dessa forma, a melhoria da condutividade iônica pode ser obtida pela redução do tamanho dos micro/nanodomínios presentes na microestrutura.

Li e colaboradores [64] também evidenciaram que a formação desses nanodomínios ocorre nos contornos de grão, além de ocorrer no interior do grão. Acredita-se que a formação de tais nanodomínios seja ditada pela adsorção e segregação de dopante no contorno do grão, o que é plausível, uma vez que contornos de grão podem atuar como fontes e sumidouros para átomos ou vacâncias, e a maioria dos dopantes ou impurezas podem, assim, ser preso nos contornos de grão ou junções de grãos, onde mais sítios de adsorção podem ser fornecidos. É razoável supor que a interação dopante-defeito é a força motriz para a segregação de dopante em vez da segregação de soluto no contorno de grão. Li explica a formação de nanodomínios, tanto no grão como no contorno e como a temperatura influencia essa formação: pensando no processo de sinterização, inicialmente, tem-se que dopantes se distribuem aleatoriamente na céria policristalina, Figura 3.10a. O processo de sinterização em alta temperatura aumenta a mobilidade e conseqüentemente as interações de dopantes e vacâncias de oxigênio associadas. Isto irá levar à agregação de todas as heterogeneidades na matriz de céria, Figura 3.10b. Por outro lado, o crescimento do grão também ocorre onde grãos vizinhos em contato crescerão e, simultaneamente, a coalescência de grãos ocorrerá à custa de contornos de grão relacionados, Figura 3.10b. Isto irá aumentar ainda mais a difusividade, agregação e segregação de dopantes e vacâncias de oxigênio associadas. Particularmente, quando alguns contornos de grão desaparecer, a agregação inicial/segregação de dopantes ou vacâncias de oxigênio que antes estava nos contornos de grão irão se formar no interior do grão recém-criado, Figura 3.10c. Isto ilustra a morfologia final: o tamanho de nanodomínios detectados no interior dos grãos são muito maiores do que nos contornos de grão (Figura 3.10d-e).

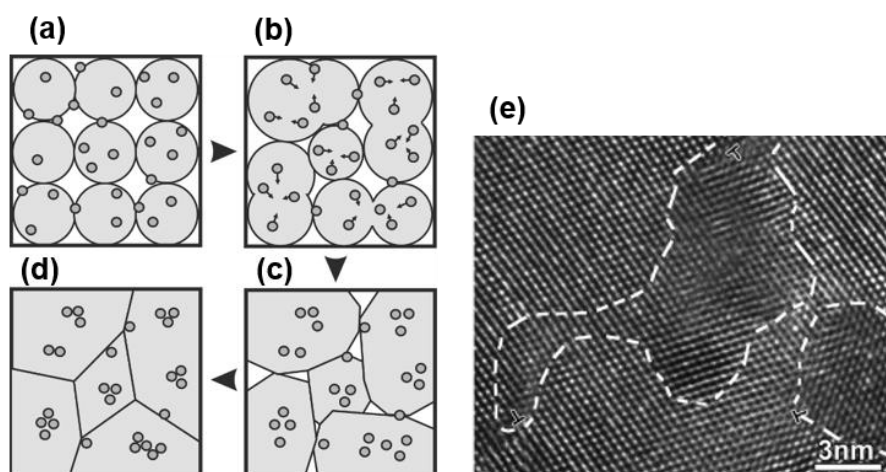


Figura 3.10: Diagrama esquemático ilustra a discrepância na morfologia da segregação de dopante no interior dos grãos e contornos de grão (e), associado com o crescimento dos grãos durante a sinterização (a-d) [64].

Os trabalhos de Mori e colaboradores [54, 61, 63, 64] chamam a atenção para o fato de que com a diminuição do tamanho de grão a formação desses domínios é reduzida. A sugestão dos autores é de que, como a mobilidade dos átomos é exponencialmente proporcional à temperatura, sinterizando em temperaturas mais baixas (e, assim, reduzindo o tamanho de grãos), a mobilidade dos cátions dopantes na céria estaria restrita e a sua segregação limitada e, assim, a formação dos domínios seria dificultada.

Estes estudos mostram que uma melhor compreensão da microestrutura do contorno de grão e mecanismo de condução é útil para o desenvolvimento de eletrólitos de alto desempenho baseados em céria. Assim sendo, os autores concluem que as propriedades elétricas do material podem ser melhoradas através de um cuidadoso controle da formação dos micro/nanodomínios e do tamanho de grãos, uma vez que a presença destes pode reduzir a mobilidade de vacâncias de oxigênio, conduzindo a uma diminuição da condutividade iônica [54, 64, 65].

3.3.4 Efeito de tamanho de grão nanométrico e de interfaces na condutividade iônica

Nos últimos anos, um interesse crescente tem-se dado no intuito de explorar a redução do tamanho do grão até a nanoescala e verificar o impacto que esta mudança de escala pode ter sobre as propriedades de transporte dos materiais iônicos no estado sólido. Materiais nanocristalinos, em comparação com materiais microcristalinos, são caracterizados por propriedades físicas únicas atribuídas ao maior volume do contorno de grão [27, 66, 67]. Modelação de fenômenos de interface, que preveem uma concentração maior de defeitos carregados nos contornos de grãos em relação ao grão, mostra que ambas as propriedades termodinâmicas e de transporte de óxidos nanocristalinos podem ser consideravelmente afetadas pelos processos de contorno de grão. A maioria dos efeitos detalhados de condutores iônicos em nanoescala é ainda relativamente desconhecida, seu estudo formando a ciência denominada de “nanoiônicos” [68].

Ao se reduzir as dimensões dos grãos à nanoescala, a fração de contornos de grão e, portanto, os átomos de superfície no interior do material tornam-se muito grande. Como consequência, as propriedades interfaciais passam a dominar as propriedades da amostra. Maier [69] classificou o impacto comportamental em termos de “efeitos de tamanho perto do real” e “efeitos de tamanho real”. O primeiro termo refere-se a uma alteração do comportamento macroscópico resultante de um aumento suficientemente grande na fração volumétrica de interfaces, mas essencialmente as interfaces não interagem entre si e as propriedades de transporte, por si só, não variam com a fração do volume interfacial. Quando as interfaces estão perto o suficiente para interagir, quando as camadas de carga espacial se sobrepõem, em seguida, “efeitos de tamanho reais” são encontrados. Em certos casos, o portador de carga dominante e a condutividade podem ser sincronizados através da engenharia de composição e volume de interfaces (contornos de grão) e pela precisão no controle do espaçamento interfacial (tamanho de grão). Sabe-se que as propriedades de transporte iônico são drasticamente alteradas em interfaces. Assim, esta influência enorme de interfaces no

transporte de íons e, devido à imprescindibilidade de dispositivos eletroquímicos, pode esperar-se que a importância dos nanoiônicos para eletroquímica será similar à da nanoeletrônica para semicondutores [68].

3.3.5 Condutividade em óxido de cério nanocristalino puro e dopado

O desempenho de eletrólitos nanométricos tem sido objeto de crescente atenção nos últimos anos e ainda inclui relatos controversos, com grande maioria dos estudos dedicados a zircônia e céria. Alguns autores mostraram que estes materiais exibem elevada condutividade, devido à área significativamente maior de contornos de grãos ou interface em sistemas nanoestruturados, o que aumenta a concentração de defeitos móveis na zona de camada de carga espacial [49]. Outro efeito positivo ao se reduzir o tamanho do grão está nas concentrações consideravelmente mais baixas de fases secundárias resultante da presença de impurezas, que normalmente são fases bloqueantes, aumentando assim a condutividade iônica de contorno de grão. Ocorre assim uma diminuição no bloqueio da condução iônica por área de unidade de contorno, uma vez que a quantidade total de impurezas fixas será espalhada por uma área interfacial maior [22]. Além disso, o design na nanoescala poderia produzir materiais menos suscetíveis à condução eletrônica [62].

Entretanto, alguns estudos em óxido de cério nanocristalina revelaram um aumento da condutividade eletrônica com o tamanho de grãos reduzido (na faixa de tamanho de grão de 10-40 nm) [6]. Uma análise baseada na química de defeitos do óxido de cério sugeriu que esse aumento foi devido a uma deficiência de oxigênio maior nos contornos de grão nos materiais nanocristalinos [28]. Na camada de carga espacial, as concentrações de defeitos pontuais são diferentes dos valores do grão, dependendo do sinal e magnitude da carga. O enriquecimento ou depleção de portadores de carga móveis tem consequências significativas sobre as propriedades de transporte perpendiculares ou paralelas aos contornos de grão em materiais de grãos finos [31, 70]. Em CeO_2 os contornos de grãos apresentam uma carga positiva em excesso, que leva a uma depleção na concentração de buraco e de

vacâncias de oxigênio e, portanto, há uma diminuição nas condutividades iônicas e eletrônica do tipo p. Como ambos os portadores são necessários para difusão de oxigênio, a depleção simultânea de ambos os tipos de condutividade resulta em uma resistência significativa exercida pelo contorno. Considerando que os buracos carregados positivamente são esgotados em tais contornos, os elétrons de condução carregados negativamente têm de ser acumulados. Este fenômeno pode ser visto claramente na CeO_2 (fracamente dopado com Gd) em que os contornos de grão se tornam condutores do tipo n enquanto que o grão é condutor iônico [69].

Diferentemente dos estudos acima mencionados, uma melhoria notável na condutividade iônica total foi encontrado por alguns autores para CeO_2 nanocristalino dopado com Gd_2O_3 , de entre uma ou duas ordens de grandeza em comparação com a condutividade de amostras com tamanhos de grão maiores. Por exemplo, Christie e van Berkel [71] mostraram que a condutividade do contorno de grão aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de grão com valores menores do que $3 \mu\text{m}$ em cerâmica $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Kosacki e colaboradores [72] também observaram uma melhoria notável da condutividade iônica em filmes finos $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (entre uma e duas ordens de grandeza) em relação à cerâmica microcristalina. Estes autores descobriram também que este fenômeno está relacionado com a redução da energia de ativação para o transporte iônico (E_a) e atribuíram esta mudança à segregação de impurezas, principalmente sílica, nos contornos de grão. Também foi observada uma condutividade iônica maior em nanocerâmicas de céria dopada com ítrio e samário [67, 73].

Em um estudo mais recente, Dutta e colaboradores [74] notaram um aumento da condutividade iônica total em céria nanoestruturada fortemente dopada e propuseram que o aumento da condutividade iônica total pode ser explicado pelo aumento na condutividade de contorno de grão para as amostras nanoestruturadas, acoplados a um aumento na difusividade iônica no contorno de grão com a diminuição do tamanho de grão. Eles também afirmam que o aumento da condutividade iônica observado em nanocerâmicas baseadas em céria está apenas relacionado com o tamanho de grão na

nanoescala. Neste caso, os portadores deslocalizados nas nanocerâmicas foram identificados como vacâncias livres de oxigênio nos contornos de grão, que dominam o transporte iônico devido à fração de volume elevado de contornos de grão. Na análise de energia de ativação para condução iônica e energia de ativação para o mecanismo *hopping* para todas as amostras nano e microcristalinas estudados, eles perceberam que as duas energias são quase iguais para as nanocerâmicas no regime de baixa temperatura, enquanto que elas diferem no caso das amostras microcristalinas. Este importante resultado implica que as vacâncias de oxigênio livres dominam o processo de condução de baixa temperatura nas amostras nanoestruturadas, enquanto a energia de dissociação não pode ser desprezada nos materiais microcristalinos. A partir dos resultados obtidos os autores propõem um modelo para o processo de transporte em eletrólitos sólidos nanoestruturados baseados em céria: é dominado pelo salto deslocalizado de vacâncias de oxigênio livres, que estão provavelmente localizadas nos contornos de grão. Como a concentração de vacâncias livres é geralmente mais elevada nos contornos de grão e a razão grão-contorno de grão aumenta com a diminuição do tamanho de grão, é esperado que a concentração de vacâncias de oxigênio livres aumente com a diminuição de tamanho de grão [67, 73].

É possível perceber através da literatura que os resultados experimentais atualmente disponíveis são insuficientes e contraditórios. Céria pura nanocristalina aumentou a condutividade eletrônica devido à condução eletrônica ao longo do contorno de grão. Algumas experiências com céria nanocristalina dopada exibiram aumento da condutividade iônica. Portanto, os possíveis benefícios de eletrólitos de céria nanocristalinos ainda não estão claros [22]. Os efeitos nanométricos só são esperados quando a espessura das regiões de carga espacial é comparável ao tamanho do grão. Neste caso, o grão se comporta de modo diferente devido à sobreposição de efeitos interfaciais. Uma vez que a espessura da camada de carga espacial é, tipicamente, de alguns nanômetros, efeitos nanométricos só podem ser observados em materiais cerâmicos com tamanho de grão inferior a cerca de 50 nm ou em filmes finos de espessura comparável. O último é mais fácil de

obter do que um monólito cerâmico nanométrico, utilizando as tecnologias de processamento atuais. Assim, alguns dos materiais estudados são de fato submicrométricos, mas não realmente de tamanho nanométrico. Além do mais, devido à dificuldade de elaboração de eletrocerâmicas nanocristalinos, suas propriedades elétricas não são totalmente compreendidas [27, 75].

Assim sendo, a concepção e desenvolvimento de funcionalidades e materiais avançados nos níveis micrométricos e nanométricos exigem, portanto, abordagens, princípios e teorias muito diferentes. A melhoria da condutividade elétrica de cerâmicas só ocorrerá através da engenharia de microestrutura com ênfase em contorno de grão. A base do conhecimento desta área está centrada no comportamento das interfaces. Neste sentido, avançam as pesquisas sobre o estudo do efeito de nanomateriais nas propriedades elétricas. Para além da estrutura e composição, as características próprias dos materiais são fortemente influenciadas pela microestrutura, cuja manipulação oferece um enorme potencial para a otimização das propriedades de transporte [27].

Dessa forma, torna-se necessário fazer um estudo detalhado no processamento de cerâmicas para produzir grãos com tamanho variando da faixa nano-micro. Também são necessárias mais medições diretas de condutividade eletrônica e iônica de eletrólitos nanocristalinos para melhor avaliar os efeitos do tamanho de grão na condutividade elétrica, buscando fazer uma ponte entre as características nano e micro de eletrólitos de céria.

3.3.6 Redução da temperatura de sinterização de eletrólitos de céria através do processamento de nanopós

Conforme descrito anteriormente, eletrólitos sólidos para serem utilizados em PaCOS requerem algumas exigências, dentre elas, de que sejam densos (< 95% da densidade teórica). No entanto, devido à sua natureza altamente refratária (temperatura de fusão ~2500 °C), a céria apresenta baixa sinterabilidade, sendo que mesmo acima de 1500 °C é difícil sua completa densificação [53].

Quando se utiliza pós micrométricos convencionais de CeO_2 tem-se certa dificuldade de se densificar, mesmo sinterizados a altas temperaturas por um longo tempo. Dessa forma, com intuito de reduzir a temperatura de sinterização e obter soluções sólidas de céria com tamanho de grão na ordem nano, pós de dimensões nanométricas tem sido muito utilizados. Além do uso de pós nanométricos para diminuir a temperatura de sinterização na céria, as pesquisas também estão centradas na busca de aditivos de sinterização, uma vez que, mesmo pós ultrafinos podem requerer temperaturas em torno de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ para densificação, sendo que esta temperatura já é suficientemente alta para provocar redução parcial do cério [45]. A eficácia de um aditivo pode ser relacionada com a sua capacidade de melhorar o fluxo atômico perto do contorno de grão e/ou a capacidade de formar uma fase líquida. Para um aditivo formar uma fase líquida, este deve segregar no contorno de grão, em vez de se dissolver no grão. Nicholas e De Jonghe [17] previram o comportamento de sinterização de vários aditivos de óxido de metal de transição em CeO_2 dopado com 5% mol Gd_2O_3 (CGd) utilizando o fator de qualidade de inclinação de Vegard baseada nas equações constitutivas de Kim [57]. A equação para a inclinação Vegard assume uma relação linear entre concentração de soluto e constante de rede das soluções sólidas resultantes. Nessas análises, são levadas em conta as diferenças de raio iônico, valência e eletronegatividade dos cátions dopantes e o da rede. Para o caso da céria, a inclinação de Vegard [58] pode ser descrita pela equação (3.5):

$$X = (0,022r_i + 0,00015z_i) \quad (3.5)$$

onde r_i é a diferença de raio iônico entre o aditivo de sinterização e Ce^{+4} em coordenação 8, e z_i é a diferença de carga entre o aditivo de sinterização e Ce^{+4} .

É possível identificar quais os aditivos de sinterização que podem ser utilizados a fim de atingir baixas temperaturas de sinterização uma vez que a solubilidade de um dopante na céria é inversamente proporcional ao quadrado da inclinação de Vegard (X). Devido à exigência de que um dopante formador de líquido possua uma solubilidade limitada na rede da céria, os aditivos mais susceptíveis a induzir a sinterização via fase líquida na céria devem ser

aqueles com um valor absoluto de inclinação de Vegard muito maior que zero. No entanto, para valores de X muito elevados, haverá formação de fases secundárias insolúveis que irá prejudicar a sinterização via fase líquida forçando o sistema a sinterizar através do mecanismo de sinterização no estado sólido. Portanto, dopantes com valores intermediários de X são os mais prováveis de induzir a sinterização via fase líquida em céria. A Tabela 3.1 apresenta alguns valores de inclinação de Vegard para os principais dopantes utilizados em céria [17].

Tabela 3.1 Inclinações de Vegard para os principais dopantes utilizados em céria [17].

Elemento	Raio iônico para número de coordenação 8 (Å) [76]	Inclinação de Vegard ($\times 10^5$)
Al ³⁺	0,69	-77
Ga ³⁺	0,77	-59
Mn ³⁺	0,78	-58
Fe ³⁺	0,78	-57
Cu ⁺	0,92	-56
Li ⁺	0,92	-56
Co ²⁺	0,90	-45
Zn ²⁺	0,90	-45
Y ³⁺	1,02	-4
Gd ³⁺	1,05	3
Eu ³⁺	1,07	6
Sm ³⁺	1,08	9
Nd ³⁺	1,11	16
Pr ³⁺	1,13	19
Bi ³⁺	1,17	29

Existem diferentes aditivos de sinterização utilizados na literatura e há um trabalho extenso sobre a influência dos óxidos de metal de transição em CGd

sendo muito eficazes na densificação, porém alguns deles são prejudiciais para a condutividade do contorno de grão [77, 78].

Kleinlogel e Gauckler [79] estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades (1-5% molar) de óxidos de Co, Cu, Mn, Fe e Ni em pós de CGd nanométricos e demonstraram que é possível sinterizá-los em temperaturas tão baixas como 850 °C com altas taxas de densificação. Em contrapartida, a densificação sem aditivos exige temperaturas superiores a 1200 °C para se obter densidades superiores a 98% da densidade teórica. Com a adição de Co, Cu e Ni a sinterização foi eficaz em todas as temperaturas acima de 850 °C enquanto que os óxidos Fe e Mn foram eficazes apenas acima 1050 °C. Adição de óxido de Co (0,5% mol) foi eficaz na densificação e elevou com o aumento da concentração de aditivo de sinterização, embora quando a concentração foi superior a 5% mol a taxa de retração foi reduzida impedindo a completa densificação.

Zhang e colaboradores [78] relataram que a adição de 0,5% mol de MnO_2 , Fe_2O_3 e Co_3O_4 em CGd com e sem impurezas (SiO_2) reduziu a temperatura de sinterização máxima em até 200 °C. Eles também relataram que a adição de MnO_2 e Fe_2O_3 tem pequena influencia sobre a condutividade de contorno de CGd sem impureza, enquanto que com a adição de cobalto houve uma ligeira diminuição. Em contrapartida, para amostra de CGd com impurezas, a adição de Co ou Mn conduziu a uma deterioração na condutividade do contorno de grão enquanto que a condutividade do contorno de grão foi melhorada com pequena adição de Fe_2O_3 .

Nicholas e De Jonghe [17] estudaram o efeito de vários metais na sinterabilidade de céria dopada com 10% de Gd, tais como Co, Cu, Fe, Li, Al, Ni, etc. Por exemplo, eles conseguiram densificação de 98,5% a temperatura de sinterização em 800 °C dopando com 3% mol de Li. Um dado interessante notado pelos autores foi que todos dopantes benéficos (Co, Cu, Fe, Mn, Zn, e Li) possuem uma inclinação de Vegard entre -45 e -58, que são os dopantes receptores um pouco menores do que a céria e ligeiramente solúveis. O limite inferior do coeficiente de Vegard, -58, está bem definido, uma vez que dopantes com valores inferiores a -58 formam líquidos em que CGd é insolúvel,

tal como evidenciado pelo comportamento de Ni.

Outro aditivo de metal de transição que tem sido pouco utilizado é o zinco. Recentemente, Gao e colaboradores [80] demonstrou que adicionando pequenas quantidades de ZnO (entre 0,2 e 0,8% mol) em céria dopada com ítria foi possível reduzir a temperatura de sinterização de 1600 °C para 1375 °C, alcançando 96% de densificação enquanto que para amostra sem ZnO o valor foi de 60%. O valor máximo de densificação foi obtido para a concentração de 0,4% mol de ZnO e acima desse valor não apresentou melhoria. Ge e Li [81, 82] estudaram o efeito de ZnO tanto em céria dopada com ítria como também na céria dopada com outras terras raras (Sm e Gd) obtendo resultados semelhantes ao de Gao e verificando que o zinco promove o crescimento de grão e, em alguns casos, funciona como sequestrador de Si do contorno de grão. No entanto, ainda existem poucos estudos sistemáticos sobre a influência de ZnO sobre o comportamento da condutividade de contorno de grão na céria [80].

Uma vez que, em cerâmicas policristalinas os contornos de grão têm um papel importante na definição das propriedades elétricas destes materiais, a escolha do teor adequado de aditivo e de uma adequada curva de sinterização poderá ajudar na melhoria das propriedades do contorno de grão a partir das mudanças introduzidas na microestrutura.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação de amostras

A Tabela 4.1 apresenta as composições estudadas e suas respectivas denominações.

Tabela 4.1: Composição e denominação das amostras estudadas.

Composição	Denominação
CeO ₂ puro	CeO ₂
CeO ₂ dopado com 1% mol de Co ₂ O ₃	CeO ₂ -Co
CeO ₂ dopado com 0,4% mol de ZnO	CeO ₂ -Zn
CeO ₂ dopada com 10% em mol de Gd ₂ O ₃ (Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9})	CGd
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} co-dopado com 1% mol de Co ₂ O ₃	CGd-2Co
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} co-dopado com 0,2% mol de ZnO	CGd-0.2Zn
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} co-dopado com 0,4% mol de ZnO	CGd-0.4Zn
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} co-dopado com 1% mol de ZnO	CGd-1Zn

As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria Prima	Fornecedor
CeO ₂	NanoTek, 99,95% de pureza
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Synth (Brasil - 98% de pureza), Sigma Aldrich (Portugal - 99% de pureza)
CGd20	Fuel Cell Materials (FCM), GDC-20 Lot #: 274-040
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Synth (Brasil - 99,98% de pureza), Merck (Portugal - 99% de pureza)

4.1.1 Preparação de pós

As composições preparadas no Brasil foram realizadas a partir de mistura mecânica em moinho vibratório durante 6 horas, com álcool isopropílico em jarro de polietileno de alta densidade e contendo como elementos de moagem esferas de zircônia YTZ da TOSOH e 1% em massa de ligante polivinil butiral (PVB). Dois métodos de conformação foram utilizados:

- Prensagem: após a preparação das composições a partir de mistura mecânica em moinho vibratório, as composições foram secas utilizando-se fluxo de ar e granuladas em malha de nylon 80 mesh. Após a secagem do pó, este foi conformado uniaxialmente em molde metálico com 9 mm de diâmetro e dispositivo para formação de vácuo. Para cada pastilha foram utilizadas cerca de 0,300 g de pó. O molde foi lubrificado com ácido oléico, o pó foi disposto na cavidade do molde e o ar foi retirado por uma bomba de vácuo mecânica durante alguns minutos. Nessas condições, foi aplicada uma pressão de 40 MPa no molde. As pastilhas foram posteriormente colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa.

- Conformação por suspensão. Foram feitas colagem de suspensões preparadas por misturas de óxidos e nitratos em moinho vibratório por 6 horas. A suspensão foi preparada em álcool isopropílico. Foram adicionados 1% em peso de ligante (PVB); 0,25% em peso de defloculantes (Fosfato éster) e 0,5% em peso de plastificantes (Solutia S-2075) para obtenção de uma suspensão adequada para colagem. A quantidade de plastificante foi na proporção de 2:1 em relação ao teor de ligante. A suspensão foi vertida em um molde de gesso previamente preparado com uma cavidade de 1,6 cm de diâmetro e 0,8 cm de altura e foi feito um sistema de vácuo para a colagem. As propriedades do molde de gesso também podem influenciar na qualidade da colagem, principalmente em relação ao tamanho de poros. A preparação do molde de gesso foi a convencional (CaSO_4 + água) com consistência 75 e densidade $1,48 \text{ g/cm}^3$. Após a colagem, as pastilhas foram secas dentro do molde em temperatura ambiente e atmosfera alcoólica e após a retirada das peças, estas terminaram de secar ao ar. Em seguida, as pastilhas foram colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa.

As composições preparadas em Portugal foram CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co utilizando CGd20 (FCM) e com moagem e mistura efetuadas em moinho de alta energia. A moagem foi realizada num moinho planetário *Retsch PM100*, em cubas de *nylon* e contendo como elementos de moagem esferas de zircônia tetragonal estabilizada com 3% molar de Y_2O_3 (Tosoh Co.). Foram efetuadas duas moagens: uma a úmido e outra a seco. Primeiramente foi feito a moagem a úmido, em que as matérias primas foram misturadas em álcool etílico na cuba e moídas em períodos de 5 minutos com pausas de 3 minutos, de modo a evitar o aquecimento das cubas, até completar 30 minutos de moagem efetiva. Em seguida a cuba foi colocada na estufa a 65 °C para secagem. Após a secagem, foi realizada uma nova moagem, desta vez a seco, seguindo o mesmo procedimento de moagem a úmido. As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial em molde metálico com 10 mm de diâmetro seguida de prensagem isostática com 200 MPa.

4.1.2 Sinterização

Foram realizados ensaios dilatométricos para orientar os programas de sinterização, uma vez que a temperatura do pico de sinterização em duas etapas é escolhida de forma a se atingir aproximadamente entre 75 e 80% da densidade teórica. Os ensaios foram realizados utilizando amostras no formato de barrinhas com comprimento de aproximadamente 1 cm em dilatômetro Linseis L75, vertical, sob uma taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5 °C/min.

A sinterização foi realizada de duas formas: convencional e em duas etapas.

1, *Convencional*: foi utilizada apenas nas composições de CeO_2 pura e dopadas com Zn e Co - a rampa de aquecimento teve taxa inicial de 3,3 °C/min, com um primeiro patamar a 400 °C por 30 min. Após este primeiro patamar a taxa de aquecimento utilizada foi de 13,3 °C/min até 1300 °C e com permanência na temperatura de sinterização por 2 horas.

2, *Duas etapas*: Para melhor visualização do procedimento de sinterização realizados no Brasil e Portugal, a Tabela 4.3 contém duas colunas indicando as taxas de aquecimento e resfriamento e as temperaturas de pico e patamar utilizado em caso. Em todos os casos foi feito um primeiro patamar a 400 °C por 30 min. A Figura 4.1 mostra um esquema de sinterização em duas etapas utilizado neste trabalho.

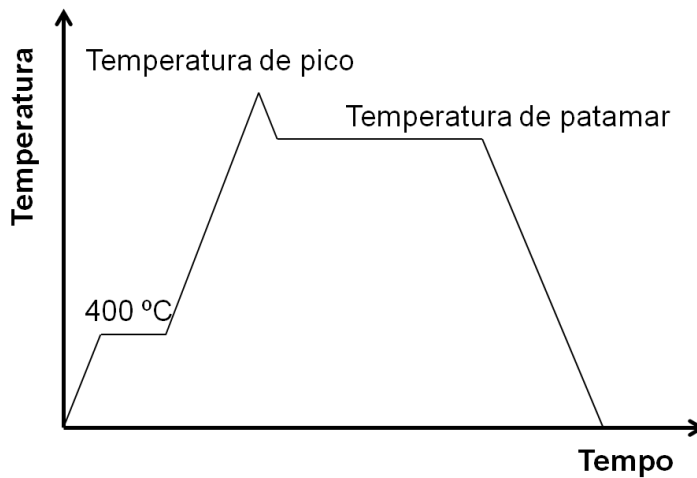


Figura 4.1: Desenho esquemático indicando a sinterização em duas etapas.

Tabela 4.3: Dados de pico e patamar utilizado para sinterização em duas etapas para amostras preparadas no Brasil e em Portugal.

Sinterização duas etapas	Brasil	Portugal
Taxa de aquecimento	3,3 °C/min até 400 °C 13,3 °C/min até o pico	5 °C/min
Taxa de resfriamento	13,3 °C/min	5 °C/min
Pico	1200 °C	950, 1000, 1200 e 1300 °C
Patamar: tempo de patamar	1000 °C: 10h	850 °C: 12, 24 e 48h 900 e 1000 °C: 5, 10 e 20h

No total foram preparadas 40 amostras com diferentes modos de conformação e sinterização.

4.2 Caracterização dos corpos de prova

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, medidas elétricas por espectroscopia de impedância ao ar e variando pressão parcial de oxigênio, medida de condutividade eletrônica pela técnica de eletrodo bloqueante.

4.2.1 Medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado

A densidade das amostras antes da sinterização, chamada de densidade a verde, foi determinada a partir dos fatores geométricos das pastilhas (área superficial vezes a espessura) com dimensões medidas com paquímetro e pela determinação da massa utilizando uma balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204).

As medidas de densidade aparente do corpo sinterizado foram feitas utilizando-se o princípio de Arquimedes [83]. Inicialmente mediu-se a massa das amostras sinterizadas (M_s) com 4 algarismos de precisão (Mettler Toledo). Após estas medidas, as amostras foram mantidas imersas em álcool isopropílico por 24h, medindo-se então sua massa imersa (M_i). Para esta medida tomou-se o cuidado de utilizar um porta amostra próprio com um fio muito fino para minimizar o erro introduzido devido ao empuxo do próprio suporte. Depois foi medida a massa úmida (M_u) e, com base no princípio de Arquimedes, calculou-se a densidade do corpo (D_c) de cada amostra pela equação (4.1).

$$D_c = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_L \quad (4.1)$$

onde ρ_L é a densidade do álcool, neste caso álcool isopropílico, cuja densidade é 0,79 g/cm³ a 25 °C.

4.2.2 Difração de raios X

A identificação estrutural das amostras foi realizada por difratometria de raios X em superfícies das pastilhas lixada com grana 400. Os ensaios de difração de raios X de corpos sinterizados foram realizados com radiação Cu K_{α} e 2θ variando de 15 a 90°, com passo de 0,02 °/seg para todas as composições em difratômetro Siemens D 5005 no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar, Brasil) e Rigaku Geigerflex D/Max-C series no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (Portugal). Através da relação de Bragg, equação (4.2), é obtido o espectro de difração [84].

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.2)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raios X, que para o Cu K_{α} é 1,54 Å, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência do raios X.

O tamanho de cristalito (t) dos pós foi calculado a partir do difratogramas utilizando a equação de Scherrer [9]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (4.3)$$

onde B é a largura à meia altura do pico.

4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos com um espectrômetro VSW HA100, operando com analisador hemisférico em modo de transmissão constante, o que resulta numa largura da linha para Au 4f7/2 de 1,6 eV. Para excitação dos elétrons foi utilizada radiação K_{α} do Al, 1486,6 eV. A pressão durante as medidas foi sempre inferior a 2×10^{-8} mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através da linha de C1s cuja energia de ligação foi fixada em 284,5 eV. A perpendicular da superfície da amostra foi paralela ao eixo do analisador para todas as análises. As medidas foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) na UNICAMP.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito útil para a caracterização microestrutural e análise superficial para avaliar o tamanho de grão das amostras sinterizadas.

Para o ensaio de MEV foram preparadas amostras para a observação tanto da superfície polida como da fratura. Para essas análises, as amostras foram cortadas transversalmente para avaliar a superfície interna da amostra. Em seguida, metade da amostra fraturada foi guardada para posterior análise no MEV e a outra metade foi embutida em resina poliéster para o polimento. Inicialmente foram utilizadas lixas de carbetto de silício (lixas #240, #320, #400 e #600) seguidas de polimento em uma politriz, em um feltro com pasta de diamante, com granulometrias de 15, 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm . Na troca de cada lixa e pasta de diamante foi feita a limpeza das amostras em ultrassom para evitar contaminação quando se passava de um passo para outro. Após o polimento, a amostra foi retirada da resina e termicamente atacada na temperatura do patamar durante 30 minutos. As amostras foram então coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro para aterramento elétrico.

As análises foram realizadas em microscópio Philips XL 30 FEG no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar, Brasil) e Hitachi SU-70 no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (Portugal), usando elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

A partir das micrografias obtidas no MEV foi calculado o tamanho médio de grão manualmente através do Método do Intercepto Linear. O método consiste em traçar linhas de tamanho conhecido sobre a micrografia e o número de interceptos encontrados entre a linha de teste e os contornos de grão é contado. Para cada linha é feita a contagem do número de interceptos atravessados. A partir dos valores do número de interceptos (N), do aumento da micrografia (A) e do comprimento da linha (L), o tamanho médio de grão (d_g) foi calculado com a equação (4.4):

$$d_g = \frac{L}{NA} \quad (4.4)$$

4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), assim como o MEV, foi utilizada para a caracterização microestrutural dos pós e das amostras sinterizadas para visualização de contorno de grão.

Primeiramente, a amostra foi cortada de forma a se ter uma menor área possível utilizando um disco de corte de diamante. Em seguida a amostra foi colada com uma cola termoplástica num suporte de vidro cilíndrico que era acoplado ao tripé PELCO® Precision Angle Lapper (PAL™) para o polimento. A cola utilizada era facilmente solúvel em acetona para posterior retirada da amostra do suporte. O polimento foi realizado utilizando lixas de carbetto de silício (lixas #600, #1200 e #2000) até se atingir a espessura entre 70 e 50 μm . E em seguida foi polida utilizando folhas finas de diamantes de 15, 9, 6, 3 e 1 μm , nesta ordem e girando a amostra em 90° entre cada lixa e cada folha, para se chegar a espessura de ~20 μm . Tomou-se cuidado para que as superfícies da amostra estivessem planas e paralelas entre si. O próximo passo foi a colagem do aro de Cu para a etapa seguinte de ion beam.

Também foram realizadas análises dos pós comerciais e dos pós preparados com os aditivos de sinterização. A preparação se deu através da dispersão do pó em ultrassom com álcool etílico ou isopropílico e posterior deposição da suspensão em telas de Cu recobertas com carbono.

As amostras foram analisadas no MET Philips CM-120 no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar, Brasil) e MET Hitachi H-9000 no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (Portugal).

4.2.6 Medidas de Condutividade Elétrica

4.2.6.1 Espectroscopia de Impedância ao ar

As medidas de espectroscopia de impedância (EI) foram efetuadas em amostras no formato de pastilha com eletrodos de platina (Engelhard e Demetron 308A) e com queima entre 850 e 1100 °C durante 30 minutos. Os espectros de impedância foram obtidos num impedancímetro HP 4192 A LF Impedance Analyzer (Brasil) e HP 4284A (Portugal), na faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz com nível e tensão de 0,5 V. As impedâncias das amostras foram obtidas na atmosfera ambiente entre 200 e 800 °C com intervalos de 25 °C entre 200 e 500 °C e intervalos de 50 °C entre 500 e 800 °C.

O espectro de impedância foi analisado pelo software ZView[®] Versão 3,0 (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.) que calcula os elementos do circuito equivalente e associa o sistema em estudo a uma série de resistores (R), capacitores (C) e indutores ideais (L), montados em série e/ou paralelo de forma que o circuito represente o sistema físico investigado.

A análise de dados experimentais que resultam em semicírculos no plano complexo, como o da Figura 4.2a, permite que sejam determinados parâmetros como R e C que levam à estimativa de quantidades físicas importantes no estudo de propriedades elétricas e dielétricas dos materiais, como condutividade, tempo de relaxação, capacitância interfacial, permissividade dielétrica e taxas de reação. A Figura 4.2b mostra um circuito muito utilizado em EI como circuito equivalente em que o interior do grão (R_g e C_g) e o seu contorno (R_{cg} e C_{cg}) são representados por simples circuitos RC em paralelo ligados em série [85]. Na prática, a maioria das amostras não exhibe o comportamento ideal de Debye mostrado na Figura 4.2b. Pelo contrário, os arcos estão achatados com os seus centros deslocados abaixo do eixo real, o que geralmente está associado a uma distribuição de frequências de relaxação (ω_o). A separação dos arcos depende da diferença entre as suas constantes de tempo associadas (τ_o), onde $\tau_o = \omega_o^{-1} = RC$ para cada elemento RC paralelo. Geralmente, diferenças entre as constantes de tempo maior que duas

ordens de magnitude dão arcos bem resolvidos. Nestes casos, o ajuste de curva e teste de vários circuitos equivalentes é essencial [85].

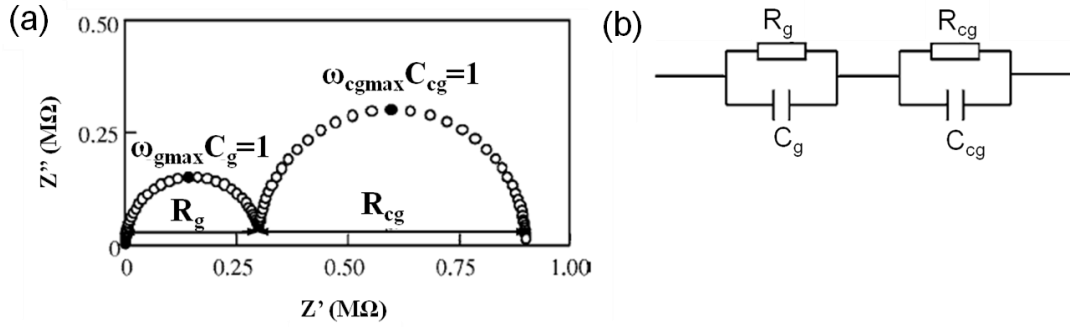


Figura 4.2: Esquema de um espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b) (R_g = resistência do interior do grão, R_{cg} = resistência do contorno de grão, C_g = capacitância do interior do grão, C_{cg} = capacitância do contorno de grão) [85].

Normalmente, para modelar dados de EI não ideal, a capacitância é substituída por um elemento de fase constante (no termo em inglês, “*Constant Phase Element*” - CPE). Um CPE tem uma impedância (Z_{CPE}^*) definido como:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (4.5)$$

onde Q representa uma pseudo-capacitância e n o defasamento do semicírculo do comportamento ideal. O valor de n varia entre 0 e 1, sendo o valor 1 onde o CPE se comporta como um capacitor normal.

A capacitância real C foi obtida em relação à pseudo-capacitância Q . Para isso utilizam-se as frequências de relaxação (ω_o):

$$\omega_o = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{n}}} \quad (4.6)$$

e uma vez que ω_o depende da capacitância real C ($\omega_o^{-1} = RC$), esta pode ser obtida através de Q e n pela equação (4.7) [86]:

$$C = R \left(\frac{1-n}{n} \right) Q \left(\frac{1}{n} \right) \quad (4.7)$$

Com os dados da resistência elétrica pode-se calcular a condutividade elétrica pela equação (4.8) utilizando os dados geométricos das amostras:

$$\sigma_x = \frac{d}{R_x A} \quad (4.8)$$

onde σ_x é a condutividade ($x =$ grão ou total), d a espessura da amostra, R_x a resistência ($x =$ grão ou total) e A a área do eletrodo.

A condutividade microscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{micro}) foi calculada utilizando a equação (2.6).

A condutividade elétrica, um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius, (3.1). Portanto, traçando σT na ordenada em escala logarítmica versus $1/T$ na abscissa é obtido uma reta cujo coeficiente angular é igual a $-E_a/k$ e assim, é possível calcular a energia de ativação E_a , tanto para a condução no grão (E_{ag}) como para o contorno de grão (E_{acg}).

4.2.6.2 Espectroscopia de Impedância variando pressão parcial de oxigênio

Medidas de condutividade a diferentes pressões parciais de oxigênio foram realizadas num forno de atmosfera controlada, com um sensor de ZEI, como mostra a Figura 4.3.

A condutividade elétrica das amostras no formato de barra com comprimento ~ 1 cm foi determinada por espectroscopia de impedância em um impedancímetro HP 4284A (Portugal). As análises foram realizadas utilizando um porta-amostra de alumina com fios e eletrodos de platina. As isotermas foram realizadas na faixa de temperatura de 650 a 850 °C utilizando um termopar do tipo B. O controle da pressão parcial de oxigênio foi assegurado pelo uso de uma bomba eletroquímica e sensor de oxigênio. A variação da pressão parcial de oxigênio foi efetuada através do fluxo de misturas de gases (90%N₂+10%H₂) que foram injetados para fornecer atividades de oxigênio dentro do forno, pois proporciona um equilíbrio mais rápido entre a célula e a atmosfera circundante, devido à cinética mais rápida do processo de redução. Depois disso, a atmosfera do forno foi trazida novamente ao ar através da interrupção do fluxo gasoso, por efeito da permeabilidade dos constituintes do

forno. A resistência da célula e a força eletromotriz do sensor são registradas continuamente durante o ciclo completo de redox.

A pressão parcial de oxigênio foi calculada utilizando a equação (2.28) e considerando $pO_2^I = 0,21 atm$ que é a pressão parcial do oxigênio na atmosfera. As curvas foram ajustadas utilizando a equação (2.29) e considerando que a condutividade eletrônica do tipo p era desprezível.

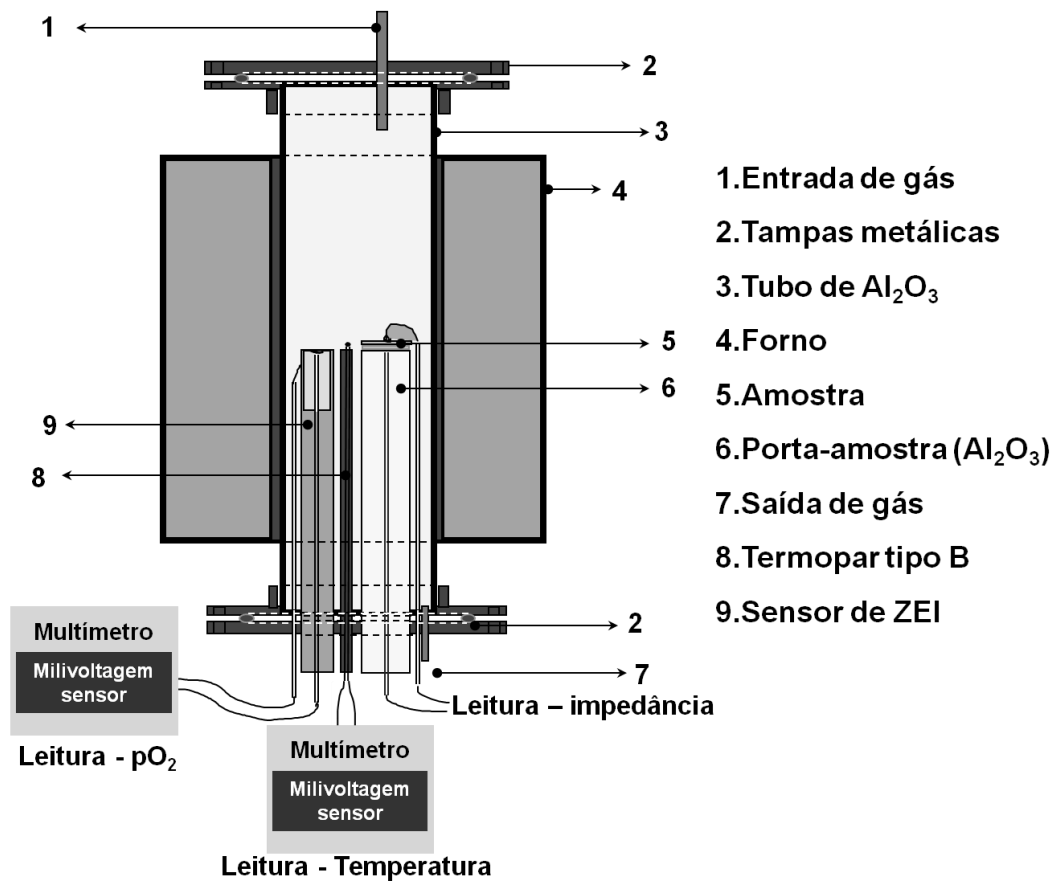


Figura 4.3: Representação esquemática do forno de atmosfera controlada utilizado na determinação da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

4.2.6.3 Medidas de eletrodo bloqueante

Medidas de eletrodo bloqueante foram realizadas em Portugal utilizando amostras no formato de pastilhas com diâmetro 1,5 cm e espessura $\sim 0,2$ cm. Foi usado um eletrodo de platina com área $\sim 0,2 cm^2$ e um eletrodo bloqueante

do íon, no caso, um disco de alumina impermeável que cobria um lado do eletrodo da célula. Este disco de alumina foi pressionado contra um dos eletrodos e foi selado com uma pasta de vidro Pyrex®. O vidro Pyrex® foi levado até uma temperatura elevada para fundir e selar o compartimento do eletrodo de bloqueio, impedindo qualquer fuga de oxigênio do sistema. No outro lado da célula, um eletrodo de platina poroso (reversível) foi mantido em contato com o ar. Todos os contatos elétricos foram feitos com fios de platina. Uma fonte dc foi usada para conduzir uma corrente constante através da célula, enquanto que um multímetro mede a voltagem da célula. A montagem experimental utilizada está esquematizada na Figura 4.4. Os dados experimentais foram ajustados através da equação (2.36) para obter os valores de σ_n^* de e σ_p^* . A equação $\sigma_n^* = \sigma_n^o \cdot pO_2^{-1/4}$ foi usada para calcular σ_n^o considerando $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$. Os valores obtidos a partir desta técnica foram comparados com os dados obtidos utilizando a técnica de medição de condutividade versus pressão parcial de oxigênio.

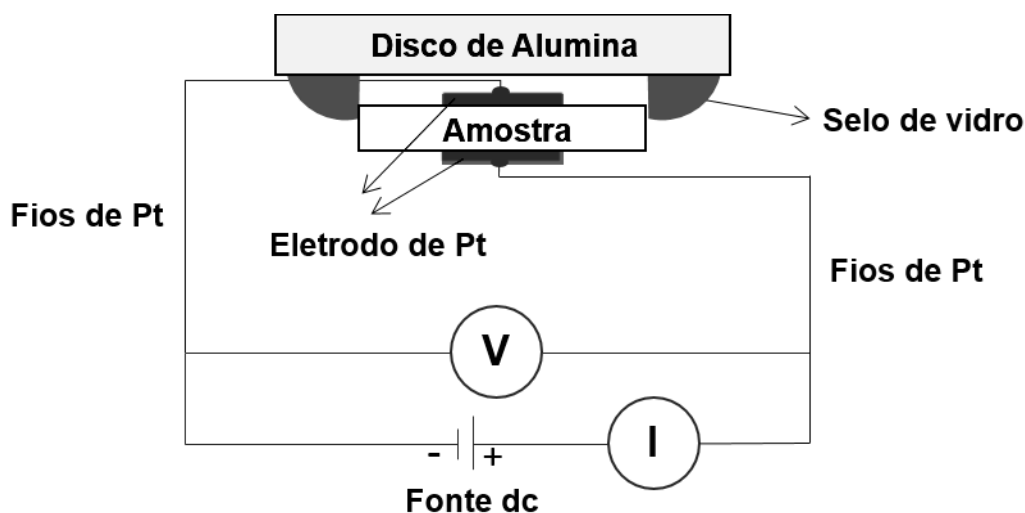


Figura 4.4: Representação esquemática do método de eletrodo bloqueante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados das caracterizações realizadas e está dividido em três partes principais:

1. Caracterização dos pós de partida, estudo do comportamento de sinterização e do processamento cerâmico na céria pura e com aditivos de sinterização na tentativa de densificar em temperaturas mais baixas (< 1300 °C). A caracterização estrutural e microestrutural das amostras foram baseadas em DRX, XPS, MEV e MET.
2. Caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância ao ar, no intervalo de temperaturas de 200 a 800 °C. A análise foi centrada na influência do processamento cerâmico e dos aditivos de sinterização na condutividade de grão e contorno de grão e as suas relações com as características microestruturais.
3. Medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio e eletrodo bloqueante para a avaliação do comportamento eletrolítico e a influência do tamanho de grão e do aditivo de sinterização na condutividade eletrônica de céria dopada com gadolínio.

5.1 Caracterização dos pós de partida

O tamanho de partícula inicial dos pós de partida foi calculado utilizando o valor da área específica (A_{esp}) fornecida pelas especificações da matéria prima através da equação (5.1):

$$A_{esp} = \frac{6}{D\rho} \quad (5.1)$$

onde ρ é a densidade do material, em g/cm^3 , e D é o diâmetro da partícula, em μm e para efeitos de cálculo, a partícula é considerada esférica. Na Tabela 5.1 estão as especificações de área superficial do pó e seu respectivo tamanho de partícula. Os tamanhos de partícula foram calculados a partir das densidades teóricas de CeO_2 (Nanotech) e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (CGd, Fuel Cell Materials, FCM), $7,31 \text{ g/cm}^3$ e $7,24 \text{ g/cm}^3$ respectivamente, obtidas a partir da ficha cristalográfica.

Tabela 5.1: Área específica e tamanho de partícula dos pós de partida.

Pó comercial	Área específica (m²/g)	Tamanho de partícula (nm)
CeO ₂ (Nanotech)	28,7	28,6
CGd (FCM)	32,6	25,4

São exibidas nas Figuras 5.1 e 5.2 as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do pós de partida de céria (NanoTek) e de CGd (Fuel Cell Materials). As imagens foram feitas em campo claro, onde nota-se que os pós estão desaglomerados com as partículas na faixa de 30 nm, confirmando o valor obtido na Tabela 5.1, e apresentando um bom grau de cristalinidade.

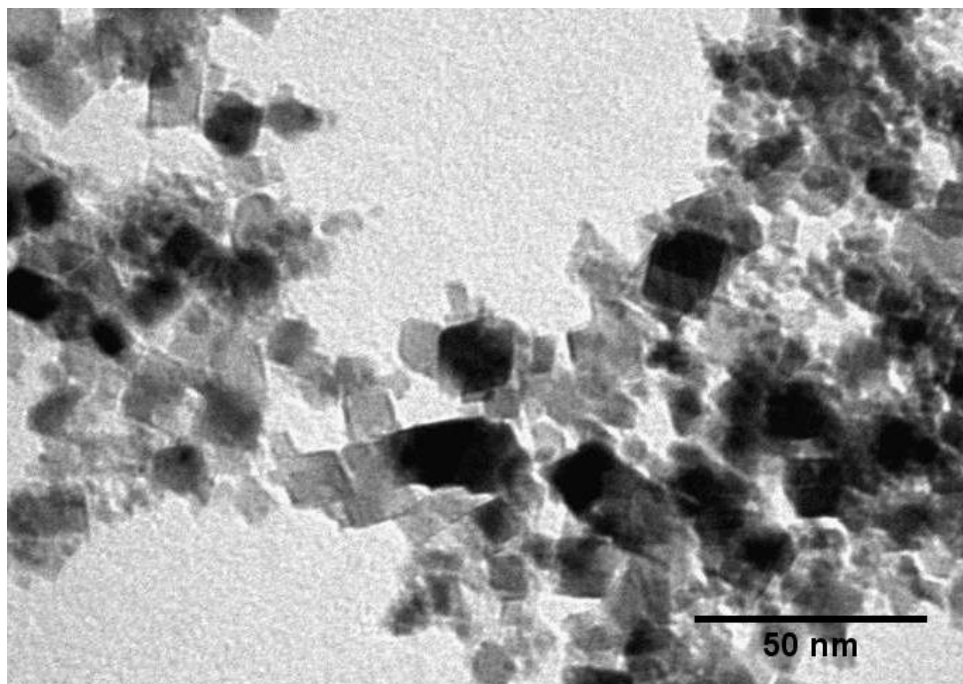


Figura 5.1: MET do pó de céria (NanoTek).

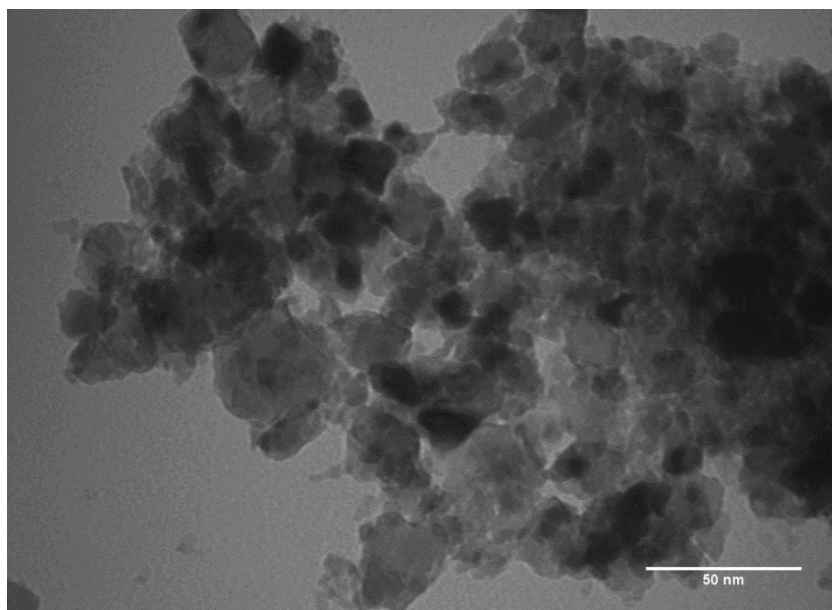


Figura 5.2: MET do pó de CGd (Fuel Cell Materials).

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram imagens obtidas por MET dos pós de CGd-0.4Zn e CGd-2Co preparados em moinho de alta energia e com moagem a seco. Esses pós mantiveram o tamanho, a cristalinidade e estado de agregação inicial das partículas dos pós de partida.

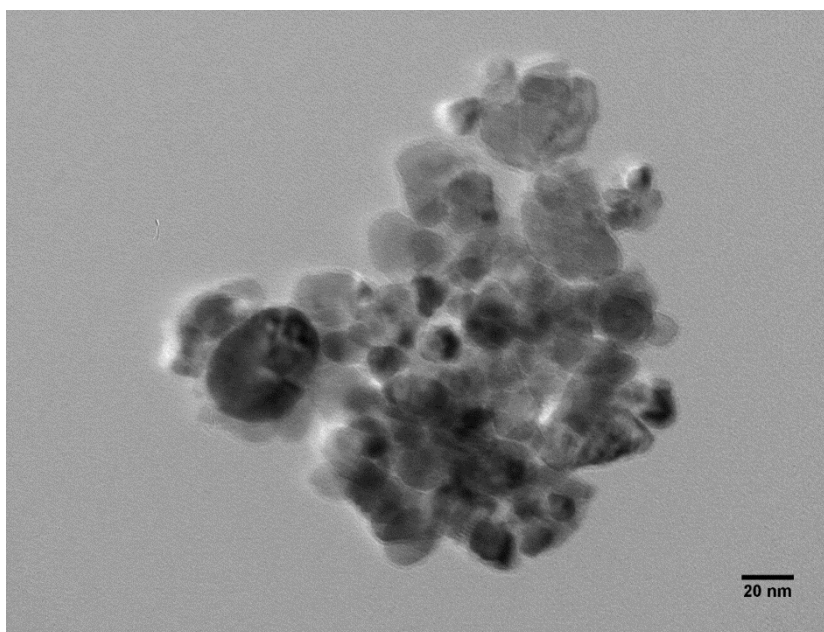


Figura 5.3: MET do pó de CGd-0.4Zn preparado em moinho de alta energia e com moagem a seco.

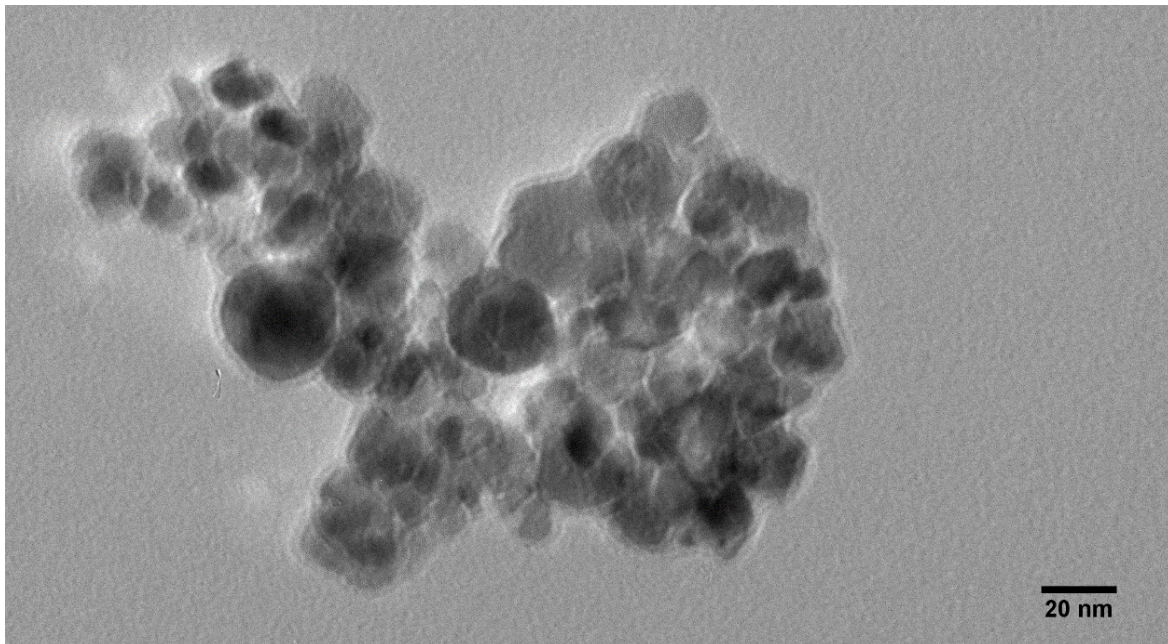


Figura 5.4: MET do pó de CGd-2Co preparado em moinho de alta energia e com moagem a seco.

Como análise adicional, foram efetuados difração de raios X nos pós de céria (NanoTek), CGd (Fuel Cell Materials), CGd-0.4Zn e CGd-2Zn, Figura 5.5. Sabe-se que, com a diminuição de tamanho de partícula, o padrão de DRX exibe reflexões alargadas e muitas vezes sobrepostas. O alargamento das reflexões está diretamente relacionado o tamanho de cristalito, equação (4.3), sendo inversamente proporcional (tamanho de domínios de difração coerente). Os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito estão mostrados na Tabela 5.2. Os valores de tamanho de cristalito estão coerentes com o tamanho de partícula apresentados na Tabela 5.1 e também com as imagens de MEV. Vale ressaltar que o processo de moagem a seco não favoreceu a aglomeração das partículas, mantendo assim as características iniciais do pó de partida.

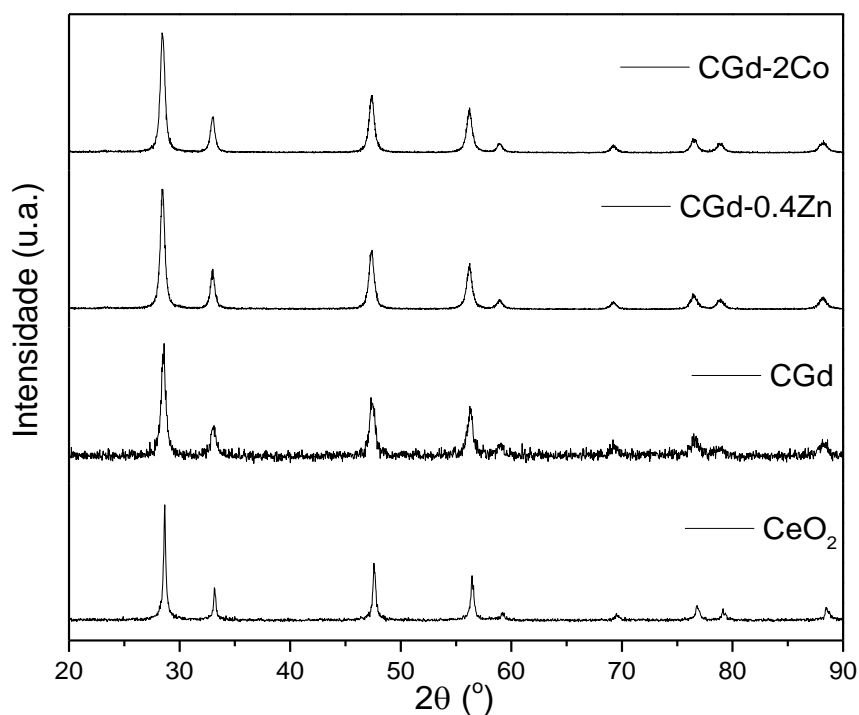


Figura 5.5: Difratoograma de raios X dos pós de céria (NanoTek), de CGd (Fuel Cell Materials), CGd-0.4Zn e CGd-2Zn.

Tabela 5.2: Parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos pós de céria (NanoTek), de CGd (Fuel Cell Materials), CGd-0.4Zn e CGd-2Zn.

Composição	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)
CeO ₂	5,408	34,2±0,2
CGd	5,423	18,0±0,1
CGd-0.4Zn	5,421	19,6±0,2
CGd-2Co	5,421	19,4±0,2

5.2 Análise de mecanismo de sinterização de CGd puro e com Zn e Co

Informação sobre as etapas iniciais de sinterização foi obtida por dilatometria de amostras retangulares. Estes ensaios foram realizados para analisar o efeito da adição de zinco e cobalto no processo de sinterização de

CGd. A taxa de retração linear $[d(\Delta L/L_o)/dT]$ de amostras a verde de CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co é mostrada na Figura 5.6 e a densificação relativa em função da temperatura está na Figura 5.7. Estes dois gráficos são complementares e fornecem informações para avaliar o efeito da adição de zinco e cobalto no processo de sinterização na céria dopada com gadolínio (CGd).

A curva de densificação da Figura 5.7 foi calculada a partir dos dados de dilatometria usando a equação (5.2) [87]:

$$\rho = \left(\frac{L_f}{L_t} \right)^3 \rho_f \quad (5.2)$$

onde ρ é a densidade em função da temperatura do ensaio, L_f é o comprimento final da amostra, L_t é o comprimento dependente do tempo e é igual a $L_o - \Delta L_o$ (L_o é comprimento original da amostra e ΔL_o é o deslocamento da amostra num determinado tempo, t) e ρ_f é a densidade final. Os valores de densificação relativa ($\% \rho$) foram obtidos dividindo a equação (5.2) pela densidade teórica de CGd e multiplicando por 100.

Para as composições de CGd puro e com Zn a retração máxima ocorre numa ampla faixa de temperatura, que corresponde à faixa onde ocorre a sinterização, enquanto para CGd com Co apresenta um perfil de pico mais estreito. Segundo Kleinlogel e Gauckler [88] este perfil de retração está relacionado com a rapidez com o qual o corpo cerâmico densifica. O comportamento de perfil mais estreito está relacionado com uma rápida densificação e é atribuído à sinterização via fase líquida, enquanto que a retração em uma faixa mais ampla está relacionada com sinterização no estado sólido. Além do mais, a temperatura onde tem início à retração diminui com a adição de Zn e Co.

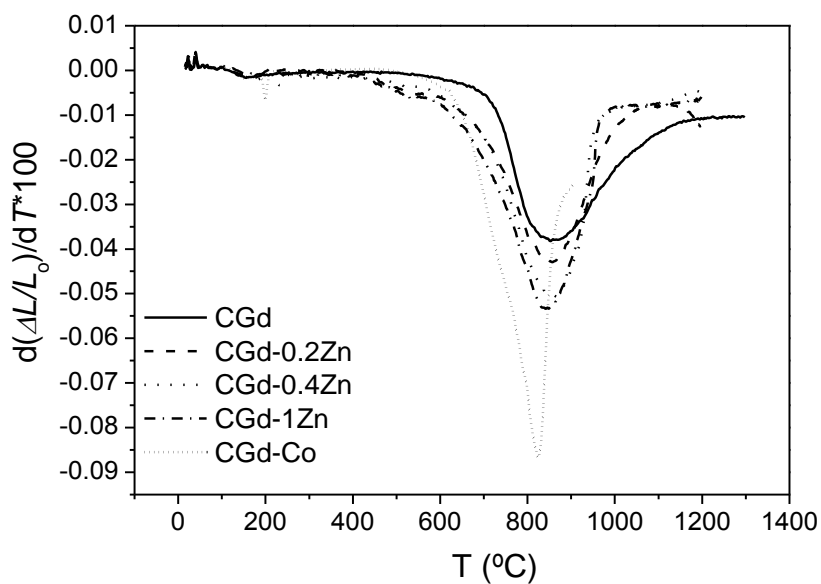


Figura 5.6: Taxa de retração linear $[d(\Delta L/L_0)/dT]$ em função da temperatura para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.

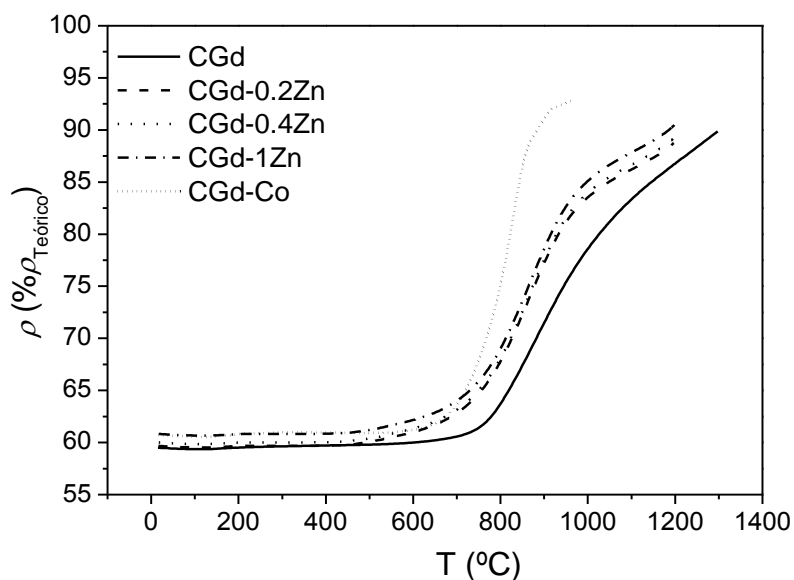


Figura 5.7: Densificação relativa em função da temperatura para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.

Pode-se notar também que a curva de densificação para a amostra com o aditivo Co é mais inclinada, o que indica uma densificação mais rápida, e a temperatura para atingir 90% de densificação é ~900 °C. Entretanto, no caso das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn para se atingir a mesma densificação, a temperatura é de 1300, 1250, 1220 e 1180 °C, respectivamente. Portanto, a adição de óxido de cobalto aumenta a taxa de retração (densificação) de forma significativa por alterar o mecanismo de sinterização.

Entretanto, o diagrama de fase do sistema $\text{CeO}_2\text{-CoO}$ [89] exibe um eutético por volta de 1645 ± 5 °C e para o sistema CoO-CGd [79] a temperatura do eutético é 1420 °C. A amostra com o aditivo Co apresenta retração máxima por volta de 825 °C (Figura 5.6) isto é, a fase líquida presente nas amostras CGd-2Co aparece abaixo da temperatura do eutético.

Kleinlogel e Gauckler [79] justificaram essa densificação rápida e atribuíram o mecanismo de sinterização via fase líquida para Co à dependência do ponto de fusão com o tamanho de partícula na região do pescoço entre as partículas, uma vez que o ponto de fusão dos materiais diminui à medida que a partícula diminui de tamanho. A fim de analisar o efeito do tamanho das nanopartículas na sinterização em céria dopada com cobalto, Ivas e colaboradores [90] estudaram o diagrama de fase de CoO-CeO_2 para partículas com tamanhos abaixo de 5 nm e observaram uma diminuição significativa na temperatura do eutético de 1645 para 1327 °C. Eles também sugeriram que, para um pescoço entre partículas de 1 nm, a temperatura do eutético pode ser tão baixa quanto 1180 °C. Kleinlogel e Gauckler [79] também demonstraram que nitratos formam um filme fino na superfície das partículas da CGd, o que facilitaria a formação de fase líquida durante a sinterização. A camada amorfa acelera a difusão superficial e a difusão de contornos de grão [91]. Assim, o processo de densificação rápida observado para as amostras de CGd-2Co pode ser atribuída a uma sinterização via fase líquida.

Além disso, outro fator importante para determinar a formação de fase líquida é a inclinação de Vegard (X), uma vez que um dos requisitos para a sinterização via fase líquida é que a fase sólida seja solúvel no líquido, de

modo que o transporte de átomo possa ocorrer. A solubilidade de um dopante na céria é inversamente proporcional ao quadrado da inclinação de Vegard e esta indica os aditivos mais susceptíveis a induzir a sinterização via fase líquida na céria. Nicholas e De Jonghe [17] estabeleceram um limite para a inclinação como sendo -45 para formar a fase líquida. No caso, tanto Zn^{2+} como Co^{2+} possuem exatamente esse valor.

Para o sistema dopado com ZnO, Ge e colaboradores [81] estudaram a adição de 1% at. de Zn em $Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{1,9}$ (onde Ln = Y, Gd ou Sm), e demonstraram que o Zn promove a densificação e crescimento de grão, o que pode ser atribuído a um mecanismo de sinterização assistida via fase líquida. Li e colaboradores [82] adicionaram diferentes quantidades de Zn em $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ e também concluíram que a densificação pode ser devida a um mecanismo de sinterização via fase líquida. No entanto, o mecanismo de sinterização para o sistema CGd-ZnO ainda é controverso. De acordo com os dados apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 e seguindo o raciocínio de Kleinlogel e Gauckler [88], a sinterização pode envolver um processo no estado sólido com transporte de massa facilitado pela presença do dopante ao longo do contato de regiões partículas-partícula. Chen e Chen [92] mostraram que em CeO_2 , os cátions são as espécies de limitação de difusão, o que é compreensível, dada a elevada mobilidade do oxigênio. De acordo com a inclinação de Vegard de -45 para Zn^{2+} , a presença deste dopante receptor e de raio iônico menor do que o Ce^{4+} aumentaria substancialmente a mobilidade de Zn^{2+} próximo ao contorno de grão através do aumento da concentração de vacâncias (devido à compensação de carga e a preferência de um dopante menor para coordenar com menos de oito átomos de oxigênio) [17].

Outro comentário sobre o mecanismo de sinterização está relacionado com as imagens de fratura de amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h mostradas na Figura 5.8. Para amostras aditivadas com Co há um evidência adicional de que o mecanismo de sinterização ocorreu via fase líquida a partir de pequenas partículas esféricas que podem ser observadas (Figura 5.8d) enquanto que para a amostra pura e com Zn não houve evidência da presença de tais partículas, exceto por uma pequena fração de partículas esféricas

observadas na composição com 1% mol de Zn, indicando que esta concentração de aditivo seja suficiente para formar uma pequena quantidade de líquidos durante a sinterização (Figura 5.8 a, b e c).

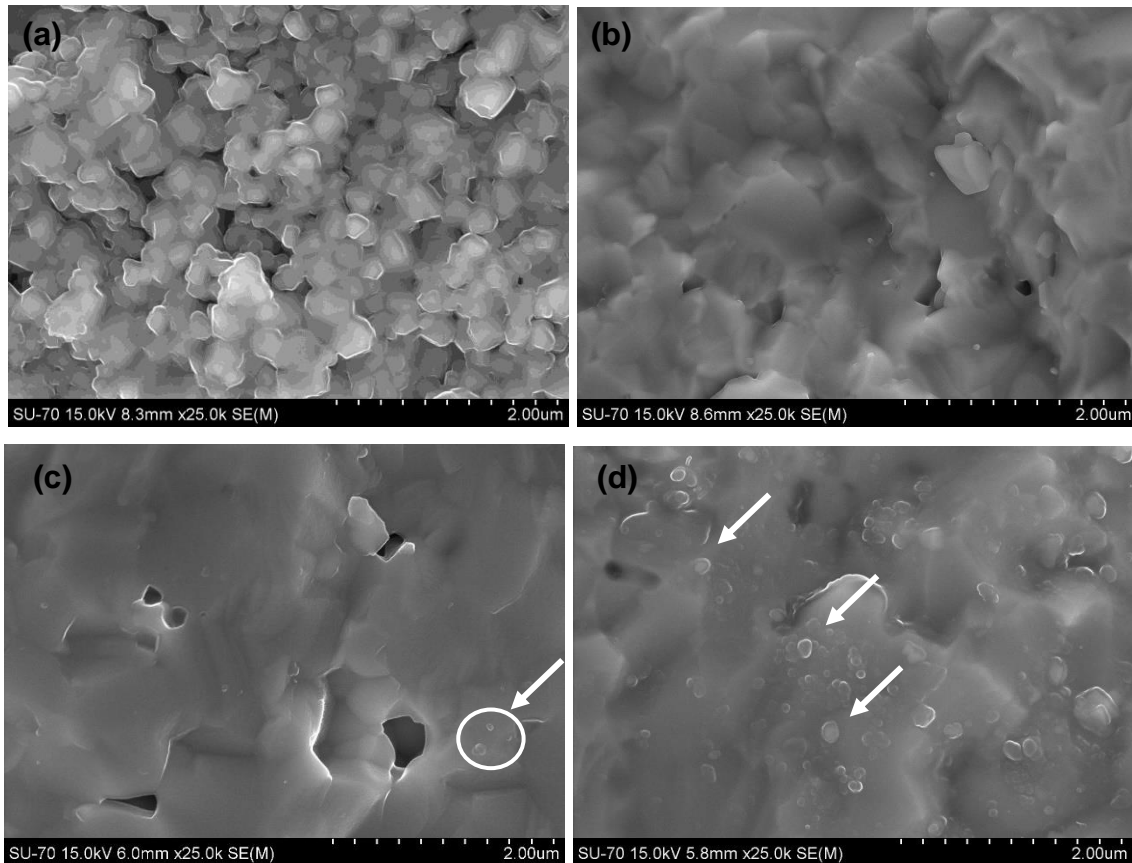


Figura 5.8: Micrografia de superfícies de fratura das amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h de (a) CGD, (b) CGD-0.4Zn, (c) CGD-1Zn e (d) CGD-Co.

Concluindo, a análise dilatométrica permitiu avaliar o mecanismo de sinterização das composições estudadas. Para CGd puro e com adições de Zn, a taxa de retração máxima ocorreu numa ampla faixa de temperatura indicando sinterização no estado sólido, enquanto que para a amostras com Co, devido a um perfil de retração mais estreito, a sinterização foi atribuída a formação de fase líquida. A relação entre o mecanismo de sinterização e o aditivo de sinterização está no fato de que este pode influenciar tanto os fatores cinéticos quanto termodinâmicos durante o processo de sinterização, alterando o

coeficiente de difusão de contornos de grão. A segregação do aditivo no contorno altera a composição e estrutura de superfícies e interfaces bem como o coeficiente de difusão de superfície. Assim, pode-se relacionar a melhoria na densificação observada com a formação de fase líquida ou alteração da mobilidade do contorno devido à presença dos aditivos nos contornos de grão, sendo o tipo de co-dopante que define o mecanismo de sinterização.

5.3 Análise de densificação, caracterização estrutural e microestrutural de CGd puro e com Zn e Co

Com intuito de avaliar a densificação e evolução microestrutural das amostras, a discussão será feita em partes em função de: método de conformação, aditivos e perfil de sinterização. Para uma melhor visualização dos resultados, as amostras sinterizadas em duas etapas terá a seguinte especificação com relação ao perfil: Temperatura de pico-Temperatura de patamar/Tempo de patamar. Por exemplo, para uma amostra sinterizada com pico a 1300 °C e patamar a 1000 °C durante 10h será escrita como: 1300 °C-1000 °C/10h.

A discussão da análise estrutural e microestrutural será feita com os dados de parâmetro de rede e tamanho médio de grão, visto que os difratogramas não apresentaram evidências de picos associados a fases secundárias ou presença de impurezas, sendo constatado apenas a fase fluorita com deslocamento de picos em relação a céria dopada com gadolínia. Além disso, as micrografias das amostras são muito similares, sem evidência de fases secundárias para a codopagem com Co e Zn, e por vezes com uma distribuição de tamanhos de grãos estreita. Para tornar o texto mais simplificado e com uma discussão mais rápida, as imagens de MEV e difratogramas de raios X serão exibidas no Anexo A. Por fim, análise de XPS foi realizada para caracterizar o estado de valência do íon cério das amostras obtidas por prensagem de pó moído de CGd puro e com aditivos de sinterização. Foi avaliada a influência dos aditivos e da temperatura de sinterização na redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} .

5.3.1 Método de conformação

As composições nesta parte do trabalho serão classificadas de acordo como método de conformação, Tabela 5.3. A primeira é referente à prensagem onde a moagem do pó foi feita em via úmida, a segunda também é prensagem, porém foi feita a moagem do pó a seco e a terceira é a conformação por suspensão. Para a composição CGd houve apenas duas formas de conformação: prensagem e colagem, uma vez que o pó de partida foi diretamente prensado como recebido.

Tabela 5.3: Método de conformação e correspondente denominação.

Método de conformação	Denominação
Prensagem - pó moído a seco	ps
Prensagem - pó moído a úmido	pu
Conformação por suspensão	cs

A densidade teórica ($\rho_{teórica}$) de cada composição foi calculada a partir dos parâmetros de rede refinados obtidos a partir dos difratogramas de raios X utilizando a seguinte equação [84]:

$$\rho_{teórica} = \frac{\sum A/N_A}{V} \quad (5.3)$$

onde $\sum A$ é a soma do peso atômico de todos os átomos na célula unitária, N_A o número de Avogrado ($N_A=6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e V o volume da célula unitária. O peso de cada íon por célula unitária é dado por (número de sítios)x(fração de sítios ocupados)x(peso atômico)/(número de Avogrado) [11]. Dados obtidos na difração de raios X permitem o cálculo do parâmetro de rede da célula unitária e, portanto, seu volume. A Tabela 5.4 resume os valores obtidos dos parâmetros de rede (a) e densidade teórica para as composições estudadas. Os parâmetros de rede foram calculados através do programa PowderCell 2.3 [93] e a partir da ficha cristalográfica de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ JCPDS 75-0162. O grupo espacial utilizado foi Fm3m com parâmetros de rede 5,423 Å e 90°.

Tabela 5.4: Parâmetro de rede e densidade teórica das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

Composição-Conformação	a (Å)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)
CGd-p	5,413	7,24
CGd-cs	5,413	7,24
CGd-0.4Zn-ps	5,421	7,23
CGd-0.4Zn-pu	5,419	7,23
CGd-0.4Zn-cs	5,422	7,23
CGd-2Co-ps	5,414	7,19
CGd-2Co-pu	5,418	7,18
CGd-2Co-cs	5,412	7,20

A Figura 5.9 apresenta dados de densificação à verde e após a sinterização a 1200 °C-1000 °C/10h das amostras.

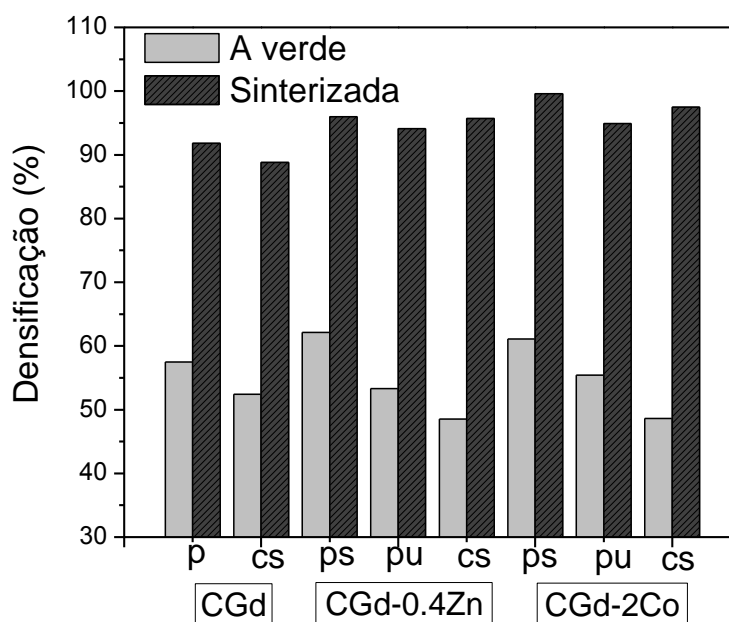


Figura 5.9: Densidade a verde e após a sinterização a 1200 °C-1000 °C/10h das composições CGd, CGd-0.4Zn e CGd-2Co.

Ao analisar a Figura 5.9 nota-se que a rota de processamento teve uma influência significativa sobre a densidade a verde e conseqüentemente das amostras sinterizadas. A prensagem dos pós moídos a seco produziu amostras com as melhores densificações independente do uso de aditivos. A única diferença é que com aditivo de sinterização houve um aumento nas densificações das amostras sinterizadas mesmo com baixa densidade a verde, que será explicado mais a frente. Conforme discutido na revisão, o empacotamento de partículas em corpos cerâmicos tem efeito significativo no comportamento de densificação. O princípio de se partir para conformação a partir de suspensões seria eliminar a etapa de secagem e favorecer um melhor empacotamento, principalmente devido à ausência de aglomerados. No entanto, neste trabalho, as amostras preparadas diretamente a partir de suspensões apresentaram menor densidade a verde. Este comportamento pode ser atribuído às características reológicas destas suspensões que não foram adequadas ao processo de colagem, provavelmente devido à presença de nitratos e também ao tamanho nanométrico das partículas [7]. Se compararmos os dois processos de prensagem por diferentes rotas de moagem, torna-se mais evidente ainda a questão de etapa de secagem. A moagem a seco garantiu a produção de peças com maiores densidades a verde e após a sinterização.

A influência do processo de conformação na formação de aglomerados e na densificação se torna mais evidente ao se analisar as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Figuras 5.10 a 5.12, das amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

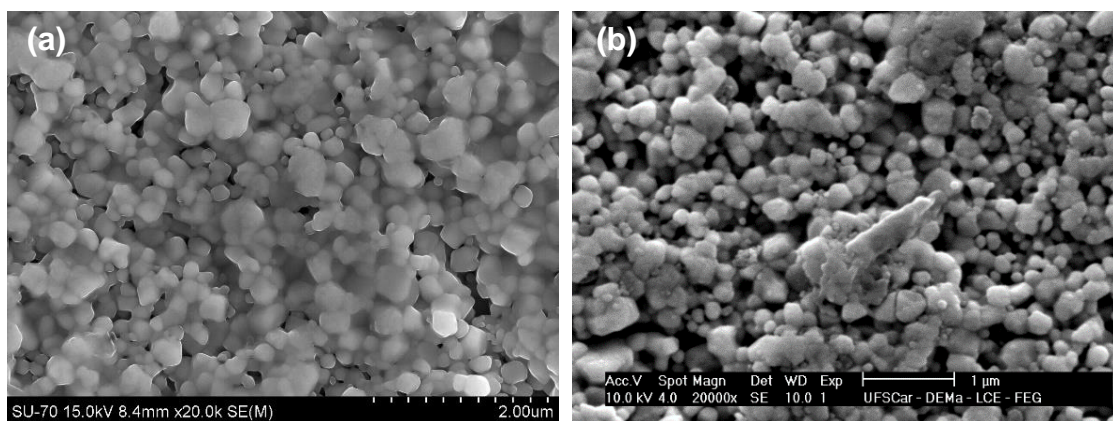


Figura 5.10: MEV de superfícies de fratura de (a) CGd-p e (b) CGd-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

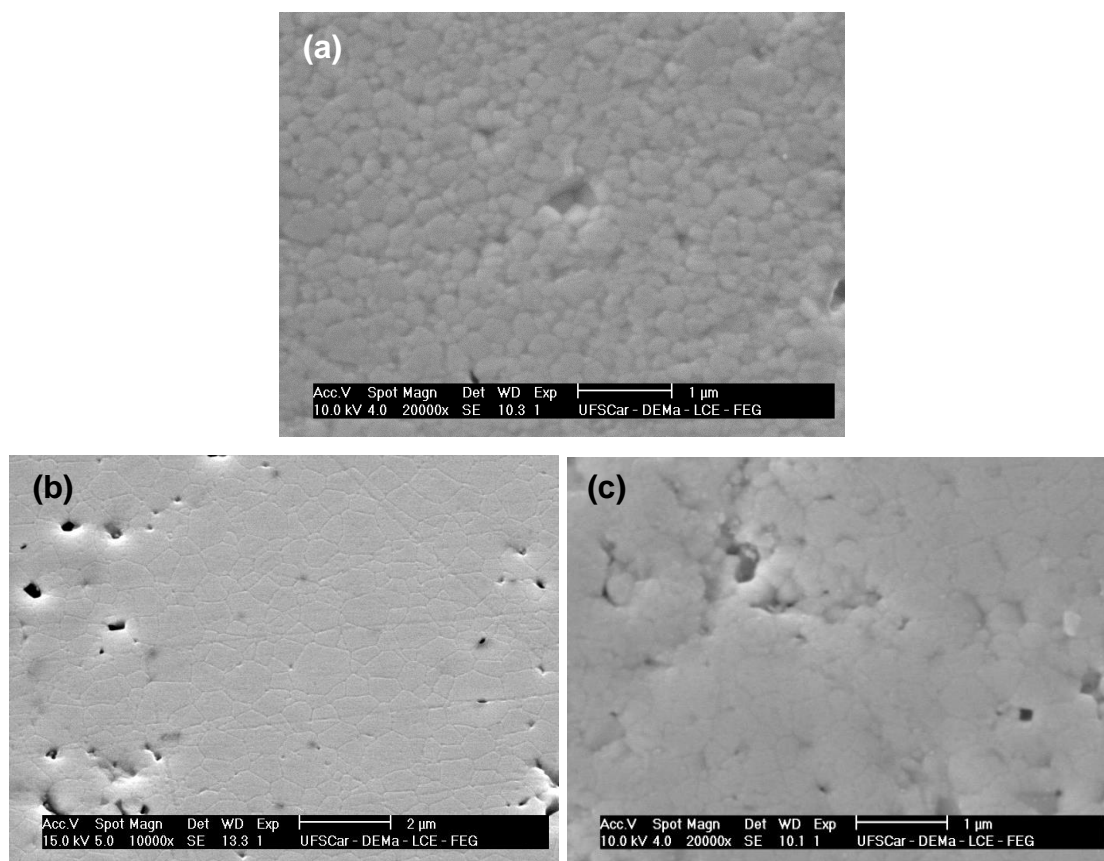


Figura 5.11: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CGd-0.4Zn-ps, (b) CGd-0.4Zn-pu e (c) CGd-0.4Zn-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

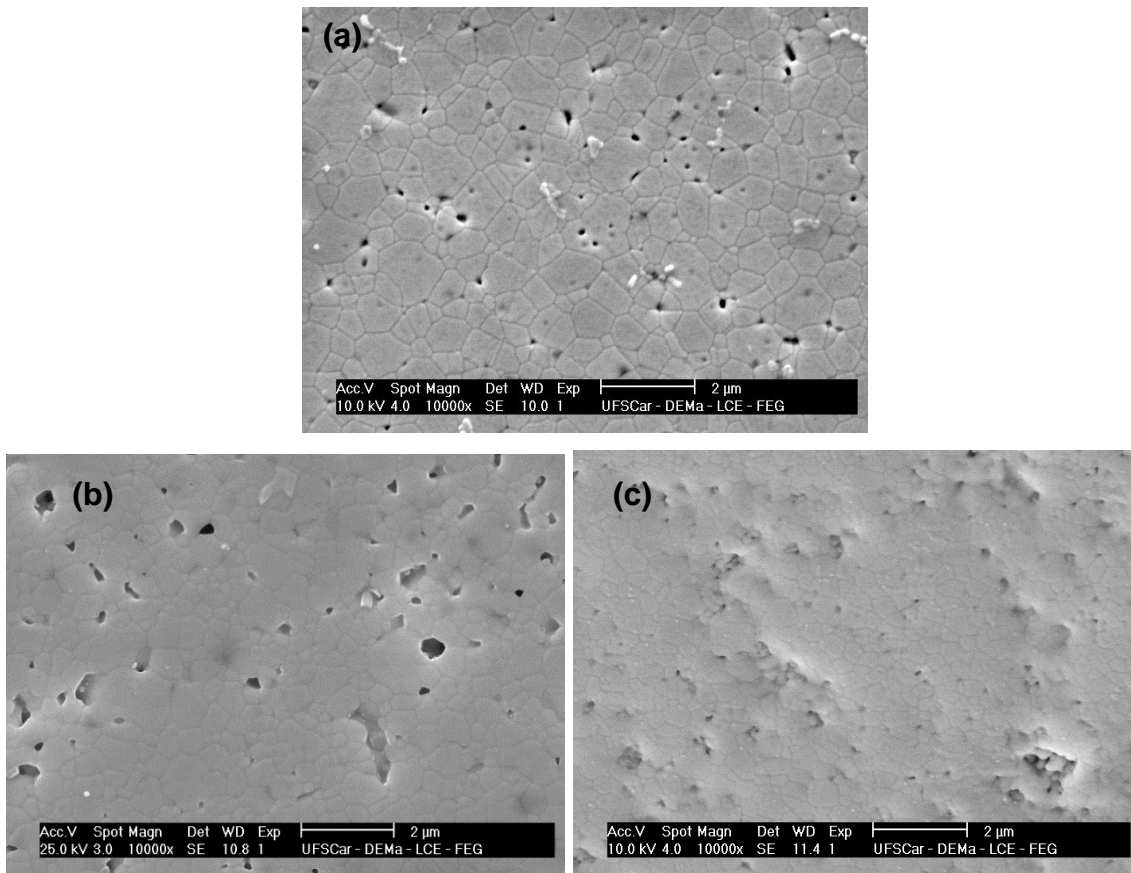


Figura 5.12: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CGd-2Co-ps, (b) CGd-2Co-pu e (c) CGd-2Co-cs sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

As amostras preparadas por conformação por suspensão e prensagem de pó moído a úmido exibem grãos com diferentes tamanhos e regiões com presença de aglomerados, o que significa que as amostras a verde possuíam regiões fortemente empacotadas, enquanto outras não. Durante a sinterização, essas regiões se densificaram primeiro, se afastando de outras regiões, e também, alguns grãos cresceram à custa de outros evidenciando uma distribuição granulométrica heterogênea. Essa microestrutura é compatível com a baixa densidade a verde observada nessas amostras, Figura 5.9. A preparação de corpos de alta densidade a verde baseia-se em uma suspensão com uma alta fração de sólidos e baixa viscosidade, o que se torna problemático com a presença de partículas nanométricas. Estes corpos a verde

de baixa densidade só conseguiram atingir boa densificação com uso de aditivos de sinterização.

5.3.2 Influência do teor e do tipo de aditivo de sinterização

As amostras conformadas por prensagem de pós moídos a seco apresentaram os melhores resultados em relação a prensagem de pós moídos a úmido e a conformação por suspensão, por isso serão utilizadas para comparação do teor e tipo de aditivos. Além do mais, o uso de aditivos nos diferentes tipos de processo de conformação apenas evidenciou o efeito benéfico dos aditivos, inclusive foi possível obter densificações acima de 95% quando a densidade a verde era abaixo de 55%.

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co e sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h. Os picos de difração foram indexados com a estrutura fluorita, sem evidência de presença de fases secundárias. Outros autores também não observaram a presença fases secundárias para esta mesma quantidade de aditivos [81, 94], o que pode estar relacionada com quantidades relativamente pequenas de aditivos utilizados e que não formaram fases secundárias.

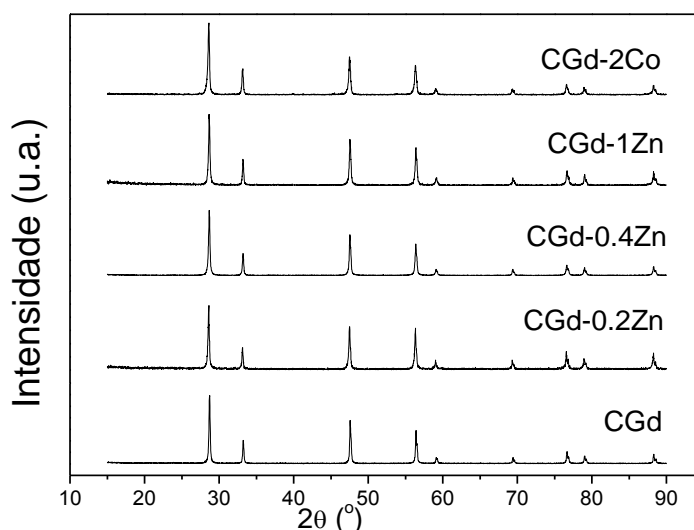


Figura 5.13: Difração de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

Na Figura 5.14 é exibida imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as composições CGd e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h evidenciando amostras sem presença de fases secundárias e com contornos de grãos limpos. Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), dentro do limite da técnica utilizada, para a composição CGd-1Zn e que está indicadas pelas setas (1 e 2: grão e 3: contorno de grão) detectaram apenas Ce (79,2% at.) e Gd (20,8% at.), não sendo possível detectar a presença de Zn devido à baixa quantidade utilizada.

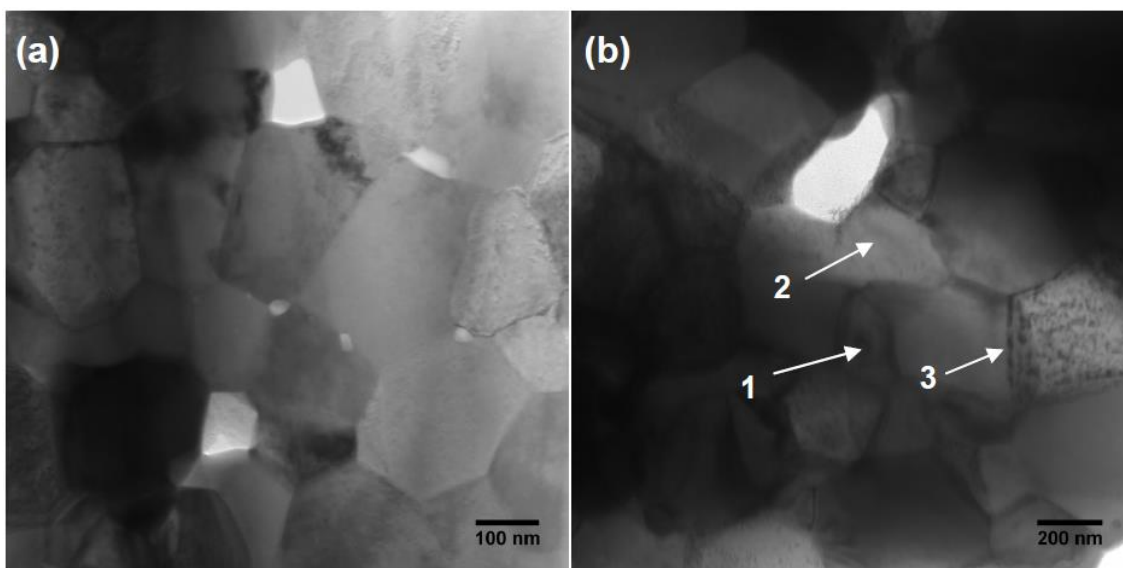


Figura 5.14: MET das composições (a) CGd e (b) CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

Na Figura 5.15 estão os valores de densificação a verde e após a sinterização das amostras a 1200 °C-1000 °C/10h. O uso de aditivo de sinterização mostrou-se efetivo no aumento da densificação das amostras. A adição de 0,2% mol de Zn já foi suficiente para aumentar a densificação de 91,8% para 95% em comparação com a amostra pura. O aumento da concentração de Zn não promoveu incremento significativo na densidade. Porém, no caso de cobalto, o efeito foi muito superior, atingindo 99,6% de densificação, o que já era esperado de acordo com a literatura que mostra a completa densificação pode ser atingida em temperaturas ~900 °C [79].

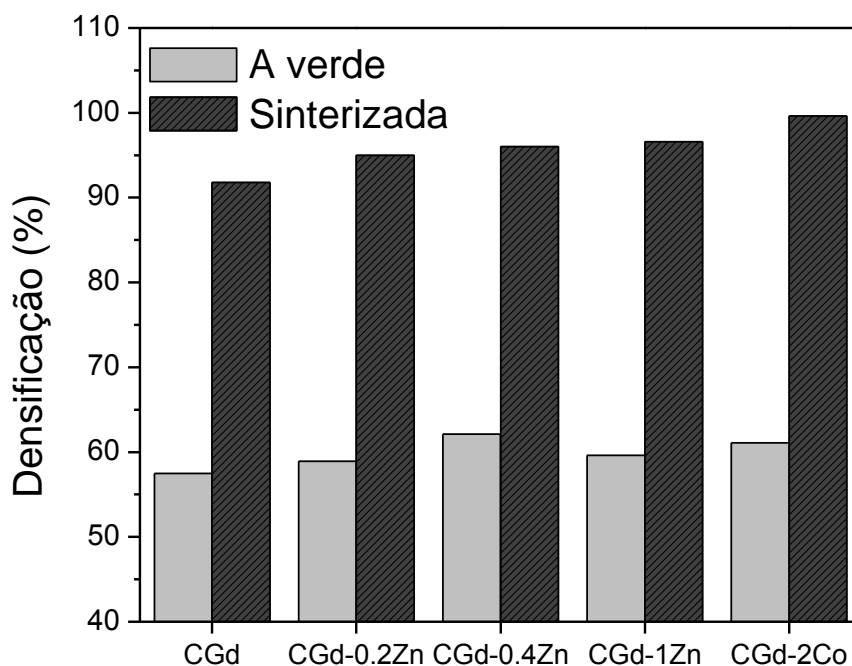


Figura 5.15: Densidade a verde e após a sinterização a 1200 °C-1000 °C/10h das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co.

Apesar de Co apresentar os melhores resultados de densificação, ele não é um bom aditivo para evitar crescimento de grão, como pode ser visto nas micrografias da Figura 5.16. Os valores de tamanho médio de grão (d_g) são mostrados na Tabela 5.5. O desenvolvimento microestrutural das amostras foi caracterizado por um crescimento de grão à medida que a concentração de aditivos aumenta. Além disso, adição de Co promove crescimento de grãos de forma mais acentuada do que a adição de Zn.

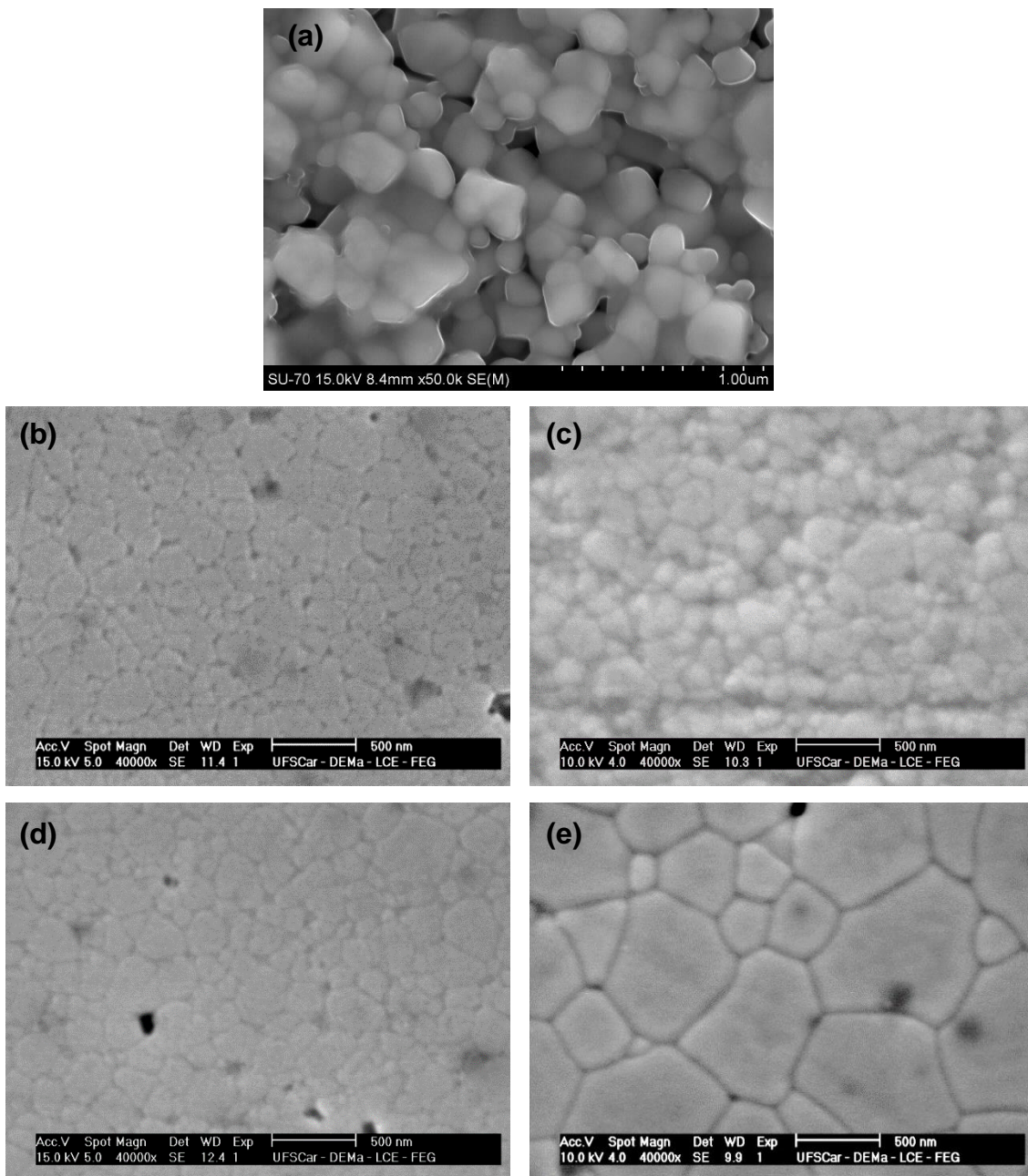


Figura 5.16: MEV de superfícies de fratura de (a) CGd e de superfícies polidas e atacadas termicamente de (b) CGd-0.2Zn, (c) CGd-0.4Zn, (d) CGd-1Zn e (e) CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

Tabela 5.5: Tamanho médio de grão para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

Composição	d_g (μm)
CGd	0,20 \pm 0,03
CGd-0.2Zn	0,22 \pm 0,02
CGd-0.4Zn	0,23 \pm 0,01
CGd-1Zn	0,24 \pm 0,02
CGd-2Co	0,45 \pm 0,02

Jud e outros autores [95] estudaram o efeito da adição de Co na céria, tanto pura como dopada com Gd (CGd). Os resultados destes autores mostraram que a mobilidade do contorno de grão em CeO₂ puro é mais elevado do que em CeO₂ dopado com Gd devido ao arraste de soluto exercido pelos íons gadolínio dissolvidos. Com a adição de cobalto, um efeito de aceleração sobre a taxa de crescimento dos grãos é claramente demonstrado para CeO₂ puro e dopado com Gd e o efeito é mais pronunciado para CGd devido a uma fase secundária formada com os íons de cobalto e gadolínio em excesso nos contornos de grão. Essa força de arraste exercida na presença de Gd é controlada pela difusividade de íons através do contorno, uma vez que cátions possuem difusão mais lenta do que os ânions.

Com o intuito de verificar essa diferença de mobilidade de contorno de grão entre CGd e CeO₂ dopado com Zn e Co, a Figura 5.17 apresenta imagens de MEV de CeO₂ puro e dopado com Zn e Co sinterizados a 1300 °C/2h. Pelas imagens é nítido que CeO₂ puro possui tamanho de grão muito maior do que o CGd exibido nas imagens anteriores, mostrando o efeito da diminuição da mobilidade do contorno com a presença de Gd em CeO₂. Vale ressaltar que os pós de partida possuem tamanhos de partícula iniciais semelhantes.

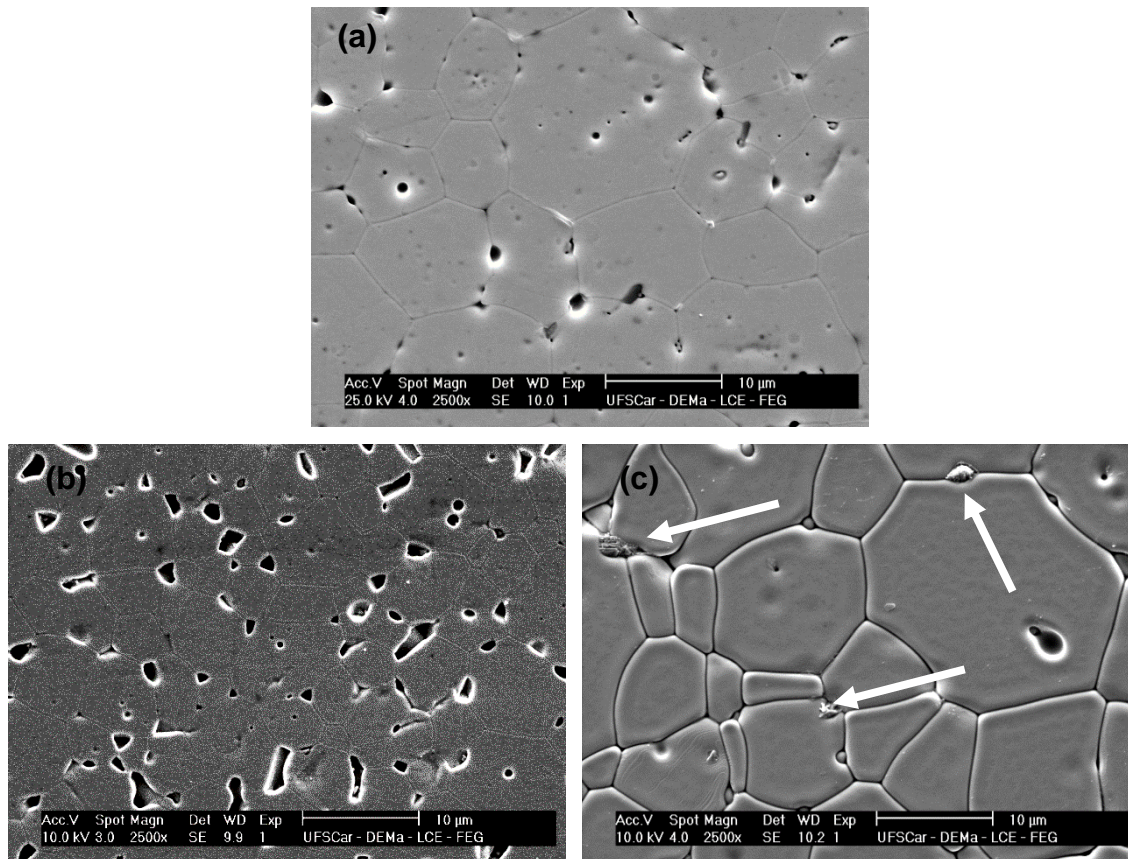


Figura 5.17: MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de (a) CeO₂, (b) CeO₂-0.4Zn e (c) CeO₂-2Co sinterizados a 1300 °C/2h.

Outros fatores que influenciam a mobilidade do contorno de grão é a presença de poros, precipitados e formação de fase líquida. No caso de CeO₂ puro, a presença de poros intragranulares demonstra que o contorno possui uma elevada mobilidade. Com a adição de Zn, a mobilidade do contorno é diminuída, os poros permanecem nas regiões de contorno, indicando que o Zn atua como “pinning” evitando o crescimento de grão. No caso de Co, o movimento de contorno é muito acelerado devido à formação de uma camada líquida na região do contorno e como a difusão em líquidos é muito mais rápida do que nos sólidos, ocorre o crescimento de grão. Entretanto, durante o resfriamento, essa fase se precipita nos contornos e pontos triplas, como pode ser visto nas Figuras 5.17c e 5.18, sendo uma fase rica em Co (indicado pelas setas nas Figuras 5.17c e 5.18). Essa diferença entre os crescimentos de grãos

esses parâmetros foi feita apenas com um perfil de sinterização (1100 °C - 1000 °C), um estudo sistemático com outras temperaturas de pico não foi realizado, visto que o foco deste trabalho está no uso de aditivos de sinterização.

Tabela 5.6: Composição CGd sinterizada a 1100 °C-1000 °C.

Tempo (h)	Densificação (%)	d_g (μm)
5	88,5	0,17±0,02
10	89,2	0,18±0,02
20	89,9	0,19±0,02

Tabela 5.7: Composição CGd sinterizada com patamar a 1000 °C/10h.

Pico (°C)	Densificação (%)	d_g (μm)
1100	89,2	0,18±0,02
1200	91,9	0,20±0,03
1300	95,5	0,31±0,02

Tabela 5.8: Composição CGd sinterizada com pico a 1300 °C e tempo de patamar de 10h.

Patamar (°C)	Densificação (%)	d_g (μm)
900	94,2	0,23±0,01
1000	95,5	0,31±0,02

Na presença de aditivos de sinterização, o efeito da temperatura de pico e patamar sobre a densificação e crescimento de grão torna-se mais pronunciado. As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam a densificação e tamanho médio de grão, respectivamente, das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização. A densificação aumenta de forma linear tanto com o aumento da temperatura de pico/patamar, quanto com o aumento de aditivos de sinterização, atingindo valores máximos (99%) para a amostra com 1% mol de Zn e sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.

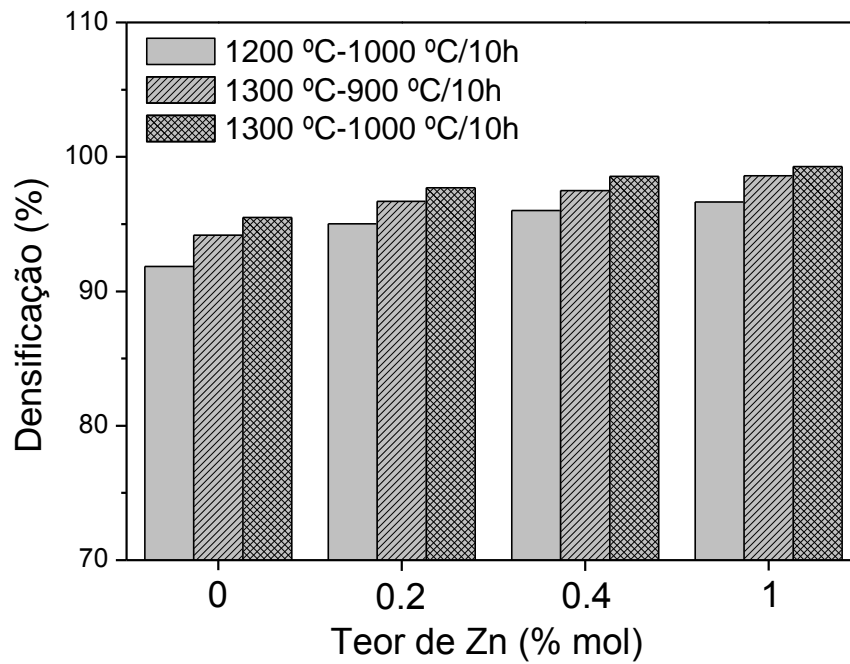


Figura 5.19: Medidas de densificação das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização.

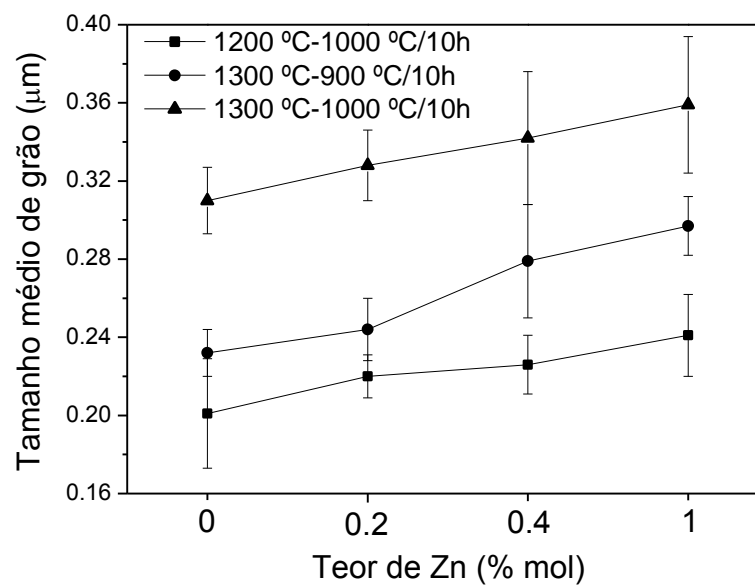


Figura 5.20: Tamanho médio de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização.

Conforme discutido anteriormente, amostras sinterizadas 1200 °C-1000 °C/10h e com a adição de dopantes não apresentam diferenças significativas nos tamanhos de grão. Entretanto, ao analisar a Figura 5.20, tem-se que com o aumento da temperatura de pico e/ou patamar, ocorre um maior crescimento de grão para concentrações de Zn superiores a 0,4% mol, sendo que com 1% mol esse efeito é mais acentuado. Neste caso, o efeito de “pinning” com Zn desaparece, provavelmente devido a uma maior solubilização de Zn na rede da céria ou por formação de uma pequena quantidade de fase líquida, o que aumentaria a mobilidade do contorno. Este mesmo efeito foi observado por Ge e colaboradores [81], onde a adição de 1% mol de ZnO promoveu o crescimento de grão após a sinterização a 1600 °C, sendo os grãos de amostras com Zn o dobro do tamanho de amostras sem aditivos. Eles também observaram que em menores temperaturas de sinterização os grãos menores são obtidos para amostras com ZnO. Entretanto, eles atribuem este crescimento de grão a sinterização via fase líquida.

Para verificar se o crescimento de grão está relacionado com a solubilização de Zn na rede da céria ou formação de fase líquida no caso da adição de 1% mol de Zn, a Figura 5.21 exibe os valores dos parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização. Analisando primeiramente o perfil de sinterização de 1200 °C-1000 °C/10h, podemos notar que o parâmetro de rede aumenta até o valor de 0,4% mol de Zn e depois cai com 1% mol. Esse efeito se mantém em 1300 °C-900 °C/10h, porém a 1300 °C-1000 °C/10h temos que o parâmetro de rede diminui com o aumento do dopante.

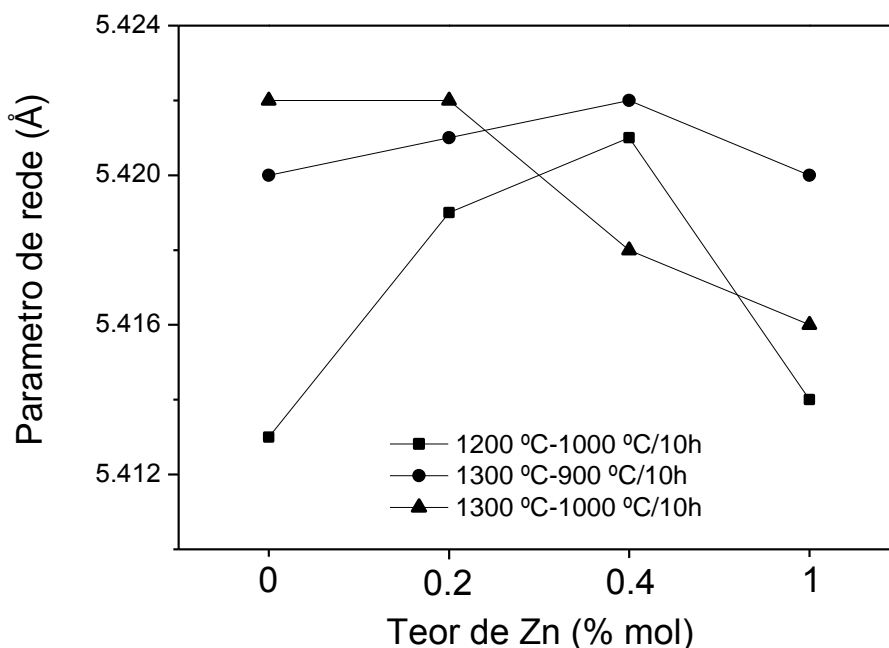


Figura 5.21: Parâmetro de rede para diferentes perfis de sinterização.

É muito bem estabelecido na literatura que alguns aditivos de sinterização de metais de transição tendem a segregar no contorno de grão, como é o caso de Co, Cu, Mn, Fe, etc [17, 88]. Esses íons geralmente possuem baixa solubilidade na rede da céria devido aos seus raios iônicos menores do que o de cério e por isso segregam quase que exclusivamente no núcleo de contornos de grão. Assim sendo, pode-se dizer que o zinco também tende a segregar no contorno de grão, como já foi visto anteriormente, uma vez que este pode funcionar como pinning no contorno evitando crescimento de grão. Entretanto, os dados de parâmetros de rede e o tamanho médio de grão de algumas amostras não condizem com a segregação de Zn no contorno. Pode-se justificar essas mudanças relacionando à solubilidade de Zn na rede da céria. Para facilitar o entendimento dessas mudanças, analisaremos separadamente os perfis de sinterização em conjunto com a Tabela 5.9 onde estão os valores de raios iônicos para número de coordenação 8 de Ce^{4+} , Gd^{3+} e Zn^{2+} .

Tabela 5.9: Valores de raio iônico para dopantes utilizados na céria.

Íon	Raio iônico para número de coordenação 8 (Å) [76]
Ce ⁴⁺	0,97
Gd ³⁺	1,05
Zn ²⁺	0,90

- 1200 °C-1000 °C/10h: Para a composição CGd pura tem-se um parâmetro de rede 5,413 Å; o que é relativamente menor se comparado com o valor da ficha cristalográfica JCPDS 075-0162, cujo valor é de 5,423 Å. O valor para céria pura é de 5,389 Å (JCPDS 075-0076). Assim, podemos dizer que essa temperatura não é suficiente para a completa formação da solução sólida, já que o Gd³⁺, por possui um raio iônico maior do que o Ce⁴⁺ (Tabela 5.9) entraria na rede da céria aumentando seu parâmetro de rede. Com a adição de Zn nota-se um aumento no parâmetro de rede. Este comportamento pode estar relacionado com o fato do Zn segregar preferencialmente no contorno de grão, evitando a segregação de Gd, o que faria com que este permanecesse na rede da céria. Porém, para a concentração de 1% mol de Zn, nota-se uma diminuição no parâmetro de rede. Como mencionado anteriormente, esta quantidade de aditivo pode ser suficiente para formar fase líquida nesta temperatura de sinterização, assim, a presença de fase líquida poderia facilitar a saída de Gd por lixiviação, o que levaria a diminuição no parâmetro de rede observado.
- 1300 °C-900 °C/10h: Neste perfil de sinterização podemos observar uma semelhança com o caso anterior, exceto pelo fato de que o parâmetro de rede aumentou nesta condição de sinterização. O aumento na temperatura do pico de sinterização foi suficiente para aumentar a solubilidade de Gd³⁺ na céria e conseqüentemente nos valores de tamanho médio de grão devido à maior mobilidade do contorno com a criação de vacâncias de oxigênio.

- 1300 °C-1000 °C/10h: Nota-se nesta condição de sinterização que o parâmetro de rede para CGd puro é maior do que nos outros casos, cujo valor obtido foi de 5,422 Å evidenciando que ocorre completa formação de solução sólida. Porém, com a adição de Zn, independente da quantidade adicionada, este passa a ter solubilização na rede, criando vacâncias de oxigênio de acordo com a seguinte reação:



diminuindo assim o parâmetro de rede. Esta reação justificaria a maior mobilidade do contorno de grão e o conseqüente aumento no tamanho médio de grão.

Como o intuito do trabalho era obter grãos com tamanhos nanométricos, pelos dados anteriores, nota-se que as temperaturas utilizadas foram altas, o que não permitiu obter grãos nessa faixa de tamanho. Assim sendo, como as composições de CGd com 0,4% e 1% mol de Zn apresentaram maiores densificações, estas foram sinterizadas a 950 °C-850 °C/24h. A Tabela 5.10 apresenta dados de parâmetro de rede (a), densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$), densificação e tamanho de grão (d_g) de composições de CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 950 °C-850 °C/24h. As imagens de MEV dessas composições estão na Figura 5.22. O objetivo de obter grão na faixa nanométrica foi atingido através do uso de aditivos e do controle do processamento.

Tabela 5.10: Amostras sinterizadas a 950 °C-850 °C/24h.

Composição	a (Å)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	Densificação (%)	d_g (nm)
CGd-0.4Zn	5,419	7,22	92,5	87±08
CGd-1Zn	5,420	7,20	93,0	91±07

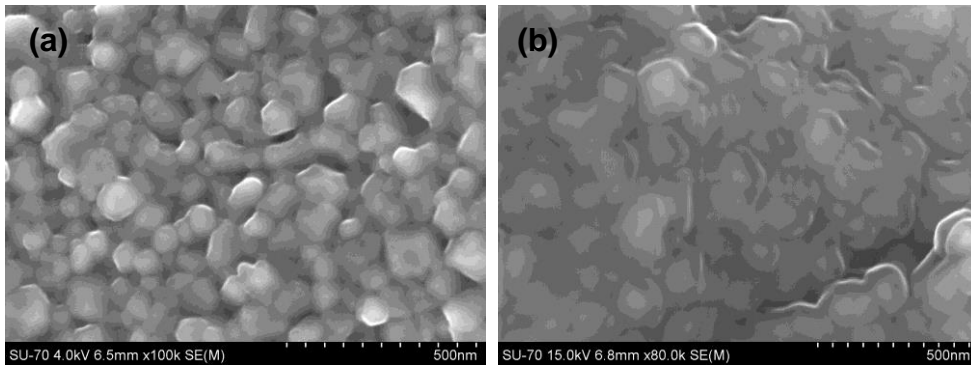


Figura 5.22: MEV de superfície de fratura de amostras (a) CGd-0.4Zn e (b) CGd-1Zn sinterizadas 950 °C-850 °C/24h.

Concluindo, o estudo sobre a densificação e evolução microestrutural das amostras se mostrou dependente do processo de conformação, condições de sinterização e aditivos de sinterização. A rota de processamento teve uma influência significativa sobre a densidade a verde e conseqüentemente das amostras sinterizadas. As amostras preparadas por conformação por suspensão e moagem a úmido exibiram microestrutura heterogênea devido à presença de aglomerados. A presença de aditivos possibilitou obter elevadas densificações mesmo em baixas temperaturas de sinterização e as caracterizações estruturais e microestruturais não apresentaram diferenças significativas em relação às amostras sem aditivos. As amostras com prensagem de pós moídos a seco e com aditivos possibilitaram obter amostras homogêneas e com grãos na faixa nanométrica.

5.3.4 Análise de XPS

As amostras analisadas por XPS estão listadas na Tabela 5.11 em conjunto com as suas respectivas denominações. Para identificar o estado químico do carbono nas superfícies das amostras, a Figura 5.23 apresenta o espectro C 1s obtido por XPS da amostra CGd e a deconvolução da curva em dois picos.

Tabela 5.11: Composição e denominação das amostras estudadas.

Composição	Denominação
CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h	CGd
CGd-0.2Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h	CGd-0.2Zn
CGd-0.4Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h	CGd-0.4Zn
CGd-0.4Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h	CGd-0.4Zn*
CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h	CGd-1Zn
CGd-2Co sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h	CGd-2Co

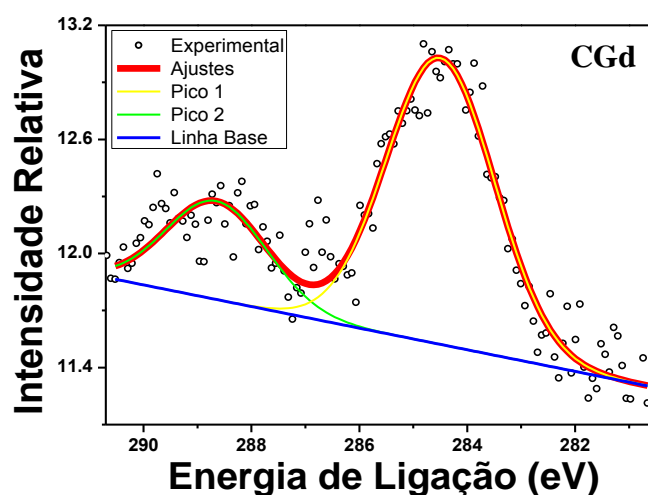


Figura 5.23: Espectros C 1s obtidos por XPS da superfície de CGd.

O pico 1 (284,5 eV) é referente à ligação C-C (sp^3) e/ou C-H e está presente na forma de ilhas tridimensionais que constituem uma fração de uma monocamada, mas não impede a análise [96]. O pico 2 (288,7 eV) é referente à ligação C=O.

A Figura 5.24 apresenta os espectros C 1s para as demais amostras e os valores dos picos na Tabela 5.12.

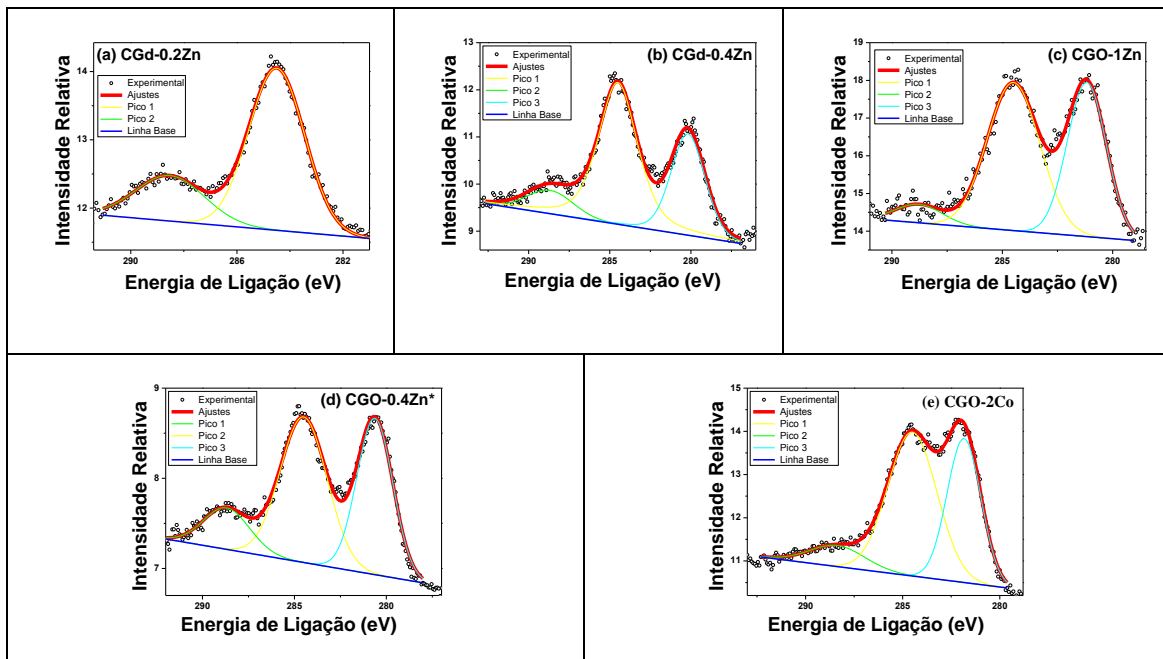


Figura 5.24: Espectros C 1s obtidos por XPS das superfícies de (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.

Tabela 5.12: Energias de ligação (eV) das características espectrais de C 1s.

Pico	Amostra				
	(a) 0.2Zn	(b) 0.4Zn	(c) 1Zn	(d)0.4Zn*	(e) 2Co
1 (eV)	284,5	284,5	284,5	284,5	284,5
2 (eV)	288,6	288,7	288,8	288,7	288,4
3 (eV)	-/-	280,2	281,2	280,6	281,4

A análise das Figuras 5.25 e 5.26 (a-c), das amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, parece indicar que com o adição do zinco, a intensidade da ligação C=O (pico 2) em relação à ligação C-C/C-H (pico 1) diminui.

A partir da dopagem com 0,4% há presença de um terceiro pico, que é muito próximo ao pico 1 (C-C/C-H). Este pico parece ser indicado como sendo a ligação C-metal.

Tipicamente, os espectros Ce 3d apresentam três regiões bem distintas, que ocorrem por volta de 875-895, 895-910 e 916 eV. O pico a energia mais alta é normalmente utilizado para detectar a presença do estado Ce⁴⁺. As duas primeiras regiões correspondem aos níveis de energia Ce 3d_{5/2} e Ce 3d_{3/2};

estas três regiões estão representadas na Figura 5.25, referente à amostra CGd, por R.1, R.2 e R.3, respectivamente.

Como pode ser visto a interpretação destes espectros não é tão simples, devido à presença de mais de 10 picos e aos vários processos eletrônicos em ambos estados Ce^{3+} e Ce^{4+} . Sendo assim o espectro é bastante complicado, com sobreposições destes estados, quando ambos estão presentes.

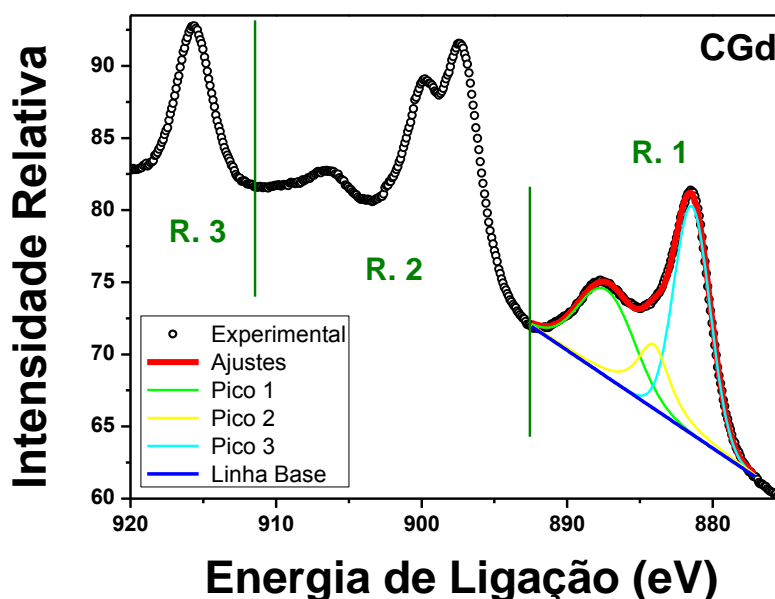


Figura 5.25: Espectro Ce 3d obtido por XPS da superfície de CGO.

A Figura 5.25 apresenta um pico na região R3 (916,7 eV), o que indica a presença de Ce^{4+} . Os picos 1 e 3 na região R1 são referentes ao Ce^{4+} , porém o pico 2 pode ser composto pelos dois estados, sendo que na literatura são encontrados os valores de 885,2 e 885,3 eV para Ce^{4+} e Ce^{3+} [97, 98], respectivamente. Portanto, apesar da dificuldade em se ajustar estes espectros, podemos dizer que a maioria dos picos é devido a Ce^{4+} , com uma pequena quantidade de Ce^{3+} .

A Figura 5.26 apresenta os espectros Ce 3d para as demais amostras e os valores da energia dos picos, de todas as amostras, estão na Tabela 5.13.

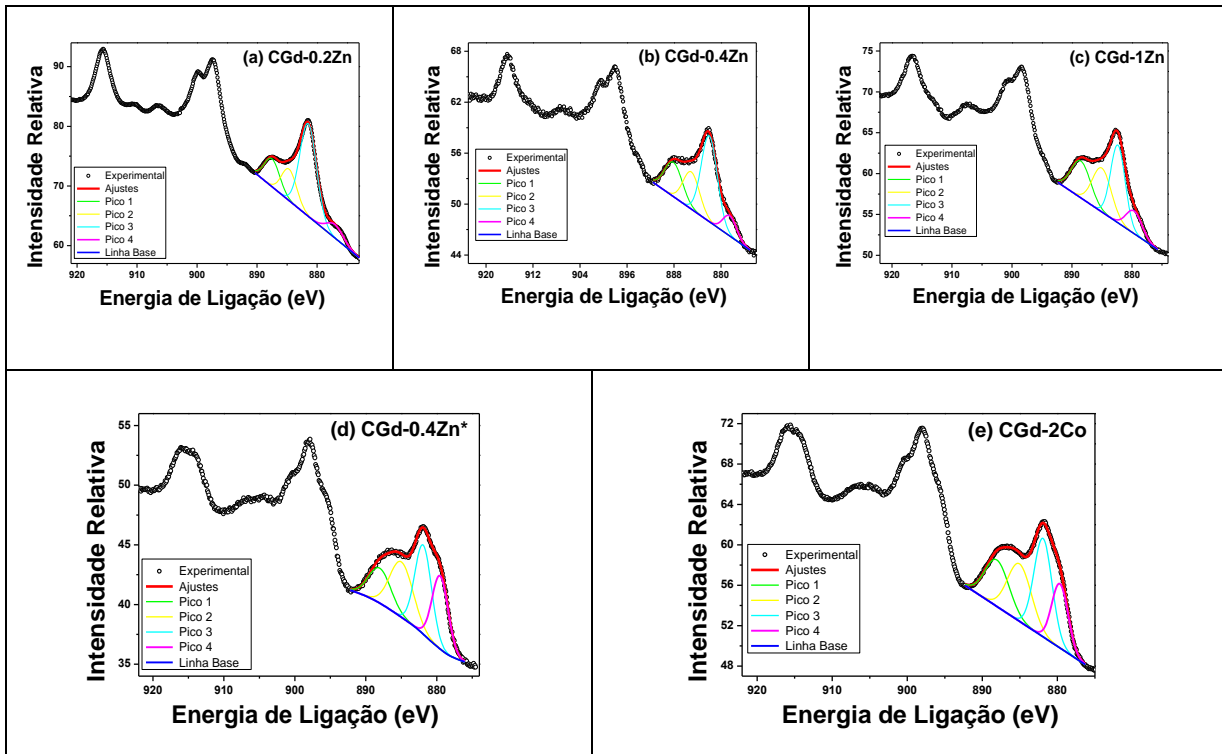


Figura 5.26: Espectros Ce 3d obtidos por XPS das superfícies de (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.

Tabela 5.13: Energias de ligação (eV) das características espectrais de Ce 3d.

Pico	Amostra					
	CGd	(a) 0.2Zn	(b) 0.4Zn	(c) 1Zn	(d) 0.4Zn*	(e) 2Co
1 (eV) Ce ⁴⁺	887,3	887,5	888,1	888,5	888,0	888,1
2 (eV) Ce ³⁺	884,1	884,7	885,1	885,0	885,0	885,0
3 (eV) Ce ⁴⁺	881,4	881,5	882,0	882,4	881,9	881,9
4 (eV) Ce ³⁺	-/-	877,0	878,5	879,6	879,5	879,7

Como pode ser observado nas amostras dopadas há a presença de um pico adicional referente ao Ce^{3+} , que parece aumentar com a concentração de dopante, e também com a temperatura de sinterização (Figura 5.26 b e d).

A Figura 5.27 apresenta os espectros Gd 4d para todas as amostras e os valores da energia dos picos, na Tabela 5.14.

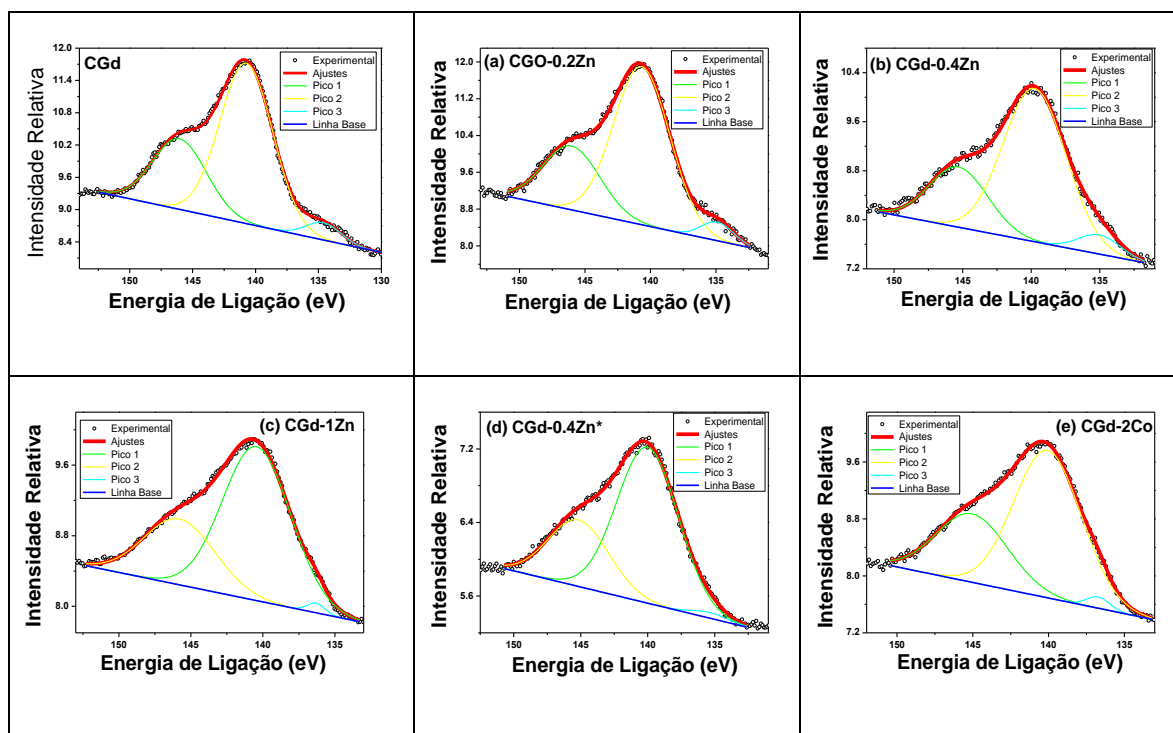


Figura 5.27: Espectros Gd 4d obtidos por XPS das superfícies de CGd comparado com (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.

Tabela 5.14: Energias de ligação (eV) das características espectrais de Gd 4d.

	Amostra					
Pico	CGd	(a) 0.2Zn	(b) 0.4Zn	(c) 1Zn	(d) 0.4Zn*	(e) 2Co
1 (eV)	146,0	146,0	145,3	145,8	145,2	145,1
2 (eV)	140,7	140,7	139,8	140,4	140,1	140,1
3 (eV)	134,6	134,9	135,0	136,3	135,4	136,7

Após a deconvolução dos espectros Gd 4d, encontramos 3 picos, sendo os dois primeiros devidos aos níveis Gd $4d_{3/2}$ e Gd $4d_{5/2}$, respectivamente [99]. O terceiro pico pode ser atribuído à interação eletrostática entre o nível de caroço (*core level*) e ao nível 4f parcialmente preenchido, que resulta em número de estados energeticamente diferentes [96].

A Figura 5.28 apresenta os espectros O 1s para todas as amostras. Os valores das energias de ligação estão na Tabela 5.15.

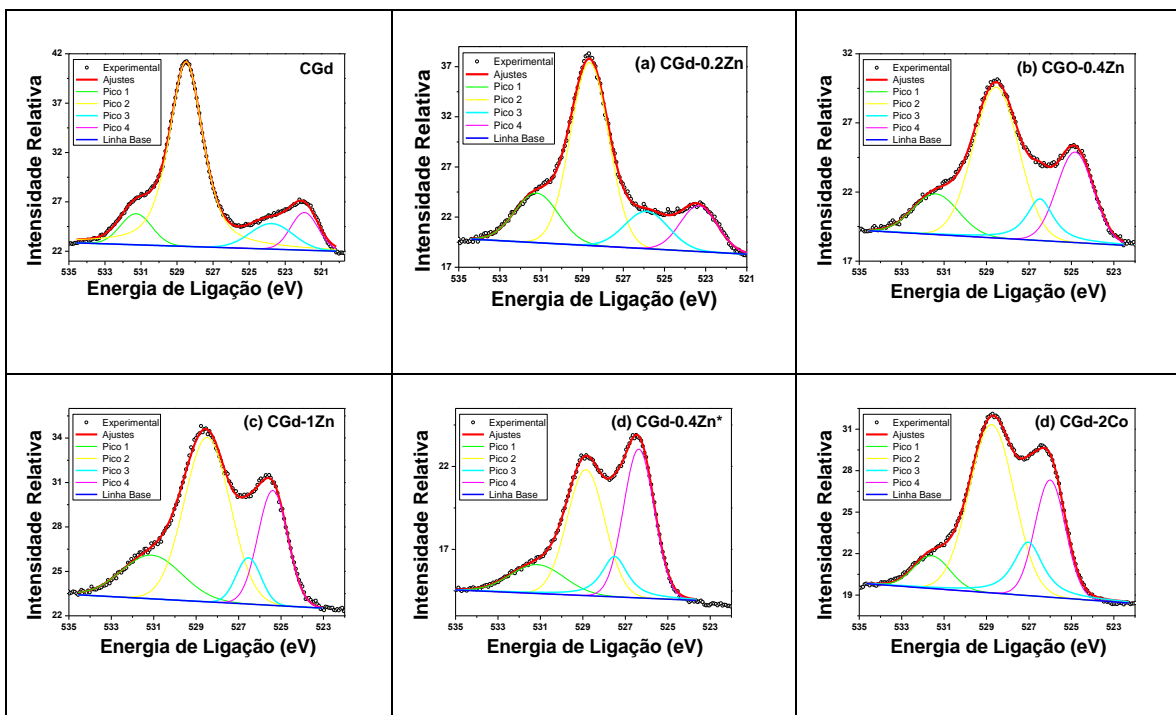


Figura 5.28: Espectros O 1s obtidos por XPS das superfícies de CGd comparado com (a) CGd-0.2Zn, (b) CGd-0.4Zn, (c) CGd-1Zn, (d) CGd-0.4Zn* e (e) CGd-2Co.

Tabela 5.15: Energias de ligação (eV) das características espectrais de O 1s.

Pico	Amostra					
	CGd	(a) 0.2Zn	(b) 0.4Zn	(c) 1Zn	(d)0.4Zn*	(e) 2Co
1 (eV)	531,8	531,2	531,4	531,1	531,2	531,6
2 (eV)	529,1	528,6	528,6	528,5	528,9	528,8
3 (eV)	524,6	525,9	526,5	526,5	527,5	527,0
4 (eV)	522,6	523,3	524,8	525,4	526,4	526,0

Devido ao fato de CGd ter mais de um cátion, é difícil identificar os picos de oxigênio. Os picos de O 1s para Gd_2O_3 , CeO_2 e Ce_2O_3 , são 531,2; 530,4 e 530,7, respectivamente [100-102]. Comparando-os com a Tabela 5.15, o pico 1 parece indicar que é referente ao Gd_2O_3 . O pico 2, mais intenso, concorda com o valor encontrado por Datta e colaboradores [96], sendo referente ao oxigênio presente na rede do CGd. Os demais picos são atribuídos a alguns grupos hidroxílicos, resultante provavelmente da contaminação superficial das amostras [103].

Das análises de XPS foi possível identificar a presença de Ce^{3+} em algumas composições. A literatura reporta uma concentração de Ce^{3+} em CeO_2 compreendida entre 0,2 e 0,8% no intervalo de temperatura de 1270-1420 °C [92]. Assim, para CGd puro e sinterizado a 1200 °C-1000 °C/10h não foi detectada a presença de picos devido a presença de Ce^{3+} . Os espectros mostram um aumento na concentração de Ce^{3+} na superfície de fratura analisada das amostras com a presença de aditivos de sinterização e com o aumento na temperatura de sinterização.

5.4 Caracterização Elétrica

As amostras estudadas neste trabalho foram analisadas por espectroscopia de impedância ao ar e em temperatura entre 200 e 800 °C. Como exemplo, a Figura 5.29 exibe os espectros de impedância obtidos a 250 °C corrigido pela sua espessura e área de eletrodo, para as composições de CGd pura obtida por prensagem e conformação por suspensão.

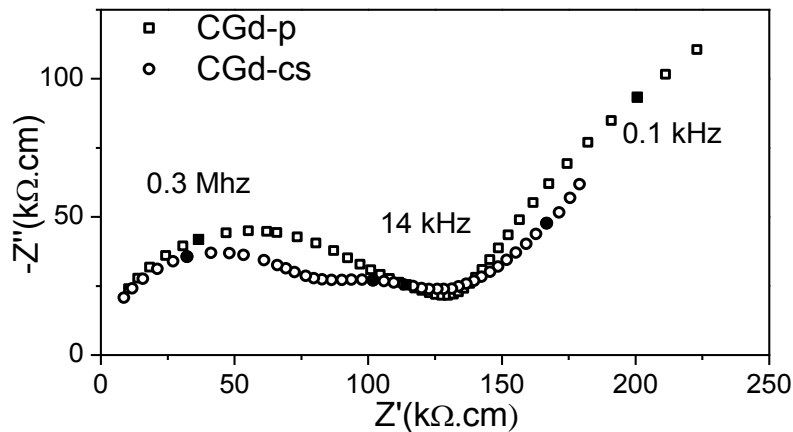


Figura 5.29: Espectro de impedância, medido a 250 °C, das amostras CGd pura sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por prensagem e conformação por suspensão.

Os espectros de impedância apresentaram as características habituais comumente relatadas para eletrólitos sólidos policristalinos, com um arco de alta frequência (atribuída à contribuição do grão), um arco de frequência intermediária (referente à contribuição do contorno de grão), além da resposta dos eletrodos em menor frequência. No entanto, com o aumento da temperatura, a frequência de relaxação do arco de alta frequência excede o limite superior do aparelho, e o semicírculo desaparece gradualmente. O semicírculo de frequência intermediária apresentou a mesma tendência, de forma que, para temperaturas superiores a 500 °C, o espectro de impedância exhibe apenas a resposta do eletrodo.

Entretanto, alguns espectros de impedância de amostras sem aditivos de sinterização, por vezes, não apresentaram semicírculos separados para contorno de grão e grão (por exemplo, Figura 5.29, amostra obtida por prensagem), o que significa que os arcos de impedância para o grão e contorno de grão se sobrepõem. A resolução de arcos depende da diferença entre as suas frequências de relaxação associadas; geralmente, as diferenças com mais de duas ordens de grandeza fornecem arcos bem resolvidos. Esta situação de sobreposição de arcos de grão e contorno de grão é frequentemente observada em amostras altamente porosas [104], como

algumas estudadas neste trabalho. Contudo, para algumas amostras de CGd sem aditivos e densas, também não houve separação clara de semicírculos. Ao invés de apresentar arcos bem resolvidos, o resultado é um arco de impedância achatado, que pode ser decomposto em contribuições específicas com as frequências de relaxação típicas de grão e contorno de grão. No entanto, a precisão desta deconvolução pode não ser exata.

Para fazer a deconvolução dessas composições, o circuito utilizado para o ajuste foi escolhido com base nas frequências de relaxação de amostras que apresentaram separação de semicírculos, como pode ser visto na Figura 5.30. Diferentes circuitos equivalentes elementares em série, cada um consistindo de uma resistência (R) e um elemento de fase constante (CPE) em paralelo, foram utilizados como modelo geral para o ajuste destes espectros.

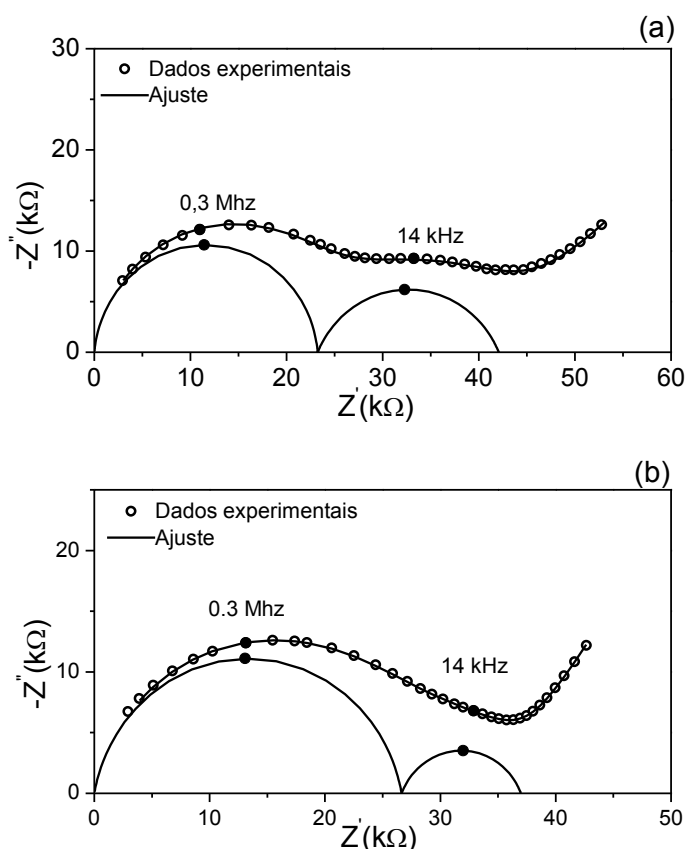


Figura 5.30: Espectro de impedância medido a 250 °C e respectivo ajuste das amostras CGd pura sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por conformação por suspensão (a) e prensagem (b).

5.4.1 Influência do processamento cerâmico nas propriedades elétricas de CGd puro e dopado com Zn e Co

A partir dos espectros de impedância e do modelo de ajuste antes referido, foram traçados os gráficos do tipo Arrhenius relativos às condutividades para todas as composições. A Figura 5.31 apresenta os gráficos tipo Arrhenius para a condutividade elétrica do grão, macroscópica de contorno de grão e total da composição CGd obtida por prensagem e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h, cujo espectro de impedância foi exibido na Figura 5.29.

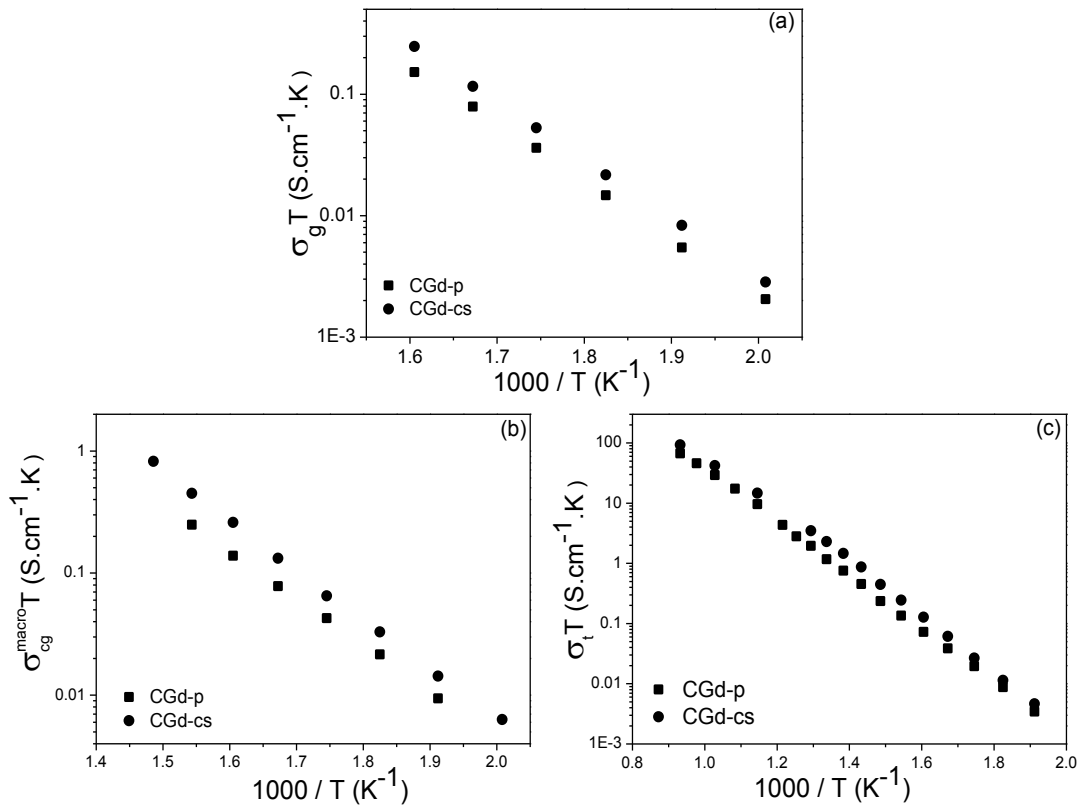


Figura 5.31: Gráficos de Arrhenius para (a) condutividade elétrica do grão, (b) de contorno de grão macroscópica e (c) total da composição CGd obtida por prensagem e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

Nota-se pela Figura 5.31 que o processo de conformação não teve uma influência significativa na condutividade das amostras de CGd sem dopantes. Além do mais, dados de parâmetros de rede e tamanho médio de grão foram similares nestas composições.

As Figuras 5.32 e 5.33 exibem os espectros de impedância obtidos a 250 °C corrigido pela sua espessura e área de eletrodo, para as composições de CGd dopada com Zn e Co, respectivamente, obtidas por diferentes processos de conformação.

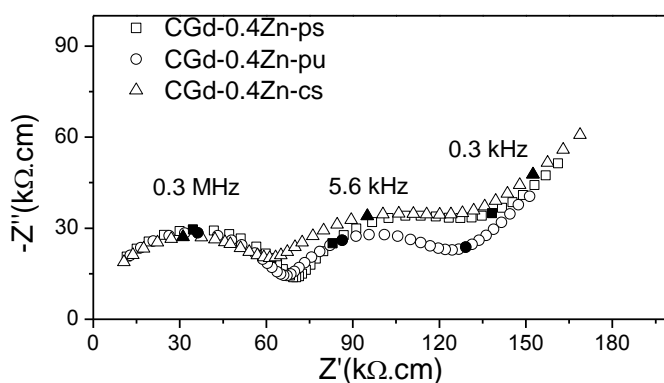


Figura 5.32: Espectros de impedância, medidos a 250 °C, das amostras CGd-0.4Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por diferentes processos de conformação.

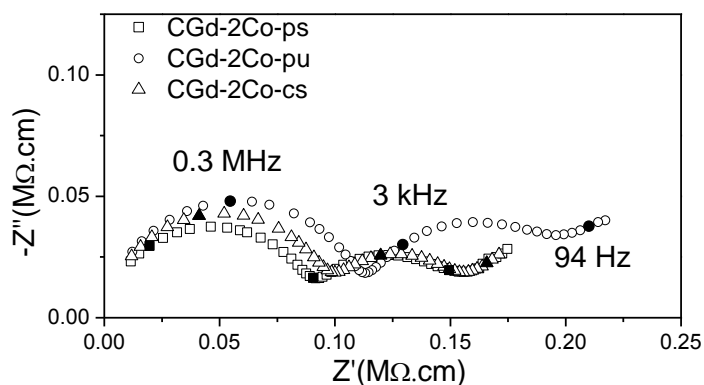


Figura 5.33: Espectros de impedância, medidos a 250 °C, das amostras CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por diferentes processos de conformação.

A partir dos espectros de impedância foram traçados os gráficos de Arrhenius para as composições CGd dopadas com Zn e Co obtidas por diferentes processos de conformação e sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h. Gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do grão para CGd dopado com Zn e Co estão representados nas Figuras 5.34 e 5.35, respectivamente.

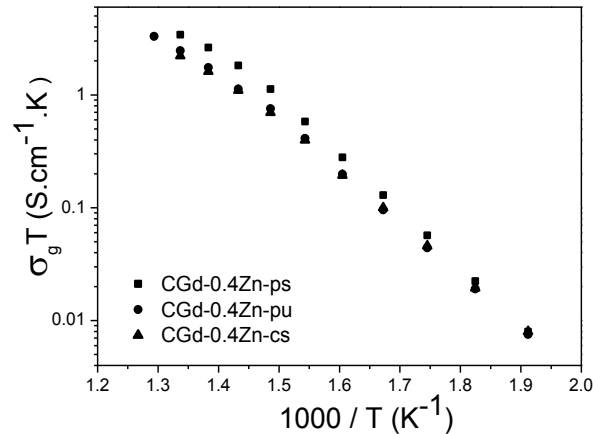


Figura 5.34: Condutividade de grão da composição CGd-0.4Zn obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

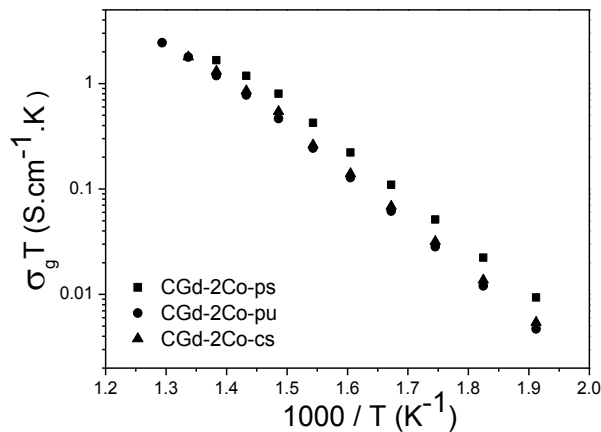


Figura 5.35: Condutividade de grão da composição CGd-2Co obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

Nota-se que o processamento cerâmico teve uma influência mais significativa nas propriedades elétricas de soluções sólidas de céria com aditivos. A condutividade elétrica do grão das composições conformadas por prensagem via moagem a seco foram ligeiramente maiores do que para as amostras conformadas por prensagem via moagem a úmido e por conformação por suspensão, provavelmente devido a uma melhor homogeneização obtida por este tipo de processamento. No caso da dopagem com Zn, este efeito não é tão observável quanto para Co. Essas questões podem ser mais bem visualizadas em termos de valores de energia de ativação para a condução no grão na faixa de baixa temperatura ($T < 400$ °C) e parâmetro de rede, que estão apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37.

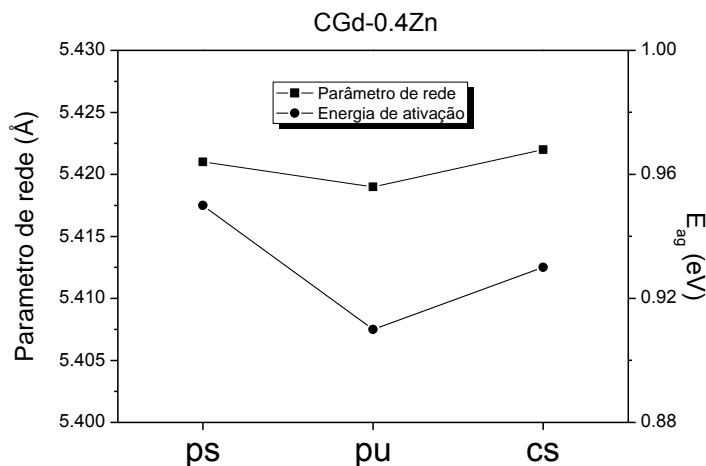


Figura 5.36: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação.

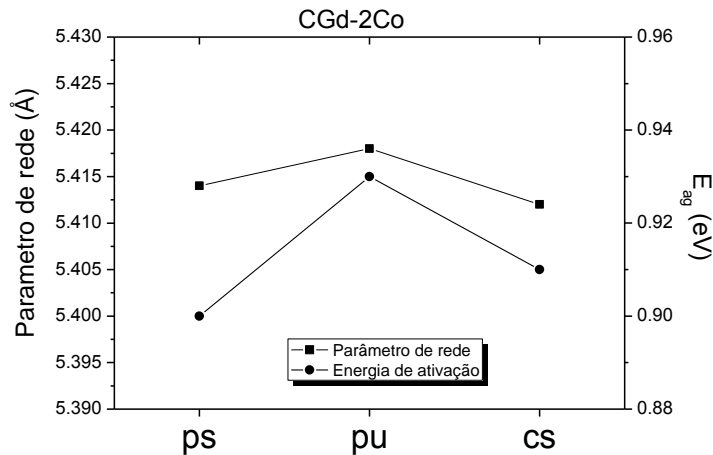


Figura 5.37: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação.

Analisando os valores de energia de ativação para a condução no grão em temperatura abaixo de 400 °C nas Figuras 5.36 e 5.37, tem-se que este segue a mesma tendência ao observado para os valores de parâmetros de rede. Este efeito é observado em ambos aditivos de sinterização. Assim, quando o parâmetro de rede aumenta a energia de ativação também aumenta.

Condutividade elétrica e energia de ativação estão intrinsecamente correlacionadas, uma vez que o íon oxigênio para se difundir através da rede precisa vencer uma barreira energética entre sítios vizinhos. A energia necessária para movimentar o íon pela rede é denominada energia de ativação (E_a) e está relacionada com a inclinação da reta nos gráficos de Arrhenius. Para um dado material, por exemplo, soluções sólidas de céria, podem ocorrer mudança de inclinação nas retas dos gráficos de Arrhenius, o que indica que a energia de ativação varia a temperatura de medida. Essa variação é consequência da associação de defeitos entre as vacâncias de oxigênio e os dopantes $\{Gd'_{Ce}V_O''\}$. Para céria pura, cuja condutividade iônica não é elevada devido às baixas concentrações de vacâncias de oxigênio, a energia de ativação possui duas componentes: uma é a energia de formação de vacâncias de oxigênio (E_f) e a outra é barreira de migração (E_m). Já no caso da céria dopada com cátions de valências menores, E_a não possui o termo E_f uma vez

que já existem vacâncias de oxigênio extrínsecas devido a dopagem. Porém, pode ocorrer interação de dopantes e vacâncias de oxigênio que irão se associar com uma determinada energia de ligação ou de associação (E_{ass}), o que impede a mobilidade das vacâncias. Esta energia de ligação é principalmente devido à atração de Coulomb dos defeitos causados pela carga efetiva na rede. No entanto, a energia de ligação também contém termos devido ao relaxamento da estrutura em torno do defeito, o que depende da carga efetiva, do tamanho do dopante e da polarizabilidade do cátion. O número de vacâncias móveis na céria dopada é determinado por E_{ass} da mesma forma que a concentração de vacâncias em céria pura é governada por E_f . Assim, para céria dopada, E_a possui uma contribuição de E_{ass} e E_m . Em altas temperaturas, a maioria das vacâncias será dissociada, e neste regime, a concentração de vacâncias móveis é simplesmente determinada pelo nível de dopagem [105].

Existem diversos fatores que podem influenciar a E_a , dentre os quais destaca-se a associação de defeitos de curto e longo alcance e distorções na rede que dificultam a mobilidade iônica. Se associações de defeitos existirem notar-se-á que em altas temperaturas ocorrerá uma mudança na inclinação das retas nos gráficos de Arrhenius devido a dissociação de defeitos. Assim sendo, é possível calcular a energia de associação de defeitos que corresponde à diferença entre os valores de energia de ativação em baixa temperatura (< 400 °C) e alta temperatura (> 400 °C), uma vez que se assume que em alta temperatura coexiste apenas a energia de migração. A Figura 5.38 exibe a energia de associação para CGd dopado com Zn e Co. Analisando a Figura 5.38 em conjunto com as Figuras 5.36 e 5.37 tem-se que os fatores que aumentam a energia de ativação são a distorção na rede e associação de defeitos. Ao diminuir o parâmetro de rede, a energia de ativação diminui, visto que a distorção na rede é minizada. Maiores energias de ativação estão correlacionadas com a maior quantidade de associação de defeitos o que é coerente com os maiores parâmetros de rede observados. Maiores parâmetro de rede podem indicar melhor homogeneização da solução sólida dependendo

do processo de conformação, maior concentração de vacâncias de oxigênio e consequentemente maior associação de defeitos.

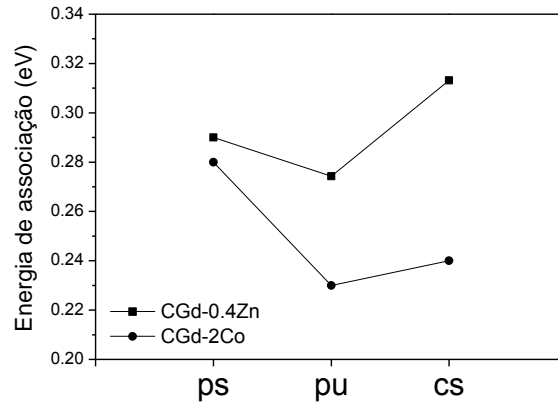


Figura 5.38: Energia de associação para CGd-0.4Zn e CGd-2Co sinterizados a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos por diferentes processos de conformação.

Também foram traçados os gráficos de Arrhenius para condutividade de contorno de grão para as composições CGd dopada com Zn e Co obtida por diferentes processos de conformação e sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h. A condutividade de contorno de grão macroscópica e microscópica para CGd dopado com Zn e Co estão representadas nas Figuras 5.39 e 5.40, respectivamente. A condutividade de contorno de grão macroscópica foi calculada com as dimensões das amostras e, conforme descrito anteriormente, estes são apenas valores aparentes de condutividade, não levando em conta as dimensões reais do contorno. Assim, para uma análise mais realista, foi calculada a condutividade de contorno de grão microscópica com o intuito de verificar a verdadeiras mudanças que ocorrem no contorno.

Os valores de condutividade microscópica de contorno (σ_{cg}^{micro}) apresentados nas Figuras 5.39 e 5.40 são obtidos a partir da relação entre as capacidades de grão e contorno de grão, equação (2.8) [25]. Essa forma de análise leva em conta as reais mudanças que ocorrem no contorno de grão em termos de segregação de dopantes, impurezas, fase vítrea e outros efeitos bloqueantes do contorno. Em materiais de alta pureza, o efeito bloqueante de

contorno de grão é ainda evidente, sendo a resistividade do contorno de grão de duas a três ordens de magnitude maior do que a resistividade do grão e este efeito está relacionado com a segregação de dopantes nos contornos de grão [28].

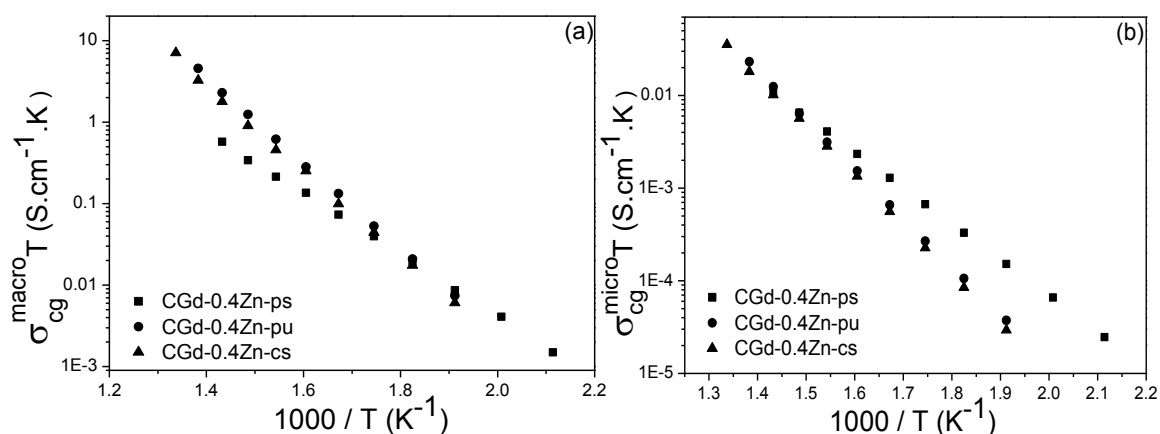


Figura 5.39: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno de grão macroscópica (a) e microscópica (b) da composição CGd-0.4Zn obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

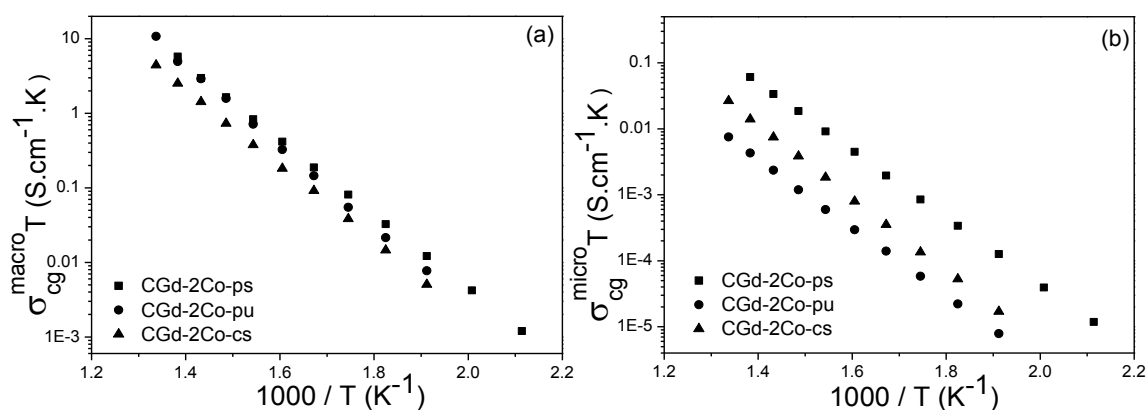


Figura 5.40: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica de contorno macroscópica (a) e microscópica (b) da composição CGd-2Co obtida por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

A condutividade de contorno de grão macroscópica segue o modelo de camadas de tijolos que diz que a condutividade de contorno de grão aumenta com o aumento do tamanho do grão, como pode ser visto nas Figuras 5.41 e 5.42. Entretanto, ao se analisar os gráficos de condutividade microscópica tem-se uma inversão nos valores para a amostra com Zn e uma ampliação das diferenças observadas para a amostra com Co.

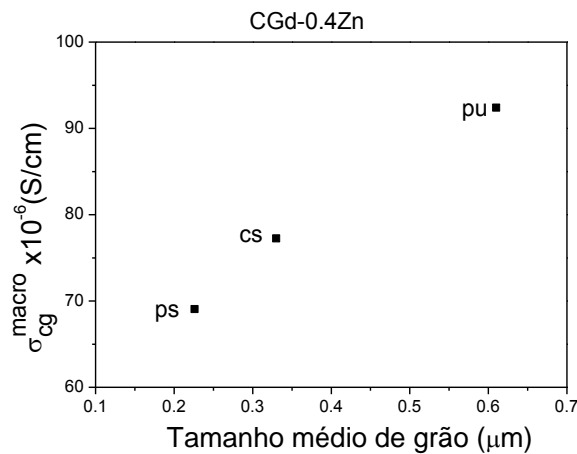


Figura 5.41: Valores de tamanho médio de grão e condutividade de contorno de grão macroscópica a 300 °C para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação.

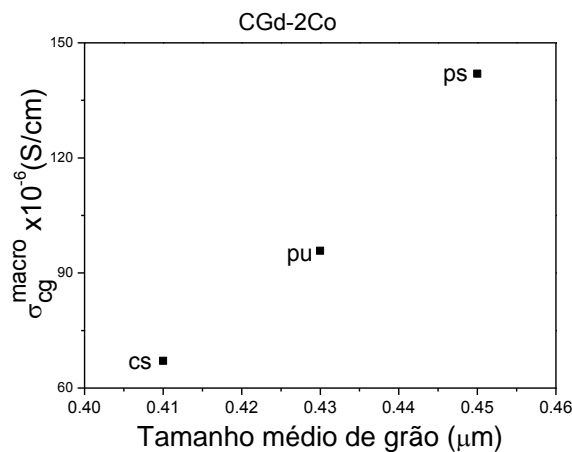


Figura 5.42: Valores de tamanho médio de grão e condutividade de contorno de grão macroscópica a 300 °C para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação.

As correções microestruturais feitas para a condutividade de contorno de grão evidenciam que as diferenças nos valores observados para a condutividade estão relacionadas com a formação de solução sólida e segregação de dopantes no contorno de grão, que pode ser visualizado nos valores de espessura do contorno de grão. As Figuras 5.43 e 5.44 apresentam valores de espessura de contorno de grão (δ_{cg}) e energia de ativação para o contorno de grão, onde nota-se que ambos aumentam de forma igual, ou seja, quanto menor o valor de δ_{cg} menor o valor de energia de ativação. Isto está relacionado com o fato de que, com a diminuição da camada de carga espacial, o portador tem uma maior mobilidade ao longo do contorno. Esses resultados vão de acordo com os obtidos para a condutividade de grão e estão inter-relacionados. Para as amostras com uma melhor homogeneização a espessura do contorno diminui e a barreira para o movimento do portador é menor.

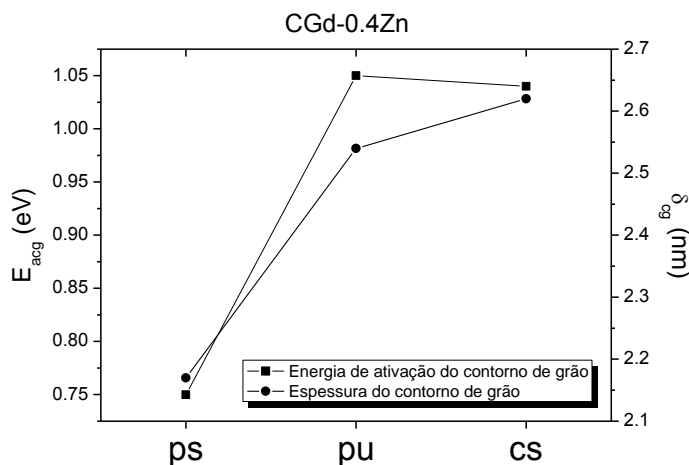


Figura 5.43: Valores de espessura de contorno de grão calculados a 300 °C e energia de ativação do contorno de grão para CGd-0.4Zn obtidos por diferentes processos de conformação.

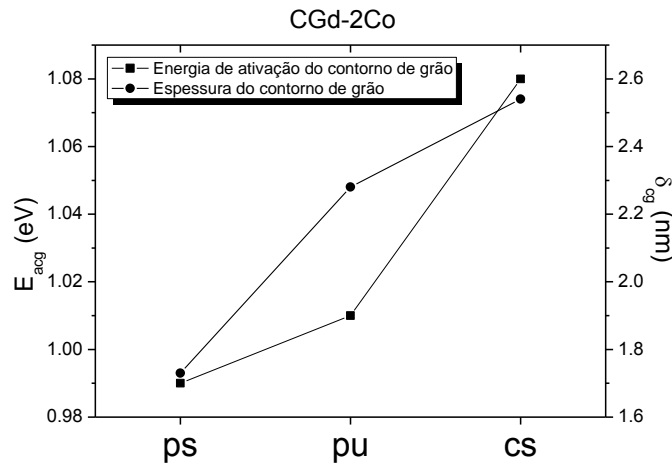


Figura 5.44: Valores de espessura de contorno de grão calculados a 300 °C e energia de ativação do contorno de grão para CGd-2Co obtidos por diferentes processos de conformação.

Por fim, a condutividade elétrica total das amostras foi calculada e a partir dos valores obtidos foram traçados gráficos de Arrhenius que são exibidos na Figura 5.45.

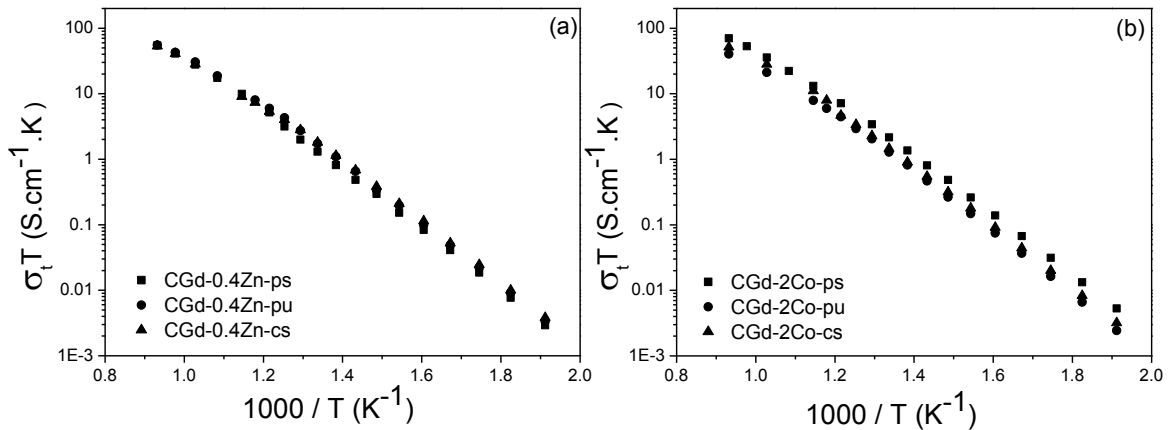


Figura 5.45: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total das composições CGd-0.4Zn (a) e CGd-2Co (b) obtidas por prensagem (pós moídos a úmido e a seco) e conformação por suspensão sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

Para CGd com Zn não houve diferenças significativas entre os processos de conformação enquanto que para o Co foram observadas uma ligeira diferença entre elas. As maiores condutividades foram obtidas para o processo de conformação por prensagem via moagem a seco, evidenciando a melhor homogeneização obtida por esta técnica, o que resulta numa melhor formação de solução sólida. Assim sendo, para o estudo de efeito de perfil de sinterização, as amostras analisadas a seguir foram todas preparadas por processo de conformação de prensagem de pós moídos a seco.

5.4.2 Efeito do zinco e do perfil de sinterização nas propriedades elétricas de CGd

As Figuras 5.46, 5.47 e 5.48 apresentam os espectros de impedância obtidos a 250 °C e corrigidos pela sua espessura e área de eletrodo, das amostras de CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C/10h, respectivamente. Nota-se nesses espectros que para as amostras com Zn, os semicírculos são bem separados, sem apresentar arcos muito achatados.

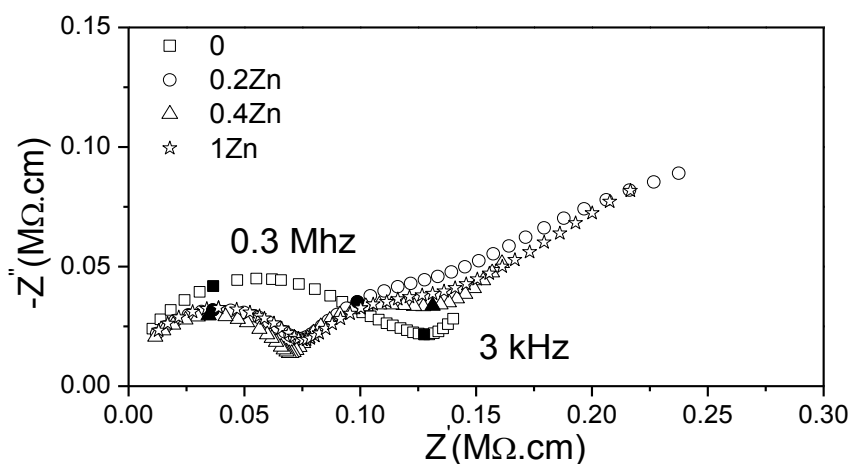


Figura 5.46: Espectro de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h e medido a 250 °C.

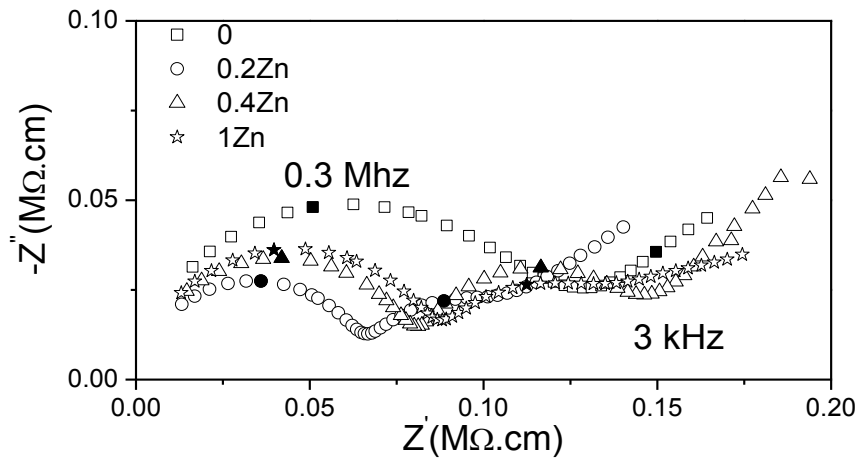


Figura 5.47: Espectro de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1300 °C-900 °C/10h e medido a 250 °C.

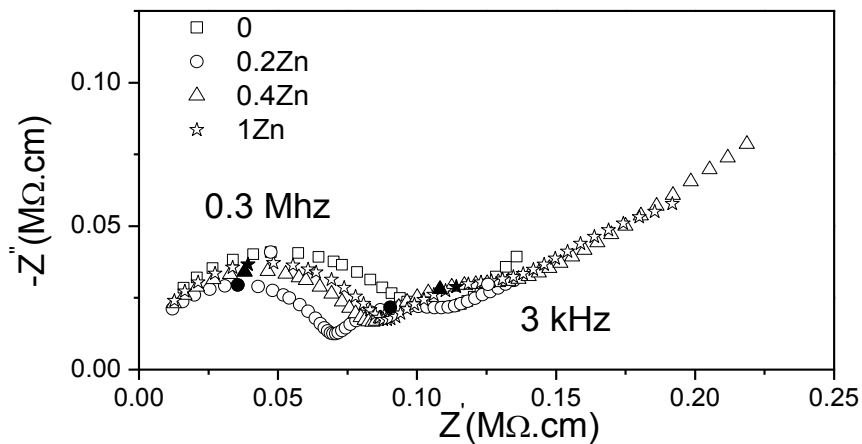


Figura 5.48: Espectros de impedância para composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1300 °C-1000 °C/10h e medido a 250 °C.

A Figura 5.49 apresenta gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (Figura 5.49a), 1300 °C-900 °C/10h (Figura 5.49b) e 1300 °C-1000 °C/10h (Figura 5.49c).

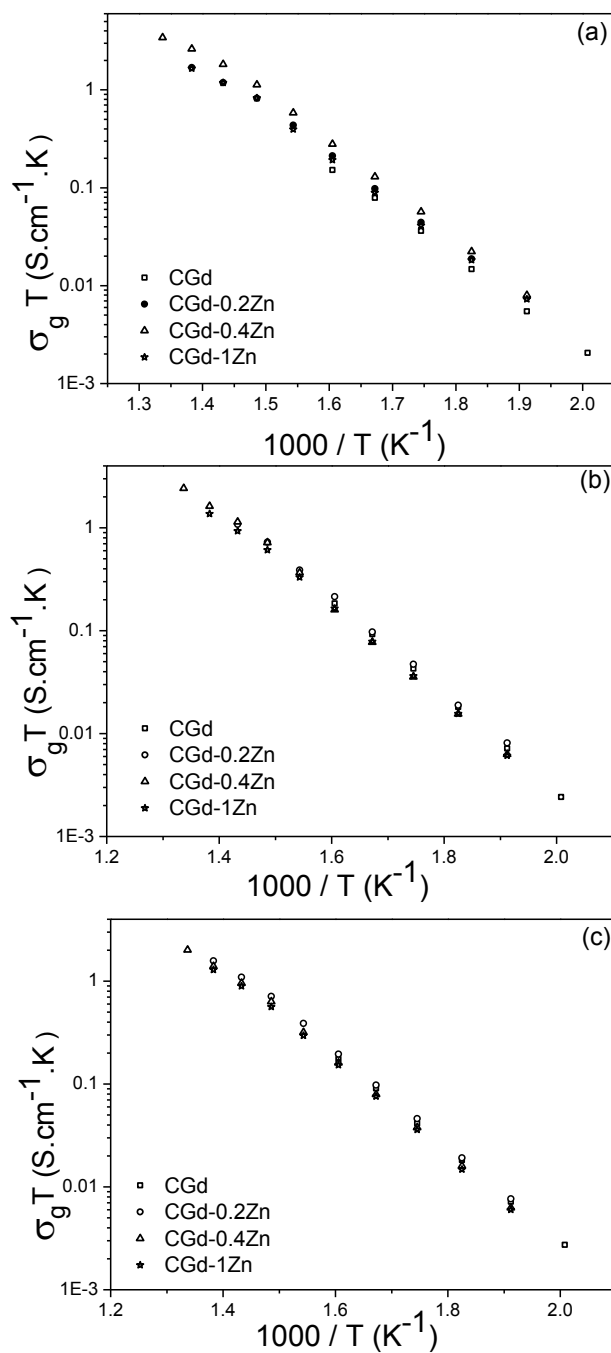


Figura 5.49: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica do grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c).

A relação entre a condutividade elétrica de grão e o teor de aditivo mostrou-se dependente das condições de sinterização. Para as composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h tem-se um ligeiro aumento da condutividade com o aumento da concentração de Zn até 0,4% mol e depois decai com 1% mol. Enquanto que para as condições de sinterização com o pico a 1300 °C e em ambos os patamares, a condutividade elétrica se mostrou similar entre as composições estudadas. Esse comportamento observado pode ser relacionado com a formação de solução sólida de Gd e Zn na rede da dependendo das condições de sinterização. Conforme discutido anteriormente, para a condição 1200 °C-1000 °C/10h, os aditivos de sinterização tendem a segregar preferencialmente no contorno de grão, evitando a saída de Gd da rede da céria até a concentração de 0,4% mol de Zn, com 1% mol o Gd tende a segregar devido a formação de fase líquida. Porém, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre o efeito contrário, tanto o aditivo como Gd tendem a formar solução sólida na rede da céria.

A pequena variação na energia de ativação observada para estas composições, Tabela 5.16, poder estar relacionada com a formação de solução sólida com as diferentes condições de sinterização. A maneira pela qual a rede cristalina acomoda os defeitos criados acentua a deformação da rede, e quanto maior a associação de defeitos, menor a mobilidade dos portadores de carga devido ao aprisionamento das vacâncias de oxigênio. Em altas temperaturas, essa associação é desfeita e, conseqüentemente, mais vacâncias de oxigênio estão disponíveis para o transporte de íons oxigênio. Além do mais, essa associação pode ser de curto ou longo alcance dependendo das condições de sinterização. A Figura 5.50 apresenta valores de energia de associação, onde é evidente que a composição de 0,4% mol apresenta elevada energia de associação de defeitos. A condição de sinterização a 1300 °C-900 °C/10h apresenta valores máximos de energia de associação e um comportamento paralelo com os valores de parâmetro de rede, sendo que a máxima distorção da rede ocorre para esta condição. O aumento da distorção na rede favorece a associação de defeitos devido ao aumento de energia potencial elástica. Neste caso existe a formação de associações de longo alcance entre os defeitos.

Tabela 5.16: Valores de parâmetro de rede e energia de ativação do grão para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizados a 1200 °C-1000 °C, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C.

Composição	1200 °C-1000 °C/10h		1300 °C-900 °C/10		1300 °C-1000 °C/10	
	a (Å)	E _{ag} (eV)	a (Å)	E _{ag} (eV)	a (Å)	E _{ag} (eV)
CGd	5,413	0,89	5,420	0,91	5,422	0,92
CGd-0.2Zn	5,419	0,93	5,421	0,93	5,422	0,92
CGd-0.4Zn	5,421	0,95	5,422	0,96	5,418	0,93
CGd-1Zn	5,414	0,93	5,420	0,93	5,416	0,91

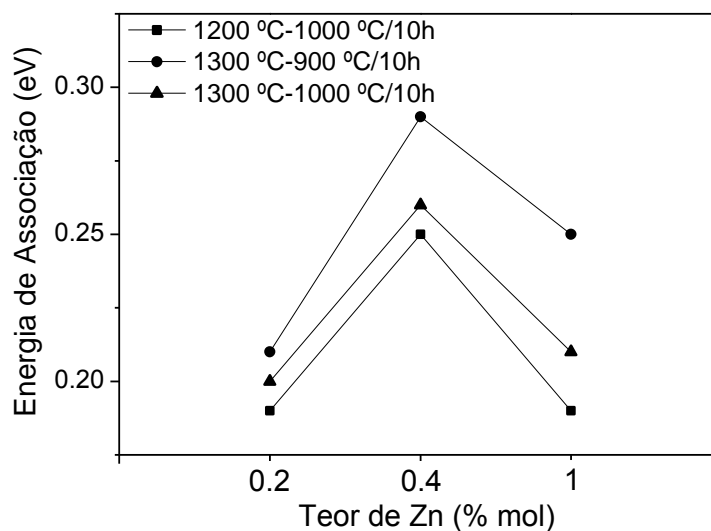


Figura 5.50: Energia de associação para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização.

A Figura 5.51 apresenta gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica macroscópica e microscópica de contorno de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (Figura 5.51a), 1300 °C-900 °C/10h (Figura 5.51b) e 1300 °C-1000 °C/10h (Figura 5.51c).

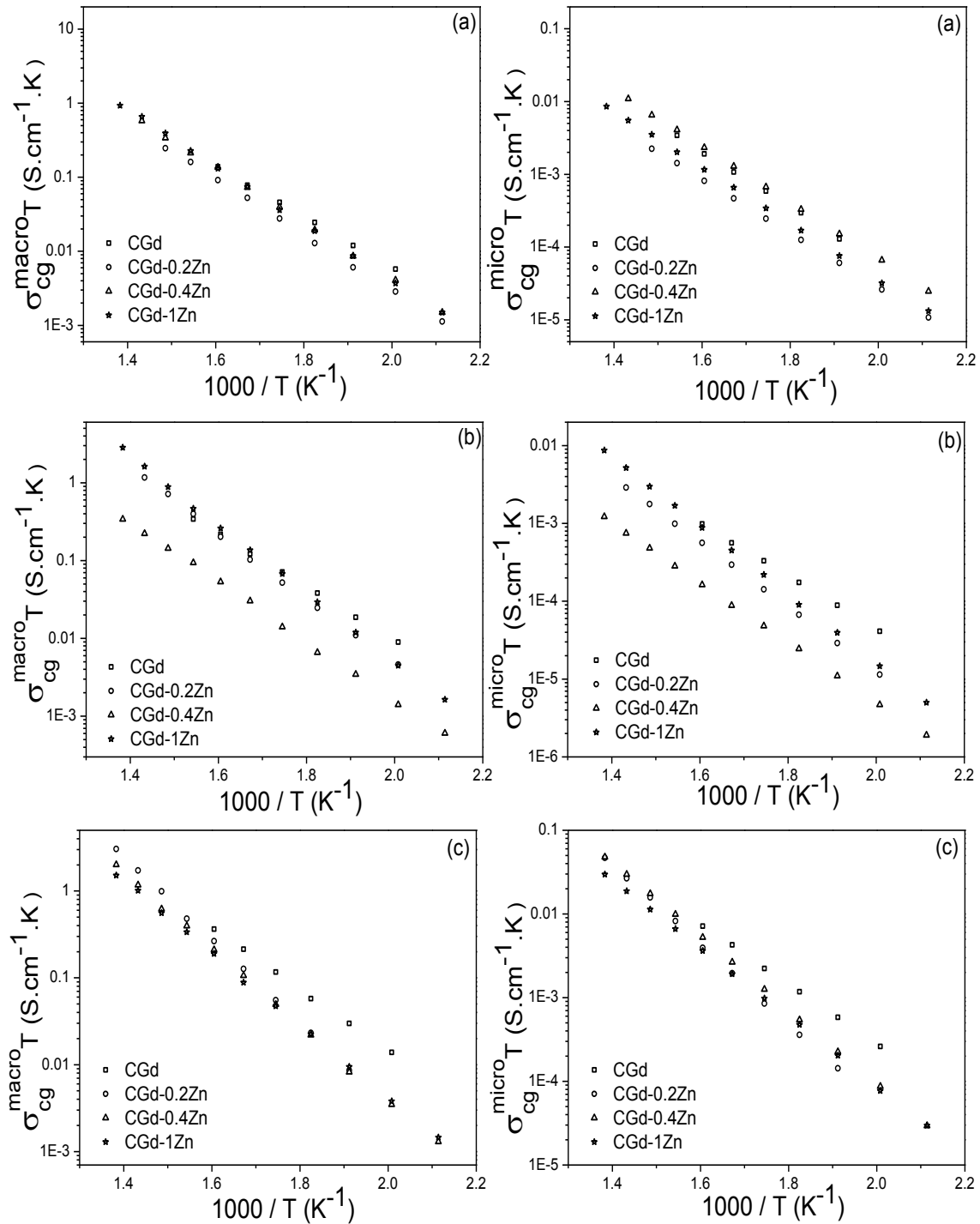


Figura 5.51: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica macroscópica e microscópica de contorno de grão das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c).

Note-se que σ_{cg}^{micro} na Figura 5.51 varia de forma significativa com os aditivos e os perfis de sinterização. Na condição de sinterização 1200 °C-1000 °C/10h tem-se uma diminuição em σ_{cg}^{micro} com 0,2% e 1% mol de Zn e um aumento com 0,4% mol de Zn. Já em 1300 °C-900 °C/10h tem-se novamente uma diminuição em σ_{cg}^{micro} com 0,2 e 1% mol de Zn, porém a composição com 0,4% mol apresentou os menores valores de condutividade. A 1300 °C-1000 °C/10h, CGd puro apresentou a melhor condutividade seguido de 0,4; 1 e 0,2% mol. Também se pode caracterizar o efeito resistivo do contorno de grão através da determinação da espessura da camada de carga espacial. Dessa forma, para tentar entender as diferenças observadas na σ_{cg}^{micro} , os valores de espessura do contorno de grão (δ_{cg}) calculado a 300 °C e energia de ativação do contorno de grão e são exibidos na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Valores de energia de ativação do contorno de grão e espessura do contorno de grão (δ_{cg}) calculado a 300 °C para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizados a 1200 °C-1000 °C, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C.

Composição	1200 °C-1000 °C/10h		1300 °C-900 °C/10		1300 °C-1000 °C/10	
	E_{acg} (eV)	δ_{cg} (nm)	E_{acg} (eV)	δ_{cg} (nm)	E_{acg} (eV)	δ_{cg} (nm)
CGd	0,76	2,79	0,67	3,3	0,7	3,59
CGd-0.2Zn	0,75	2,78	0,84	1,89	0,95	3,05
CGd-0.4Zn	0,74	2,17	0,76	1,14	0,87	3,65
CGd-1Zn	0,77	2,47	0,88	2,44	0,83	4,8

Em determinadas condições de sinterização ocorreu um aumento de σ_{cg}^{micro} mesmo com o aumento em δ_{cg} . Alterações nos efeitos de carga espacial podem explicar os resultados observados para as composições de CGd puro e com aditivos em diferentes condições de sinterização. Relembrando, o modelo de camada de carga espacial parte do princípio de que o núcleo de contornos de grão é carregado positivamente. Adjacente ao núcleo existe como mecanismo de compensação de carga um acúmulo de dopantes (carga

negativa) e depleção de vacâncias na camada de carga espacial. Assim, existem dois caminhos pelos quais se pode aumentar a condutividade elétrica de contorno de grão: pela redução da espessura da camada de carga espacial ou pela redução do potencial positivo associado a essa camada, que é responsável por repelir as vacâncias de oxigênio. Neste contexto, considerando-se o modelo Mott-Schottky [28] para o contorno de grão, é possível descrever a relação entre o potencial de carga espacial ($\Delta\varphi_o$) na interface do núcleo/camada de carga espacial e a razão entre as condutividades de grão e microscópica de contorno de grão de acordo com [106]:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_{cg}^{micro}} \approx \frac{\exp(2e\Delta\varphi_o/kT)}{4e\Delta\varphi_o/kT} \quad (5.5)$$

onde " e " é a carga elementar, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O modelo de Mott-Schottky assume um perfil de concentração plana para os dopantes receptores, caso contrário, a proporção da concentração de aditivo segregada subiria por ordens de grandeza conforme previsto por:

$$[Gd'_{Ce}]_0 = [Gd'_{Ce}]_\infty \exp\frac{e\Delta\varphi_o}{kT} \quad (5.6)$$

Assim, devido à dependência exponencial de $\Delta\varphi_o$, um aumento do potencial de carga espacial de apenas 30% em relação ao grão, é suficiente para aumentar a depleção da concentração de vacâncias de oxigênio em cinco ordens de grandeza. Dessa forma, espera-se uma forte diminuição na condutividade iônica do contorno de grão com o aumento do potencial de carga espacial [27]. Os valores da razão $\sigma_g/\sigma_g^{micro}$ versus a temperatura são mostrados na Figura 5.52. De acordo com a equação (5.6), o valor de $\sigma_g/\sigma_g^{micro}$ diminui com a diminuição de $e\Delta\varphi_o/kT$ (ou aumento de temperatura), e como resultado, em temperaturas suficientemente elevadas, o efeito bloqueante do contorno de grão desaparece.

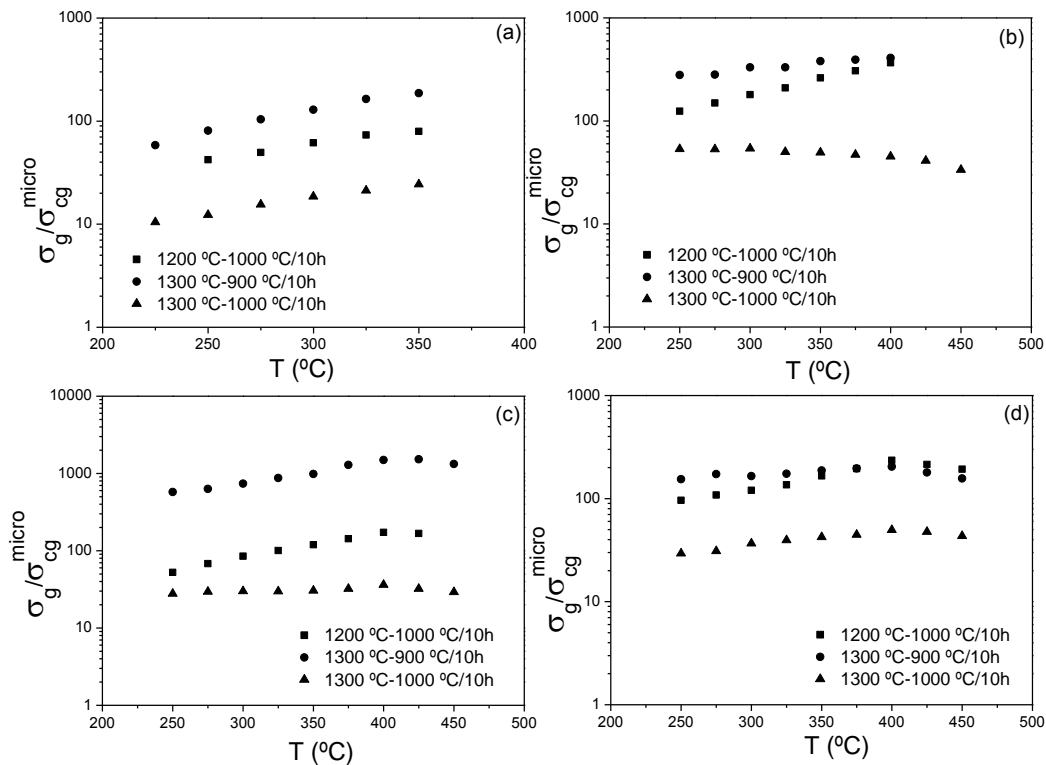


Figura 5.52: Razão entre condutividades de grão e microscópica de contorno de grão em função da temperatura das composições (a) CGd, (b) CGd-0.2Zn, (c) CGd-0.4Zn e (d) CGd-1Zn sinterizadas a 1200 $^{\circ}C$ -1000 $^{\circ}C$ /10h, 1300 $^{\circ}C$ -900 $^{\circ}C$ /10h e 1300 $^{\circ}C$ -1000 $^{\circ}C$ /10h.

Conforme discutido anteriormente, o zinco tende a segregar preferencialmente nos contornos de grão para a condição de 1200 $^{\circ}C$ -1000 $^{\circ}C$ /10h, o que corresponde aos menores valores de espessura e energia de ativação do contorno de grão, e da razão $\sigma_g/\sigma_g^{micro}$. A diminuição no potencial eletrostático justifica a diminuição observada em energias de ativação de contorno de grão, uma vez que a camada de carga espacial atua como uma barreira de energia para a difusão iônica [107].

Porém, com o aumento do pico de sinterização para 1300 $^{\circ}C$, a segregação tanto de Zn como de Gd diminui. Assim, espera-se uma diminuição na espessura do contorno de grão. Isso ocorre apenas com o patamar a 900 $^{\circ}C$, pois com o patamar a 1000 $^{\circ}C$ a espessura do contorno aumenta de forma significativa. Este fato pode também estar relacionado com a formação

de nanodomínios e seu efeito de aprisionamento de vacâncias de oxigênio. Yan e outros autores [63] associaram o aumento na espessura do contorno de grão de céria fortemente dopada com ítrio (acima de 20% mol de dopante) com a segregação de nanodomínios nos contornos de grão. Esses nanodomínios são constituídos de uma vacância de oxigênio associada com dois cátions trivalentes vizinhos que se formam dentro dos nanodomínios. Quando presentes, a energia de ativação para condução no contorno de grão aumenta. Assim, a espessura estimada do contorno de grão contém duas contribuições: a espessura original da camada de carga espacial e a da camada de nanodomínio.

Analisando os gráficos de Arrhenius para condutividade de contorno de grão, os nanodomínios podem estar presentes nas três condições de sinterização, porém, devido a maior espessura de contorno observada para a condição de 1300 °C-1000 °C/10h, pode-se dizer que neste caso o nanodomínio está presente no contorno de grão. A preferência para segregar no contorno de grão está relacionada com o aumento da temperatura de processamento que favorece o crescimento dos nanodomínios. Assim, à medida que o nanodomínio cresce, estes preferem precipitar no contorno de grão para aliviar a tensão na rede, devido à diferença entre a estrutura dos nanodomínios e a rede da céria. Pelo contrário, se o nanodomínio é suficientemente pequeno (caso de sinterizações em temperaturas mais baixas), estes podem ser acomodados no interior dos grãos e coexistirem de forma mais estáveis.

Conforme descrito anteriormente, nanodomínios são estruturas de agregação das vacâncias de oxigênio, o que diminui a mobilidade do portador de carga e conseqüentemente, a energia de ativação aumenta. Assim sendo, a energia de ativação pode ser mais um indicativo de onde o nanodomínio se formou. Para a amostra sinterizado a 1300 °C-1000 °C/10h, a energia de ativação do contorno de grão foi maior do que a 1300 °C-900 °C/10h (Tabela 5.17).

Por fim, a condutividade total das amostras foi calculada e os gráficos de Arrhenius foram traçados e são exibidos na Figura 5.53.

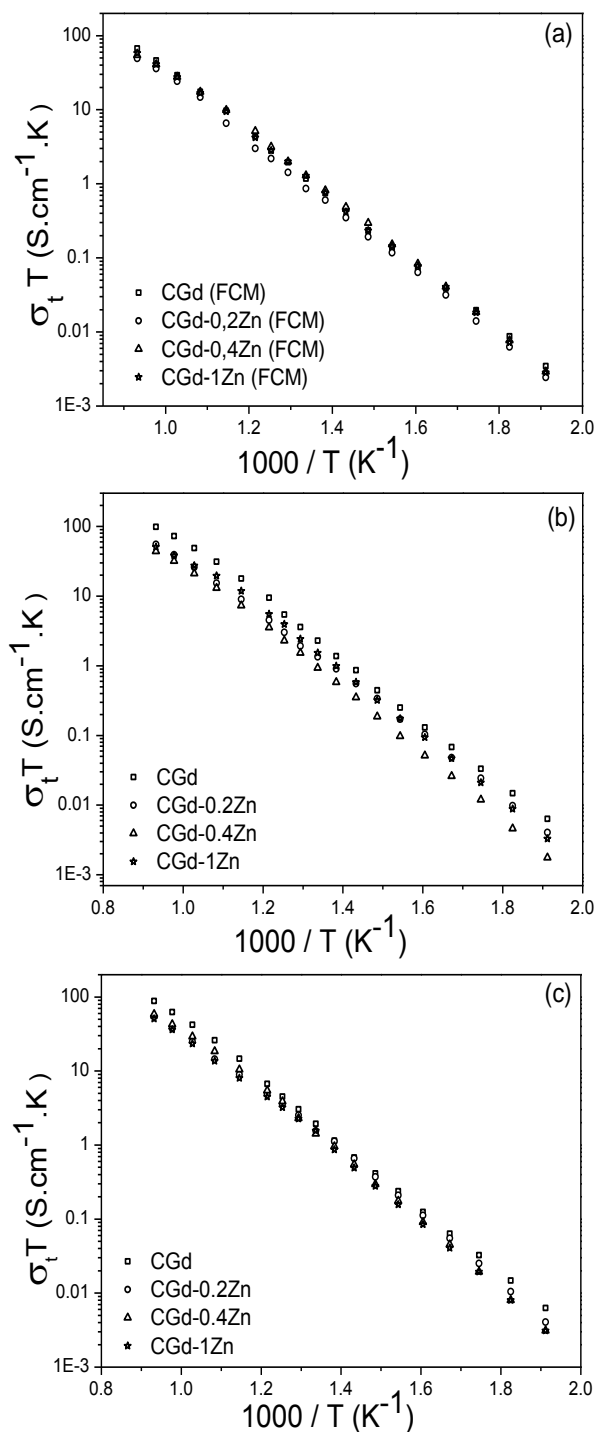


Figura 5.53: Gráficos de Arrhenius para condutividade elétrica total das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h (a), 1300 °C-900 °C/10h (b) e 1300 °C-1000 °C/10h (c).

A diferença mais significativa entre os valores de condutividade total foram observados para as amostras sinterizadas a 1300 °C-1000 °C/10h. Os valores de condutividade total a 800 °C são apresentados na Figura 5.54, sendo os maiores observados para CGd puro, entretanto, as amostras dopadas tiveram valores similares.

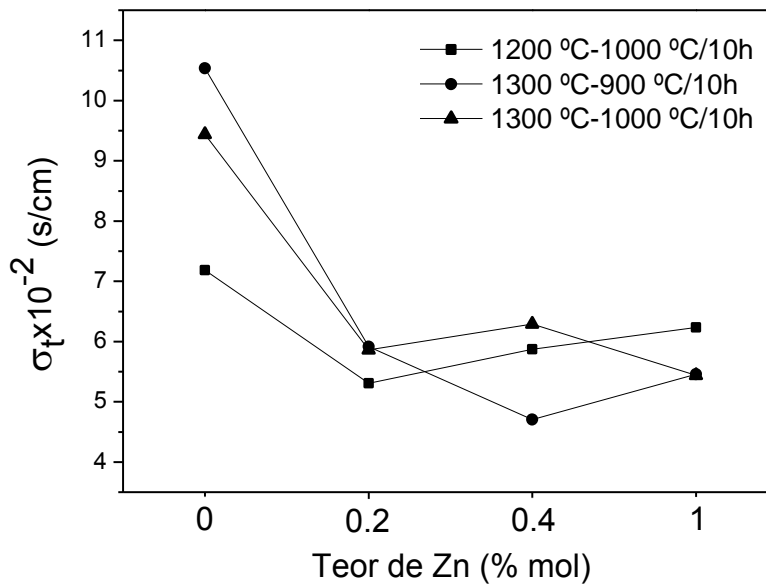


Figura 5.54: Condutividade total a 800 °C das composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, 1300 °C-900 °C/10h e 1300 °C-1000 °C/10h.

A adição de 0,4 e 1%mol de Zn possibilitou uma pequena melhoria na condutividade total das amostras sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h, porém com o aumento da temperatura de pico de sinterização houve uma diminuição na condutividade. As variações observadas podem estar relacionadas com o aumento na solubilidade de Zn, com o aumento da temperatura e subsequente associação de defeito. A formação de vacâncias pode aumentar a condutividade, porém a associação de defeitos pode reduzir. Assim, o efeito benéfico de Zn depende da temperatura de sinterização e composição.

5.4.3 Efeito do tamanho de grãos nas propriedades elétricas de CGd

A Figura 5.55 apresenta os espectros de impedância de CGd-1Zn com diferentes tamanhos de grão obtidos a 250 °C e corrigidos pela sua espessura e área de eletrodo.

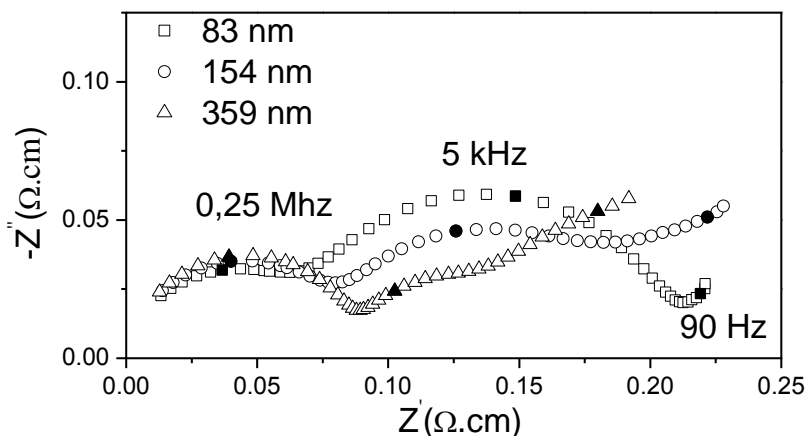


Figura 5.55: Espectro de impedância para composições CGd-1Zn medido a 250 °C e com diferentes tamanhos de grãos.

A condutividade de grão e de contorno de grão microscópica em função do tamanho de grão está representada nas Figuras 5.56, 5.57 e 5.58 para as composições CGd, CGd-0.4Zn e CGd-1Zn, respectivamente. Através dos dados observados, têm-se duas tendências delimitadas pelo tamanho médio de grão de 0,25 μm : um crescimento exponencial da condutividade específica de contorno de grão com a diminuição do tamanho de grão a partir de 0,25 μm e um novo crescimento exponencial com o aumento do tamanho de grão. O aumento na condutividade microscópica de contorno de grão com a diminuição do tamanho de grão pode estar relacionada com a diminuição da altura da barreira de Schottky. Como resultado, a concentração de vacâncias na camada de carga espacial aumenta com a diminuição do tamanho de grão. Entretanto, a condutividade do contorno de grão é ainda cerca de duas ordens de grandeza menor do que a condutividade do grão, mesmo quando o tamanho do grão é ~ 80 nm.

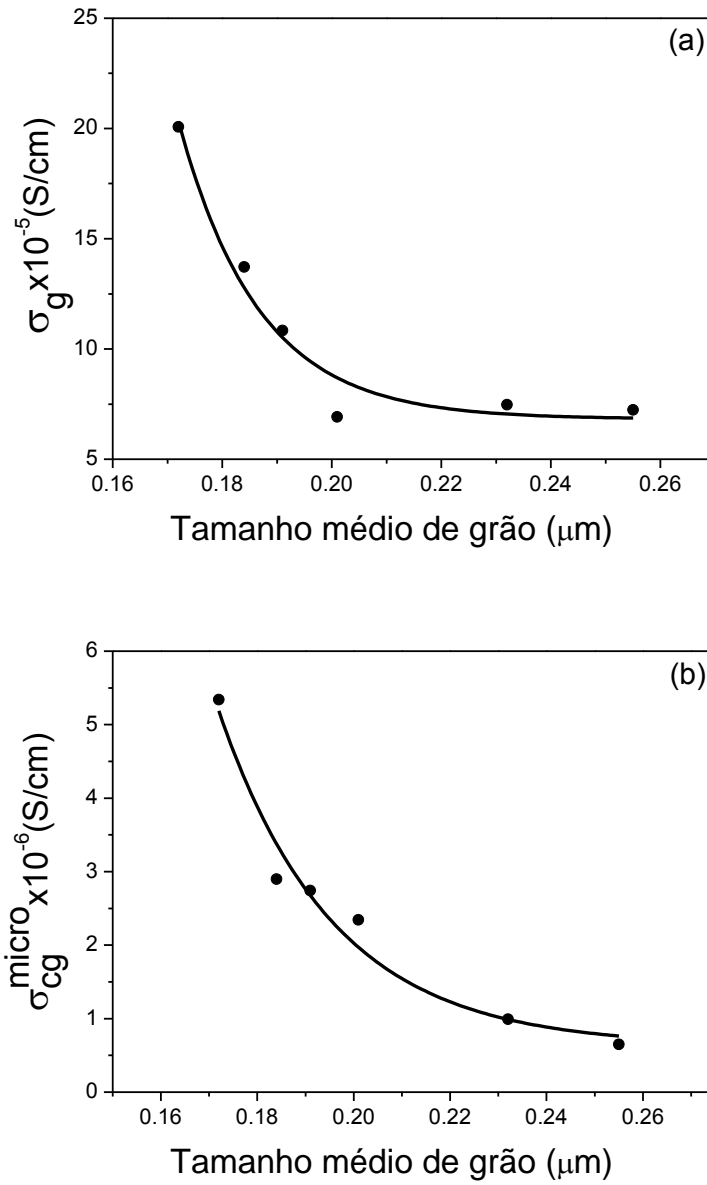


Figura 5.56: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd.

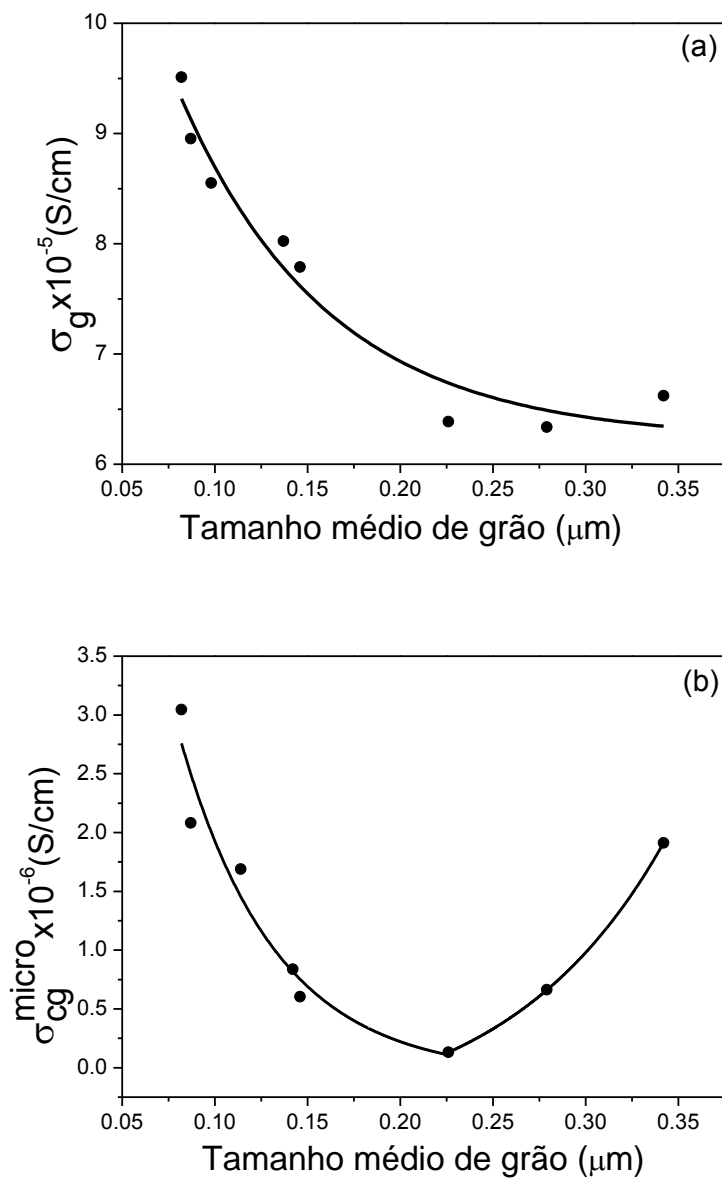


Figura 5.57: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd-0.4Zn.

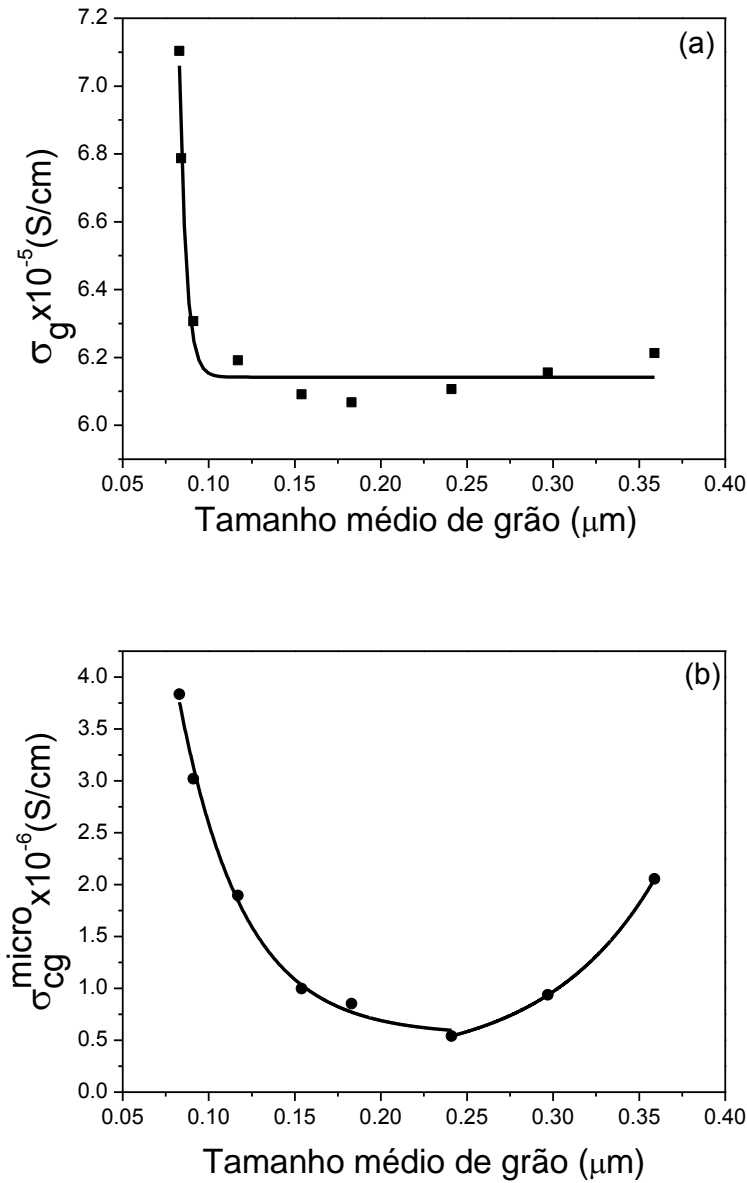


Figura 5.58: Condutividade de grão (a) e de contorno de grão microscópica (b) em função do tamanho médio de grão para a composição CGd-1Zn.

Analisando os resultados experimentais de condutividade de grão em função de tamanho de grão, pode-se relacionar o efeito observado com a presença de nanodomínios que desaparecem com a redução do tamanho de grão. A formação de domínios pode ser contida pela diminuição do tamanho do grão, uma vez que a mobilidade dos átomos é exponencialmente proporcional

à temperatura, o que indica que com a diminuição da temperatura de sinterização (que por sua vez, reduz o tamanho de grão), a mobilidade de cátions dopantes no ceria diminui e, conseqüentemente, a segregação de dopantes também diminui. Este fenômeno sugere que as propriedades elétricas podem ser melhoradas através de um controle cuidadoso de domínio e tamanho de grão [65]. Além da presença de nanodomínios, outro fator importante a ser levado em conta na condutividade elétrica de contorno de grão é o efeito de camada de carga espacial que pode levar a uma diminuição na condutividade. Entretanto, em alguns casos, a segregação de aditivos e dopantes no contorno de grão teve um efeito benéfico na condutividade elétrica do contorno, mesmo com o aumento na espessura do contorno de grão. Assim, ainda não está claro se uma camada rica de dopante no contorno de grão desempenha um papel positivo ou negativo sobre a condutividade do contorno. Por um lado, temos dopantes que se associam com vacâncias de oxigênio, o que resulta em maior energia de ativação. Por outro lado, se os dopantes trivalentes estão em locais de Ce^{4+} , estes podem neutralizar algumas cargas positivas em excesso no núcleo de contornos de grão o que pode resultar numa menor altura da barreira de Schottky. O completo entendimento deste efeito de segregação de dopante na condutividade do contorno de grão requer uma investigação mais detalhada, no caso, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução acoplada à espectroscopia de perda de energia de elétron (EELS) seria uma técnica para avaliar esse efeito.

Finalizando, a Tabela 5.18 resume os valores de condutividade total (σ_t) medidos a 300 °C e a 800 °C, de energia de ativação para a condutividade elétrica total para faixa de baixa temperatura (< 400 °C) e alta temperatura (> 400 °C) das composições obtidas por prensagem de pó moído a seco e com diferentes perfis de sinterização.

Tabela 5.18: Valores de condutividade total (σ_t) a 300 °C e 800 °C, de energia de ativação para a condutividade elétrica total delimitada pela temperatura de 400 °C.

Amostra	σ_t a 300 °C (S/cm)	σ_t a 800 °C (S/cm)	E_{at} (eV) T<400 °C	E_{at} (eV) T>400 °C
CGd-1100 °C-1000 °C/5h	$1,27 \times 10^{-5}$	0,059	0,83	0,77
CGd-1100 °C-1000 °C/10h	$1,53 \times 10^{-5}$	0,071	0,88	0,69
CGd-1100 °C-1000 °C/20h	$1,42 \times 10^{-5}$	0,057	0,88	0,62
CGd-1200 °C-1000 °C/10h	$1,12 \times 10^{-5}$	0,072	0,88	0,77
CGd-1300 °C-900 °C/10h	$1,91 \times 10^{-5}$	0,105	0,90	0,66
CGd-1300 °C-1000 °C/10h	$1,86 \times 10^{-5}$	0,094	0,86	0,70
CGd-0.2Zn-1200 °C-1000 °C/10h	$8,06 \times 10^{-6}$	0,053	0,89	0,69
CGd-0.2Zn-1300 °C-900 °C/10h	$1,39 \times 10^{-5}$	0,059	0,86	0,73
CGd-0.2Zn-1300 °C-1000 °C/10h	$1,44 \times 10^{-5}$	0,059	0,88	0,75
CGd-0.4Zn-950 °C-850 °C/12h	$7,09 \times 10^{-6}$	0,05	0,91	0,69
CGd-0.4Zn-950 °C-850 °C/24h	$6,26 \times 10^{-5}$	0,052	0,94	0,79
CGd-0.4Zn-950 °C-850 °C/48h	$5,82 \times 10^{-6}$	0,042	0,94	0,74
CGd-0.4Zn-1200 °C-1000 °C/10h	$1,07 \times 10^{-5}$	0,059	0,91	0,65
CGd-0.4Zn-1300 °C-900 °C/10h	$6,86 \times 10^{-6}$	0,047	0,94	0,69
CGd-0.4Zn-1300 °C-1000 °C/10h	$1,12 \times 10^{-5}$	0,063	0,92	0,66
CGd-1Zn-950 °C-850 °C/12h	$8,48 \times 10^{-6}$	0,056	0,93	0,70
CGd-1Zn-950 °C-850 °C/24h	$5,79 \times 10^{-6}$	0,042	0,93	0,71
CGd-1Zn-950 °C-850 °C/48h	$5,43 \times 10^{-6}$	0,043	0,94	0,72
CGd-1Zn-1200 °C-1000 °C/10h	$1,05 \times 10^{-5}$	0,062	0,90	0,71
CGd-1Zn-1300 °C-900 °C/10h	$1,20 \times 10^{-5}$	0,055	0,92	0,55
CGd-1Zn-1300 °C-1000 °C/10h	$1,11 \times 10^{-5}$	0,054	0,91	0,75
CGd-2Co-1200 °C-1000 °C/10h	$1,80 \times 10^{-5}$	0,075	0,90	0,66

Os valores de condutividade a 300 °C variam com uma ordem de grandeza de diferença, enquanto que a 800 °C os valores são da mesma ordem e correspondem aos reportados na literatura [81, 82, 94], sendo em

alguns casos superiores, como é o caso para a composição CGd sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.

Para as composições com zinco nota-se uma semelhança com os dados da literatura [80, 82]. Por exemplo, Gao e colaboradores [80] observaram que a condutividade total de céria dopada com ítria teve um decréscimo com a adição de zinco. Eles também observaram que a solubilização máxima de Zn na rede da céria é de 0,6% mol, o que também correspondeu com a maior condutividade elétrica total entre as composições com aditivo. Este resultado também foi semelhante ao observado por Li e colaboradores [82].

5.5 Comportamento eletrolítico

O comportamento eletrolítico de um material está relacionado com determinadas condições (faixa de pressão parcial de oxigênio e temperatura) para a qual o número de transporte iônico, isto é, corresponde à razão entre a condutividade iônica e a condutividade total de um material, é superior a 0,99. Assim, com o intuito de determinar o comportamento eletrolítico de algumas composições estudadas neste trabalho, medidas de condutividade eletrônica foram realizadas por duas técnicas diferentes: condutividade variando pressão parcial de oxigênio e eletrodo bloqueante.

5.5.1 Medidas de Condutividade Variando Pressão Parcial de Oxigênio

As Figuras 5.59 e 5.60 apresentam os gráficos da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio da composição CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h medida de 650 °C a 850 °C e das comparações entre CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10 medidos a 850 °C, respectivamente. Pode ser observado na Figura 5.60 que não existem diferenças significativas entre essas composições, exceto um pouco mais visíveis na região onde domina a condutividade iônica sobre a eletrônica.

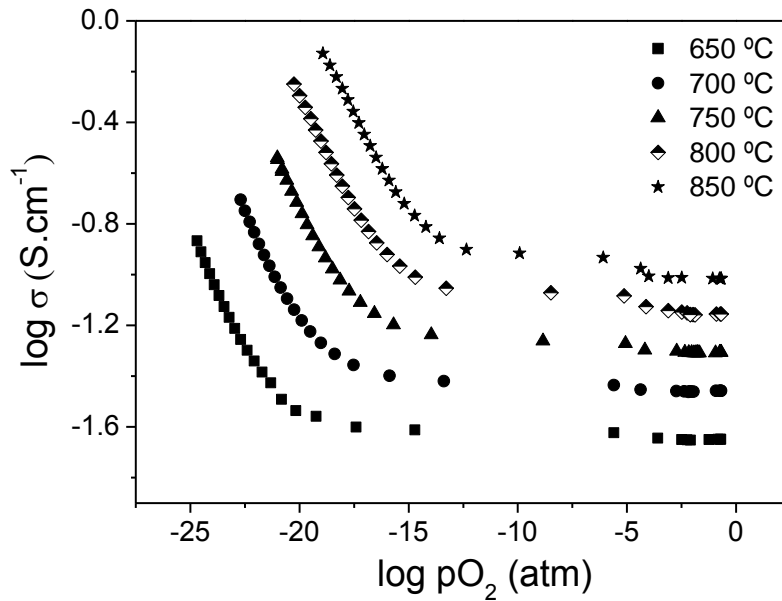


Figura 5.59: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h.

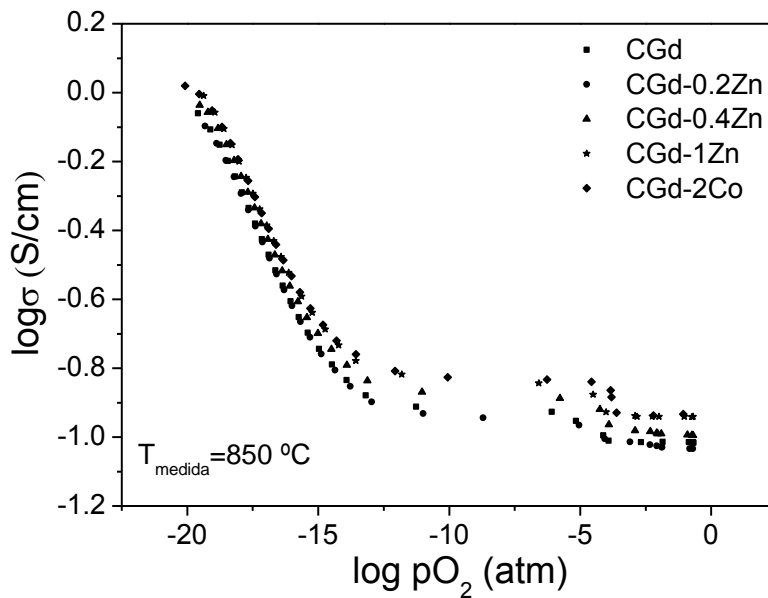


Figura 5.60: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio para CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10 medidos a 850 °C.

Para estimar os valores de contribuição da condutividade, os gráficos foram ajustados considerando a condutividade do tipo p desprezível dada à faixa de pressão parcial de oxigênio utilizada neste trabalho e considerando a seguinte dependência da condutividade total com a pressão parcial de oxigênio:

$$\sigma_t = \sigma_o + \sigma_n^o pO_2^{-1/4} \quad (5.7)$$

com σ_t e σ_o sendo as condutividades total e iônica, respectivamente, σ_n^o corresponde à contribuição da condutividade eletrônica extrapoladas a 1 atm de pressão parcial de oxigênio. Dessa forma, traçando um gráfico de σ versus $pO_2^{-1/4}$ (Figura 5.61a), tem-se uma reta cuja inclinação fornece o valor de σ_n^o e a intersecção o valor de σ_o . Para verificar se o ajuste estava coerente, a condutividade total foi calculada utilizando-se os valores de condutividade eletrônica obtidos a partir do ajuste das curvas da Figura 5.59 e a curva foi traçada juntamente com os dados experimentais, Figura 5.61b, onde pode-se ver que os ajustes foram muito satisfatórios, sendo o desvio mais sensível na faixa intermediária de pressões parciais de oxigênio, menos por demérito do ajuste do que das limitações dos sensores de oxigênio, que possuem um rigor limitado nas medições feitas nesta faixa de condições.

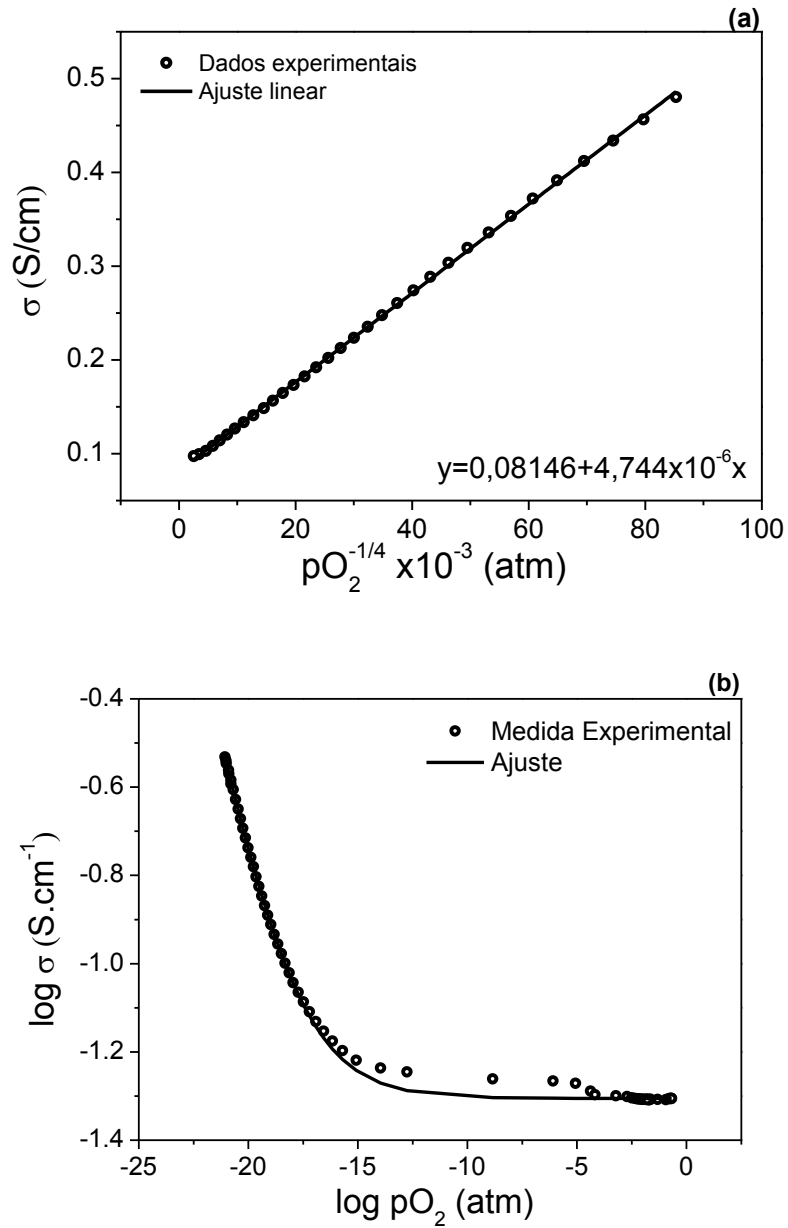


Figura 5.61: Gráfico de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio (a) e curva de ajuste dos dados experimentais (b).

As composições medidas por esta técnica de caracterização estão na Tabela 5.19. Os valores de condutividade eletrônica calculada através do ajuste das curvas de condutividade versus pO_2 estão nas Tabelas 5.20 a 5.22.

Tabela 5.19: Composições avaliadas por condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

Composição	Perfil de sinterização
CGd	1200 °C-1000 °C/10h
CGd-0.2Zn	1200 °C-1000 °C/10h
CGd-0.4Zn	950 °C-850 °C/24h
	950 °C-850 °C/48h
	1100 °C-900 °C/5h
	1200 °C-1000 °C/10h
	1300 °C-900 °C/10h
CGd-1Zn	950 °C-850 °C/12h
	950 °C-850 °C/24h
	950 °C-850 °C/48h
	1200 °C-1000 °C/10h
CGd-2Co	1200 °C-1000 °C/10h

Tabela 5.20: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

Temperatura (°C)	CGd	CGd-0.2Zn
	1200 °C-1000 °C /10h	1200 °C-1000 °C /10h
	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$7,49 \times 10^{-08}$	$5,60 \times 10^{-08}$
700	$3,38 \times 10^{-07}$	$3,04 \times 10^{-07}$
750	$1,33 \times 10^{-06}$	$1,40 \times 10^{-06}$
800	$4,59 \times 10^{-06}$	$4,61 \times 10^{-06}$
850	$1,39 \times 10^{-05}$	$1,42 \times 10^{-05}$

Tabela 5.21: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

	CGd-0.4Zn				
	950 °C- 850 °C/24h	950 °C- 850 °C/48h	1100 °C- 900 °C/5h	1200 °C- 1000 °C/10h	1300 °C- 1000 °C/10h
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$4,83 \times 10^{-08}$	$4,04 \times 10^{-08}$	$4,79 \times 10^{-08}$	$8,30 \times 10^{-08}$	$7,81 \times 10^{-08}$
700	$2,59 \times 10^{-07}$	$2,09 \times 10^{-07}$	$2,52 \times 10^{-07}$	$3,75 \times 10^{-07}$	$3,62 \times 10^{-07}$
750	$1,14 \times 10^{-06}$	$1,23 \times 10^{-06}$	$1,01 \times 10^{-06}$	$1,51 \times 10^{-06}$	$1,31 \times 10^{-06}$
800	$4,53 \times 10^{-06}$	$4,23 \times 10^{-06}$	$3,58 \times 10^{-06}$	$5,19 \times 10^{-06}$	$4,78 \times 10^{-06}$
850	-	-	$1,08 \times 10^{-05}$	$1,59 \times 10^{-05}$	$1,44 \times 10^{-5}$

Tabela 5.22: Valores de condutividade eletrônica obtidos por medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

	CGd-1Zn				CGd-2Co
	950 °C- 850 °C/12h	950 °C- 850 °C/24h	950 °C- 850 °C/48h	1200 °C- 1000 °C/10h	1200 °C- 1000 °C/10h
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$4,04 \times 10^{-08}$	$5,28 \times 10^{-08}$	$5,27 \times 10^{-08}$	$8,63 \times 10^{-08}$	$7,30 \times 10^{-08}$
700	$1,90 \times 10^{-07}$	$2,52 \times 10^{-07}$	$2,67 \times 10^{-07}$	$4,03 \times 10^{-07}$	$3,35 \times 10^{-07}$
750	$7,39 \times 10^{-07}$	$1,04 \times 10^{-06}$	$1,05 \times 10^{-06}$	$1,56 \times 10^{-06}$	$1,28 \times 10^{-06}$
800	$2,67 \times 10^{-06}$	$3,57 \times 10^{-06}$	$3,67 \times 10^{-06}$	$5,38 \times 10^{-06}$	$5,70 \times 10^{-06}$
850	-	-	-	$1,68 \times 10^{-05}$	$1,68 \times 10^{-05}$

Os valores de condutividade eletrônica novamente mostram que não existem diferenças significativas entre as composições aqui estudadas. Em conjunto com as análises de XPS, que indicou um aumento na redução de Ce^{4+}

para Ce^{3+} com a presença de aditivos e com o aumento da temperatura de sinterização, as amostras que apresentaram maior condutividade eletrônica foram com aditivos Co e Zn e com maiores temperaturas de pico e/ou patamar de sinterização.

5.5.2 Medidas de eletrodo bloqueante.

As composições medidas por esta técnica de caracterização estão na Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Composições avaliadas pela técnica de eletrodo bloqueante.

Composição	Perfil de sinterização
CGd	1200 °C-1000 °C/10h
	1300 °C-900 °C/10h
	1300 °C-1000 °C/10h
CGd-0.2Zn	1200 °C-1000 °C/10h
	1300 °C-900 °C/10h
	1300 °C-1000 °C/10h
CGd-0.4Zn	1200 °C-1000 °C/10h
	1300 °C-900 °C/10h
	1300 °C-1000 °C/10h
CGd-1Zn	1200 °C-1000 °C/10h
	1300 °C-900 °C/10h
	1300 °C-1000 °C/10h
CGd-2Co	1200 °C-1000 °C/10h

A Figura 5.62 apresenta uma curva típica de corrente (I) em função da tensão (V) obtida a partir da medida de eletrodo bloqueante. Essa curva foi obtida para a composição CGd sinterizada a 1300 °C-1000 °C/h e medida na faixa de temperatura de 650 a 800 °C.

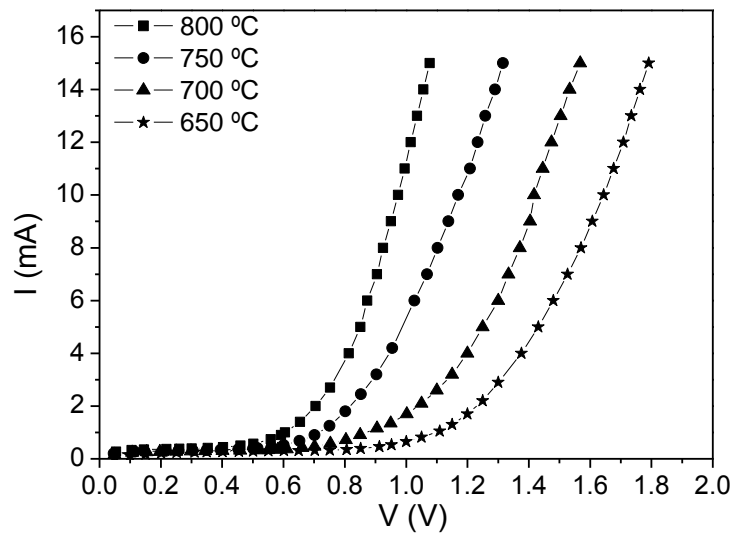


Figura 5.62: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas.

A Tabela 5.24 apresenta valores de condutividade eletrônica obtida pela técnica de eletrodo bloqueante comparada com os valores obtidos por condutividade em função de pO_2 .

Tabela 5.24: Condutividade eletrônica medida pela técnica de eletrodo bloqueante (EB) comparada com a medida por condutividade em função de pO_2 .

	CGd-0.4Zn 1300 °C-1000 °C/10h		CGd-2Co 1200 °C-1000 °C/10h	
	pO_2	EB	pO_2	EB
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$7,81 \times 10^{-08}$	$4,03 \times 10^{-08}$	$7,30 \times 10^{-08}$	$2,44 \times 10^{-08}$
700	$3,62 \times 10^{-07}$	$3,88 \times 10^{-07}$	$3,35 \times 10^{-07}$	$3,36 \times 10^{-07}$
750	$1,31 \times 10^{-06}$	$1,74 \times 10^{-06}$	$1,28 \times 10^{-06}$	$1,32 \times 10^{-06}$
800	$4,78 \times 10^{-06}$	$5,06 \times 10^{-06}$	$5,70 \times 10^{-06}$	$7,56 \times 10^{-06}$

Em geral, os valores obtidos por ambas as técnicas estão dentro da mesma ordem de grandeza, embora se verifiquem algumas diferenças que podem atingir uma expressão significativa. Esta observação será oportunamente comentada.

A maioria das amostras medidas por esta técnica apresentou uma curva semelhante à Figura 5.62. Porém, algumas composições, como por exemplo, CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h, apresentaram uma curva semelhante à Figura 5.63. Analisando as duas curvas com os picos de sinterização diferentes e comparando-os percebe-se que para o pico em 1200 °C a curva possui um região inicial com uma corrente baixa constante subindo em seguida para uma região de plateau e voltando a subir novamente.

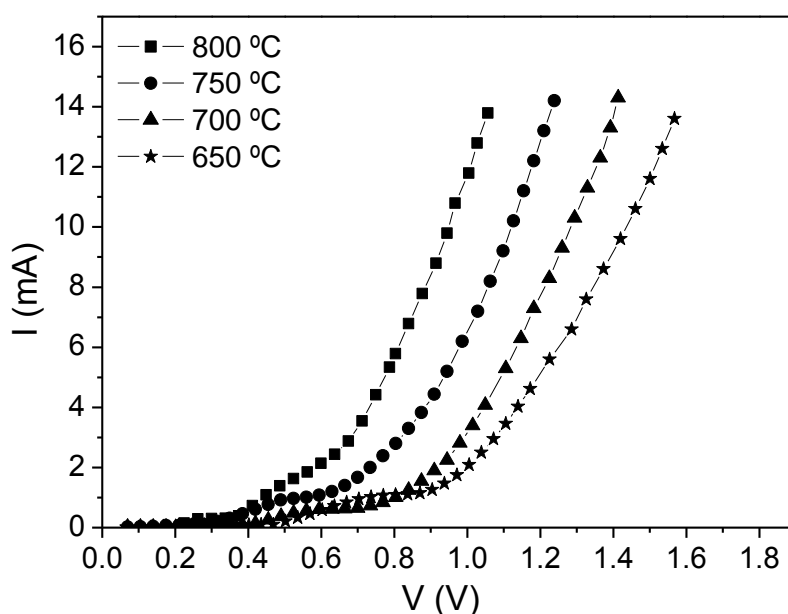


Figura 5.63: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas.

Primeiramente, pensou-se que este tipo de curva pudesse estar relacionado com problemas de selo e porosidade, uma vez que neste caso, a corrente inicial seria iônica devido ao fornecimento de oxigênio através de

poros presentes na amostra ou defeitos no selo. Entretanto, esta não foi à única composição a apresentar este tipo de curva. Todas as composições sinterizadas com este perfil de sinterização (1200 °C-1000 °C/10h), exceto Co, tiveram curvas semelhantes. E ainda mais, a faixa de densificação destas composições acima de 95% (exceto CGd), aparentemente não justificava o fornecimento de O₂ através de poros da amostra. Como exemplo, a Figura 5.64 apresenta a curva IxV para CGd-1Zn que tem 96,6% de densificação.

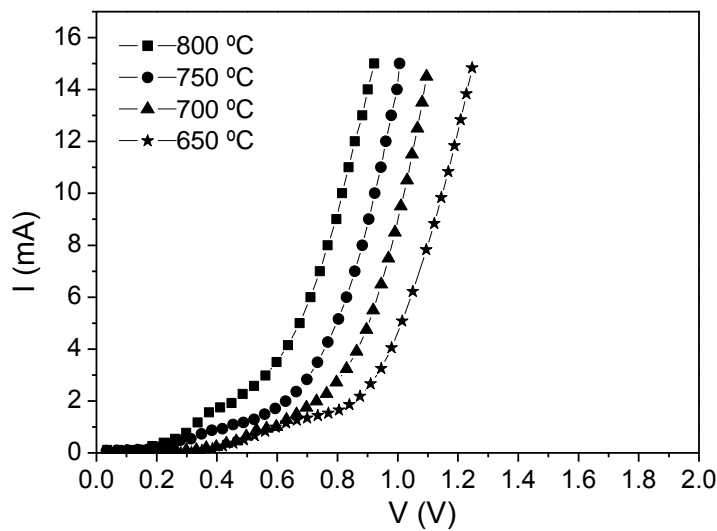


Figura 5.64: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h medidas em várias temperaturas.

Outra hipótese seria a presença de condutividade por *hopping*, como já sugerido por Marques [38].

Tendo em vista que existem duas possibilidades para explicar este tipo de curva, uma solução foi analisar os resultados considerando as duas hipóteses e através dos resultados obtidos compará-los com os dados de condutividade em função de pO₂:

1. Problemas de Porosidade e Selos

No caso particular de porosidade ou falhas de selo, foi necessário corrigir os valores de I e V devido à presença de uma corrente iônica. Neste caso, na

parte inicial da curva, a corrente medida foi considerada como sendo iônica e o processo que governa o fornecimento de oxigênio é a difusão através de poros presente na pastilha.

A lei que rege a difusão é lei de Fick e a força motriz para as espécies se difundirem através de um meio é o gradiente de concentração:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.8)$$

onde J_x é o fluxo de difusão da espécie (átomos/íons por unidade de área e por unidade de tempo), na direção de x , que é proporcional ao gradiente de concentração $(\partial C/\partial x)$ e D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que o sentido da difusão é oposto ao gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa.

Admitindo que o processo de difusão ocorra através da pastilha, a distância de difusão será L (espessura da pastilha) e o gradiente máximo de pressão de oxigênio será $(pO_2^I - pO_2^{II})/L$, com $pO_2^I = 0.21 \text{ atm}$, que é a pressão parcial de oxigênio na atmosfera e que está em contato com o eletrodo reversível, e $pO_2^{II} = 0$, que é a concentração de oxigênio “nula” no eletrodo polarizante. Isto dará origem a uma corrente iônica limite (I_{lim}) que terá a forma $I_{lim} = k pO_2^I$. Em geral, a corrente iônica (I_i) será $I_i = k(pO_2^I - pO_2^{II})$. O termo k inclui o coeficiente de difusão e a conversão de fluxo molar em corrente iônica.

Os gradientes de pressão de oxigênio correspondem a polarizações ou sobretensões chamadas mássica, de concentração ou de difusão. A lei geral é a Lei de Nernst, equação (2.28), que também pode ser expressa em função da corrente [108]:

$$\eta_c = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{I_{lim}}{I_{lim} - I_o} \right) \quad (5.9)$$

Para baixas tensões, o fornecimento de oxigênio por difusão nos poros e que chega ao eletrodo negativo parcialmente bloqueante é suficientemente grande para estabelecer uma corrente ôhmica de íons oxigênio no eletrólito. Assim, a tensão total aplicada (V) à pastilha deve ser suficiente para assegurar

o transporte iônico, neste caso $I_{lim}R_o$ (Lei de Ohm), mais a sobretensão de difusão η_c :

$$V = I_{lim}R_o + \eta_c \quad (5.10)$$

A equação (5.10) é válida até atingir a corrente iônica limite. Nesta condição, a corrente medida é devida apenas a corrente iônica, pois quase não há condutividade eletrônica. Para um valor V acima da corrente limite o termo I_oR_o permanece constante e V aplicado é consumido no transporte iônico e o restante no transporte eletrônico. Assim para a região no gráfico acima de I_{lim} , a tensão será dada por:

$$\eta_c = V - I_oR_o \quad (5.11)$$

Neste caso, a corrente total será a corrente iônica mais a corrente eletrônica. Dessa forma, I e V poderão ser corrigidos separando o gráfico em duas regiões delimitadas pela corrente limite. A I_{lim} é a região do gráfico onde tem o plateau. A Figura 5.65 apresenta o gráfico de $I \times V$ corrigido para a existência de uma corrente iônica limite por difusão.

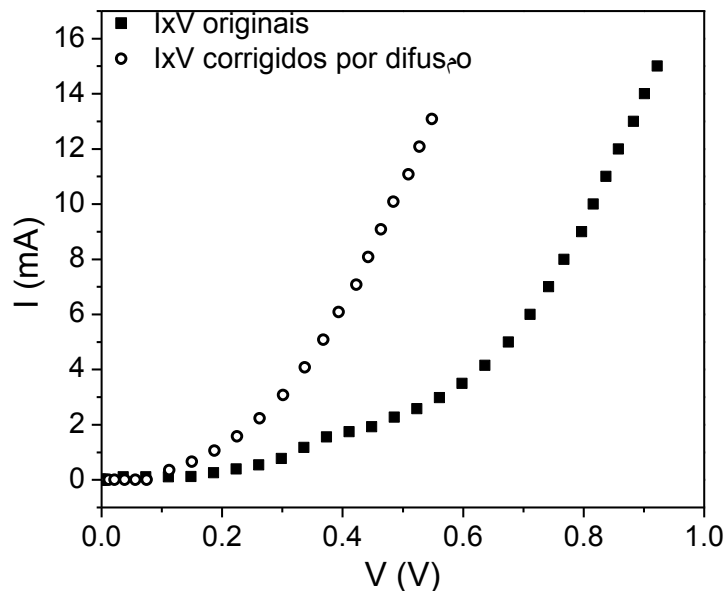


Figura 5.65: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h com valores de I e V corrigidos.

Após fazer a correção de $I \times V$, o ajuste da curva não poderá ser feito utilizando a equação (2.36). A equação (2.36) pode ser corrigida levando em conta a tensão e a corrente limite, e a equação (5.12) será usada neste caso [109]:

$$I = I_{\text{lim}} + \left(\frac{ART}{FL} \right) \left[\sigma_p^* \left(\exp\left(\frac{V - V_{\text{lim}}}{kT} \right) - 1 \right) + \sigma_n^* \left(1 - \exp\left(\frac{V - V_{\text{lim}}}{kT} \right) \right) \right] \quad (5.12)$$

onde A é área do eletrodo e L a espessura da pastilha.

Além do mais, podemos calcular os valores de condutividade iônica admitindo o modelo de difusão e comparar com os dados obtidos por espectroscopia de impedância. Seria mais uma forma de verificar os dados obtidos por esta técnica.

As Tabelas 5.25 e 5.26 apresentam os valores de condutividade iônica calculados através da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigidas por difusão, comparadas com os valores obtidos por espectroscopia de impedância.

Tabela 5.25: Condutividade iônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante (EB) para as composições corrigidas por difusão comparada com a medida por espectroscopia de impedância.

	CGd 1200 °C-1000 °C/10h		CGd-0.2Zn 1200 °C-1000 °C/10h	
	EB-difusão	Espectroscopia de Impedância	EB-difusão	Espectroscopia de Impedância
Temperatura (°C)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)
650	$1,86 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-2}$
700	$8,94 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-2}$	$7,97 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-2}$
750	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-3}$	$3,68 \times 10^{-2}$
800	$3,61 \times 10^{-3}$	$7,19 \times 10^{-2}$	$2,55 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-2}$

Tabela 5.26: Condutividade iônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante (EB) para as composições corrigidas por difusão comparada com a medida por espectroscopia de impedância.

	CGd-0.4Zn 1200 °C-1000 °C/10h		CGd-1Zn 1200 °C-1000 °C/10h	
	EB-difusão	Espectroscopia de Impedância	EB-difusão	Espectroscopia de Impedância
Temperatura (°C)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)	σ_i (S/cm)
650	$9,48 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-2}$
700	$8,59 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-2}$	$9,98 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-2}$
750	$2,28 \times 10^{-3}$	$4,18 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-2}$
800	$7,74 \times 10^{-3}$	$5,87 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-3}$	$6,23 \times 10^{-2}$

Analisando os valores de condutividade iônica obtidos por eletrodo bloqueante para as composições corrigidas por difusão, tem-se uma diferença de quase duas ordens de grandeza com relação aos valores calculados por espectroscopia de impedância. Essa discrepância nos valores é um indicativo de que a correção por difusão pode ter subestimado a condutividade iônica. Essa questão será abordada mais a frente.

2. Condutividade por hopping.

Conforme descrito anteriormente, outra possibilidade estaria relacionada com a condutividade por *hopping* devido à redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Neste caso, o plateau da curva corresponderia ao pico máximo da condutividade por *hopping*, aproximadamente correspondente à condição onde $[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}]$. Esta condição corresponde ao máximo da concentração de defeitos eletrônicos localizados no Ce, conjugado com a probabilidade máxima de um cério trivalente possuir um cério tetravalente como vizinho próximo na rede, para onde possa migrar um pequeno *polaron*. A justificativa para este comentário será detalhada em seguida.

Voltando às equações de formação de defeitos e constantes de equilíbrio das reações para a produção de vacâncias de oxigênio e redução de cério, temos:



$$K_1 = pO_2^{1/2}[V_o^{\cdot\cdot}]n^2 \quad (5.15)$$

onde a formação de vacâncias de oxigênio intrínsecas é compensada pela formação de defeitos eletrônicos que irão estar localizados nos íons de cério (pequenos *polarons*). A conservação de massa de Ce em todos os estados de oxidação e a constante de equilíbrio da reação são dados por:

$$[Ce_t] = [Ce'_{Ce}] + [Ce_{Ce}] \quad (5.16)$$

$$K_2 = \frac{[Ce_{Ce}]n}{[Ce'_{Ce}]} \quad (5.17)$$

onde $[Ce_t]$ corresponde à concentração total de posições de cério na subrede catiônica. Além da formação de vacâncias de oxigênio por redução, também temos as formadas pela dopagem com Gd. Assim, a condição simplificada de eletroneutralidade para este caso é:

$$n + [Ce'_{Ce}] + [Gd'_{Ce}] = 2[V_o^{\cdot\cdot}] \quad (5.18)$$

A equação (5.18) é uma versão simplificada da equação (2.27), uma vez que a concentração de oxigênio intersticial é muito menor do que a concentração de dopantes trivalentes, e da mesma forma, a concentração de buracos eletrônicos é menor do que a de vacâncias de oxigênio. Além do mais, as concentrações desses defeitos são pequenas para as condições de trabalho utilizadas aqui.

Se traçarmos uma curva (escala logarítmica) do produto $[Ce_{Ce}][Ce'_{Ce}]$ em função da pressão parcial de oxigênio, esta apresentará um máximo correspondente a concentrações iguais de Ce_{Ce} e Ce'_{Ce} . Concentrações elevadas de íons de cério com diferentes estados de oxidação favorecem a condução via *hopping* eletrônico.

Ao assumir uma contribuição do tipo *hopping* de pequeno *polaron* adicional (σ_h), a condutividade eletrônica (σ_e) torna-se:

$$\sigma_e = \sigma_n^o pO_2^{-1/4} + \sigma_p^o pO_2^{1/4} + \sigma_h \quad (5.19)$$

A condutividade devido ao *hopping* será proporcional ao produto $[Ce'_{Ce}][Ce_{Ce}]$, onde $[Ce'_{Ce}]$ representa a concentração de pequenos *polarons*, enquanto que $[Ce_{Ce}]$ determina a probabilidade de um sítio vizinho na subrede do cátion estar disponível para receber um pequeno *polaron* durante o transporte de carga. A soma destas duas concentrações de íons de cério é igual à concentração total de cério na rede M_M , incluindo o dopante Gd'_{Ce} , onde $[M_M] = [Ce_t] + [Gd'_{Ce}]$. Assim, a condutividade por *hopping* (σ_h) será:

$$\sigma_h = \mu_h e \frac{[Ce_{Ce}] \cdot [Ce'_{Ce}]}{[M_M]} \quad (5.20)$$

onde e é a carga do elétron e μ_h é a mobilidade do pequeno *polaron*, que segue a dependência da temperatura de mobilidades de defeitos iônicos. Em alguns casos, o termo de mobilidade inclui a fração molar de íons de cério tetravalente ($[Ce_t]/[M_M]$).

A equação (5.20) tem uma dependência com a temperatura e pressão parcial de oxigênio que é dada pela concentração de defeitos e suas respectivas constantes de equilíbrio [38]:

$$\sigma_h = \frac{K_\alpha pO_2^{-1/4}}{(K_\beta pO_2^{-1/4} + 1)^2} \quad (5.21)$$

onde K_α e K_β dependem da temperatura e concentração de dopante. Neste caso:

$$K_\alpha = \mu_h e \left(\frac{2K_1}{[Gd'_{Ce}]} \right)^{1/2} \frac{[Ce_t]^2 \cdot K_2}{[M_M]} \quad (5.22)$$

$$K_\beta = K_2 \left(\frac{2K_1}{[Gd'_{Ce}]} \right)^{1/2} \quad (5.23)$$

onde K_1 e K_2 são constantes de equilíbrio das reações (5.13) e (5.16), respectivamente.

Assim, combinando as equações (5.19) e (5.21) teremos:

$$\sigma_e = \sigma_n^o pO_2^{-1/4} + \sigma_p^o pO_2^{1/4} + \frac{K_\alpha pO_2^{-1/4}}{\left(K_\beta pO_2^{-1/4} + 1\right)_h} \quad (5.24)$$

que exibe a dependência da condutividade eletrônica com a pressão parcial de oxigênio. Substituindo a equação (5.24) na equação (2.34) e integrando, temos [38]:

$$J_e = \left(\frac{RT}{FL}\right) \left[\sigma_n^* \left(e^{VF/RT} - 1 \right) + \sigma_p^* \left(1 - e^{-VF/RT} \right) + K_\alpha \left(\frac{1}{K_\beta + pO_{ref}^{1/4} e^{-VF/RT}} - \frac{1}{K_\beta + pO_{ref}^{1/4}} \right) \right] \quad (5.25)$$

onde $pO_{ref}^{1/4}$ é a pressão parcial de oxigênio no eletrodo de referência.

Dessa forma, a curva de corrente em função da tensão tem uma primeira contribuição devido ao *hopping* e um segundo devido à condutividade eletrônica do tipo n, somando-se essas duas contribuições. Se tratarmos somente a contribuição pelo mecanismo *hopping* nota-se que se trata de uma função com um limite bem definido (máximo quando V tende para infinito) e com um ponto de inflexão (zero da segunda derivada), e ambos são função de termos conhecidos e dois desconhecidos, que podem assim ser determinados através dessas considerações. Com base nestas relações e utilizando os dados obtidos podemos encontrar os parâmetros de ajuste da curva. No essencial a curva total de corrente é a soma de todas as contribuições (Figura 5.66), mas neste caso não se modifica a curva de potencial, uma vez que a condutividade é apenas eletrônica.

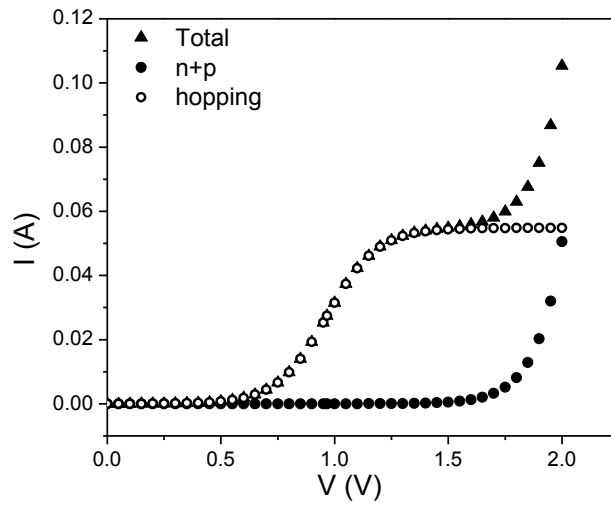


Figura 5.66: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada considerando as duas contribuições de condutividade por *hopping* e n+p.

A Figura 5.67 apresenta a curva de $I \times V$ corrigida por *hopping* e difusão, comparando as duas hipóteses e verificando que corrigindo por difusão, temos uma estimativa de correntes eletrônicas maiores, enquanto que por *hopping*, temos um pequena diminuição.

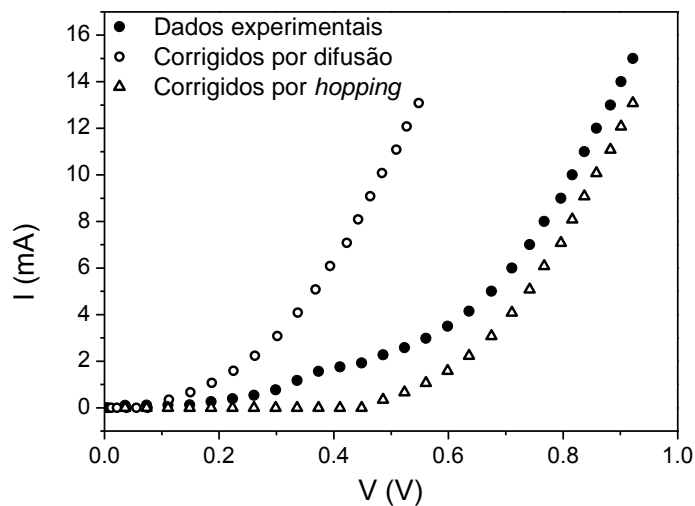


Figura 5.67: Gráfico de corrente em função da tensão aplicada para CGd-1Zn sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h com valores de I e V corrigidos.

As Tabelas 5.27 a 5.30 apresentam os valores de condutividade eletrônica considerando as duas hipóteses, difusão e *hopping*, comparados com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 .

Tabela 5.27: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 .

CGd - 1200 °C-1000 °C/10h			
	pO_2	EB-difusão	EB- <i>hopping</i>
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$7,49 \times 10^{-8}$	$8,68 \times 10^{-7}$	$2,62 \times 10^{-8}$
700	$3,38 \times 10^{-7}$	$5,28 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-7}$
750	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-6}$
800	$4,59 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-6}$

Tabela 5.28: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 .

CGd - 0.2Zn-1200 °C-1000 °C/10h			
	pO_2	EB-difusão	EB- <i>hopping</i>
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$5,60 \times 10^{-08}$	$6,08 \times 10^{-07}$	$1,23 \times 10^{-08}$
700	$3,04 \times 10^{-07}$	$3,85 \times 10^{-06}$	$1,11 \times 10^{-07}$
750	$1,40 \times 10^{-06}$	$3,67 \times 10^{-05}$	$1,17 \times 10^{-06}$
800	$4,61 \times 10^{-06}$	$2,27 \times 10^{-04}$	$3,25 \times 10^{-06}$

Tabela 5.29: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 .

CGd - 0.4Zn- 1200 °C-1000 °C/10h			
	pO_2	EB-difusão	EB- <i>hopping</i>
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$8,30 \times 10^{-08}$	$7,97 \times 10^{-07}$	$1,89 \times 10^{-08}$
700	$3,75 \times 10^{-07}$	$6,67 \times 10^{-06}$	$1,77 \times 10^{-07}$
750	$1,51 \times 10^{-06}$	$3,66 \times 10^{-05}$	$1,31 \times 10^{-06}$
800	$5,19 \times 10^{-06}$	$2,11 \times 10^{-04}$	$4,41 \times 10^{-06}$

Tabela 5.30: Condutividade eletrônica calculada a partir da técnica de eletrodo bloqueante para as composições corrigida por difusão (EB-difusão) e por *hopping* (EB-*hopping*) comparada com os valores medidos por condutividade em função de pO_2 .

CGd-1Zn - 1200 °C-1000 °C/10h			
	pO_2	EB-difusão	EB- <i>hopping</i>
Temperatura (°C)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)	σ_n^o (S/cm)
650	$8,63 \times 10^{-08}$	$2,72 \times 10^{-07}$	$6,02 \times 10^{-08}$
700	$4,03 \times 10^{-07}$	$5,06 \times 10^{-06}$	$4,84 \times 10^{-07}$
750	$1,56 \times 10^{-06}$	$2,46 \times 10^{-05}$	$1,44 \times 10^{-06}$
800	$5,38 \times 10^{-06}$	$1,78 \times 10^{-04}$	$3,21 \times 10^{-06}$

Como consequência da discussão anterior sobre a dependência da condutividade de pequeno *polaron* ou considerando a presença de corrente iônica e comparando os dados obtidos por essas duas correções, verifica-se

que os valores que mais se assemelham aos obtidos por pO_2 são os por *hopping*. Além do mais, os valores de condutividade iônica das composições corrigidas por difusão foram subestimados quando comparados com os obtidos por espectroscopia de impedância ao ar, o que corresponde aos valores superestimados de condutividade eletrônica. Numa análise comparativa simples de resultados obtidos com os diferentes tipos de técnicas, o modelo envolvendo *hopping* parece ser o mais consistente, mas nos comentários a seguir ficará evidente que ainda subsistem vários problemas a serem esclarecidos.

Novamente, é importante referir que nestes tipos de medidas, é normal que haja pequenas diferenças nas estimativas obtidas para a condutividade eletrônica com base nas duas técnicas experimentais utilizadas, já que assumem modelos diferentes com as limitações que passamos a analisar.

Nas medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, as limitações estão no fato de que a condutividade iônica não é constante, já que com a redução parcial da solução sólida se formam mais vacâncias de oxigênio. Infelizmente, não existem modelos para determinar se o aumento de vacâncias de oxigênio origina um aumento ou uma diminuição de condutividade iônica, uma vez que o modelo utilizado aqui assume que as equações de defeito e constantes de equilíbrio permanecem constantes ao longo de toda faixa de pressão parcial de oxigênio. Além do mais, na maioria dos condutores iônicos de oxigênio, acima de certos níveis de concentração de vacâncias, os processos de associação e ordenamento de defeitos tornam-se muito importantes e a mobilidade decresce. Isto implica uma diminuição da condutividade iônica apesar do aumento da concentração de defeitos. A verificar-se esta hipótese, as estimativas de condutividade eletrônica por esta técnica estão subestimadas.

Estas questões aqui levantadas seriam esclarecidas com mais ensaios e técnicas adicionais, como por exemplo, a eficiência faradaica, onde uma corrente dc imposta originaria um fluxo gasoso de oxigênio, de forma semelhante ao de uma bomba eletroquímica. Este fluxo gasoso poderia ser analisado por uma técnica analítica complementar para que se possa obter a

estimativa de corrente iônica de acordo com o previsto pela lei de Faraday (1 mol de O_2 liberado na atmosfera resulta em 4F Coulomb em carga iônica transportada através da célula) [38]. Sabendo-se qual a corrente total (I_t), a iônica real (I_o) e a tensão dc total (V) aplicada à célula, pela lei de Ohm seria possível estimar a resistência iônica da célula (R_o) e a condutividade iônica ($R_t = V/I_t$, $I_t = I_o + I_e$ e $1/R_t = 1/R_o + 1/R_e$). Entretanto, o problema é um pouco mais complexo, uma vez que em medidas de dc teremos sempre que considerar a polarização nos eletrodos, o que justificaria uma solução experimental envolvendo quatro eletrodos.

No caso das medidas envolvendo eletrodo bloqueante, na ausência de problemas com porosidade ou falhas de selos, o que estamos realmente medindo é apenas condutividade eletrônica, o que supostamente facilitaria a análise em discussão. Contudo, o modelo de comportamento usado para testar a hipótese de *hopping* aplica-se de forma bastante rigorosa somente a soluções sólidas em que o dopante de valência mista é uma espécie minoritária (por exemplo, Ce ou Ti em zircônia) [38, 110]. Nessas condições, a fase dominante é o óxido da rede hospedeira, supostamente estável numa ampla faixa de domínio de pressões parciais de oxigênio. A condutividade por *hopping* soma-se às contribuições n e p típicas da rede hospedeira.

No nosso caso em estudo, a rede hospedeira é o óxido de cério que irá evoluir de CeO_2 para a fase Ce_2O_3 com redução extrema. Não podemos assim assumir a existência clara de uma fase estável onde se verifica um efeito localizado (condução por *hopping*) numa faixa definida de pressões parciais de oxigênio. Aliás, a literatura sobre os óxidos de cério fala numa sequência complexa de fases entre as composições extremas antes mencionadas, o que torna impossível um exercício rigoroso baseado numa única fase dominante.

É também de algum modo intrigante constatar que o plateau encontrado nas curvas em análise apareça para valores de potencial aplicado relativamente modestos em relação ao que seria de prever para uma redução substancial do CeO_2 . É ainda intrigante constatar que o referido plateau revele uma quase ausência de ativação térmica, contrariamente ao que seria de prever num mecanismo de *hopping*, já que a mobilidade dos pequenos

polarons é ativada termicamente. Esta ausência de sinais de ativação térmica seria mais compatível com um mecanismo controlado por difusão de oxigênio em fase gasosa (através dos poros nas amostras), já que neste caso o coeficiente de difusão dos gases exibe uma modesta dependência da temperatura.

E finalmente, ainda está pouco claro o motivo pelo qual em soluções sólidas com base em céria, em alguns casos se observa o referido plateau e em outros não. Não há também nenhuma correlação com o dopante ou perfil de sinterização. O mecanismo de pequenos *polarons* e hopping, por ser dominante no óxido de cério, como se assume normalmente na literatura, deveria mostrar-se de forma idêntica em todos os materiais estudados.

Dessa forma, admite-se certa dificuldade real em explicar de forma coerente o aparecimento do plateau em algumas curvas de medições efetuadas com a técnica do eletrodo bloqueante. Apesar de todas estas dúvidas, ainda é válido a utilidade dos resultados obtidos com o tipo de ajuste adotado, uma vez que a estimativa de condutividade tipo n é fortemente influenciada pelos valores de elevadas correntes e tensões, em que se aproximam os resultados originais e após correção (ver Figura 5.67). Neste caso, o que foi identificado como condutividade tipo n (associada a defeitos eletrônicos deslocalizados em conjunto de um mecanismo de *hopping*) deve naturalmente continuar a ser identificado como condutividade tipo n, agora associada à formação de um pequeno *polaron* por localização de um elétron num íon de cério tetravalente.

A somar às limitações específicas já mencionadas para as duas técnicas, pode-se salientar que nenhum dos modelos assume papel relevante para os contornos de grão. Sendo em geral possível introduzir a condutividade de contorno de grão em qualquer dos modelos expostos, não é clara qual a dependência dessa condutividade em relação a dopantes e pressão parcial de oxigênio. A possibilidade de integrar as equações antes apresentadas exigiria uma dependência conhecida da pressão parcial de oxigênio. Na sua ausência, o estudo deveria incidir sobre valores discretos de pressão de oxigênio, a analisar caso a caso. Em favor da solução simplificada agora adotada fica a

faixa de temperaturas explorada (moderadamente elevada), onde se espera que o comportamento do material seja dominado pelo grão. Ainda assim, a eventual presença preferencial de Zn ou Co no contorno de grão poderia influenciar este cenário favorecendo a existência de percursos paralelos de condutividade eletrônica ao longo do contorno de grão.

Apesar de toda essa longa discussão sobre as limitações das técnicas aqui utilizadas e modelos de análise assumidos, a conclusão que se sobressai dentre todos os comentários é que as pequenas quantidades de aditivos de sinterização usados não parecem exercer influência muito significativa no comportamento da céria dopada com Gd. Nesta medida, revelam-se como soluções eficazes em termos de processamento e de preservação do comportamento eletrolítico da céria dopada.

Vale ainda ressaltar que o esclarecimento de todas as situações deixadas em aberto exigiria um volume de trabalho pelo menos idêntico ao agora relatado, incompatível com o tempo disponível e a necessidade de abordar muitos outros temas. Sacrificou-se assim alguma profundidade em favor de uma análise mais abrangente.

5.5.3 Número de transporte iônico

O comportamento eletrolítico de um material corresponde ao conjunto de condições em que o número de transporte iônico é aproximadamente 1. Recorda-se que, por definição, o número de transporte iônico corresponde à razão entre a condutividade iônica e a condutividade total de um material.

Na literatura encontra-se com alguma frequência uma mistura entre dois conceitos distintos: número de transporte iônico e número médio de transporte iônico. O primeiro é um valor bem definido para uma condição única de temperatura e pressão parcial de oxigênio. O segundo é um valor médio para uma temperatura e uma faixa de pressões parciais de oxigênio, útil na análise de casos particulares de aplicações concretas onde se conhece o conjunto de condições de operação. Na análise que se segue do comportamento dos materiais aqui estudados optou-se por usar o primeiro conceito.

Pelo que se disse anteriormente, conhecidas as componentes da

condutividade total de um material, o número de transporte iônico pode ser facilmente calculado. Aqui se optou por uma solução simplificada do valor exato, utilizando a equação (5.26). Para as condições de trabalho utilizadas, a condutividade do tipo p (e a eventual condutividade por *hopping*) foi desprezada face aos valores de condutividade iônica e de tipo n que prevalecem de forma clara no conjunto estudado de pressões de oxigênio.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_n^o p O_2^{-1/4}} \quad (5.26)$$

Os valores para o número de transporte iônico foram estimados através do estudo de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, uma vez que este forneceu valores de σ_i e σ_n^o . Para o caso da técnica de eletrodo bloqueante, os valores de σ_i foram obtidos a partir de dados de condutividade obtidos por espectroscopia de impedância ao ar.

As Figuras 5.68 e 5.69 apresentam valores de número de transporte iônico em função da pressão parcial de oxigênio.

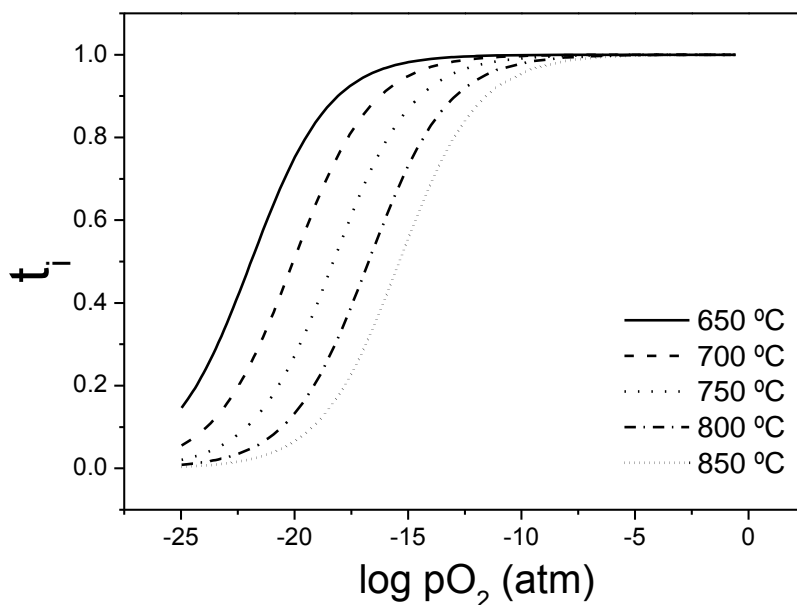


Figura 5.68: Número de transporte iônico para a composição CGd sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos através de σ versus pO_2 e medidos em várias temperaturas.

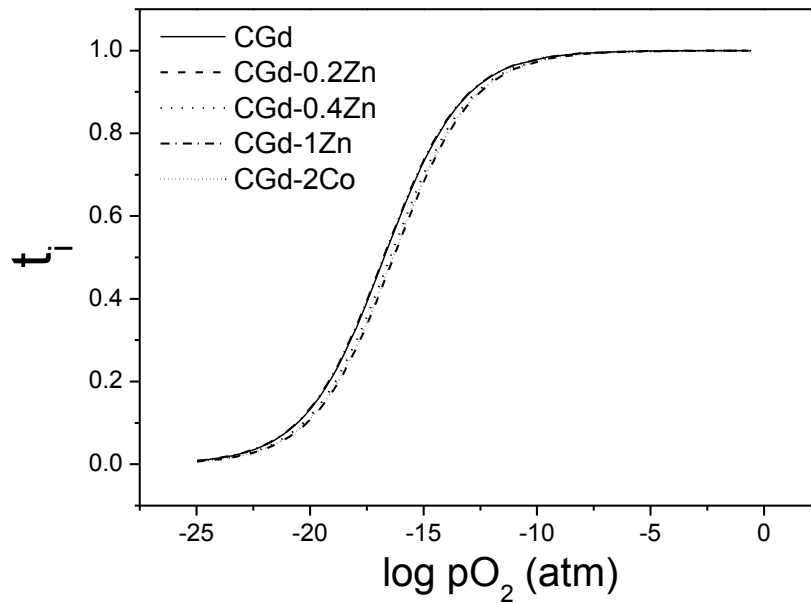


Figura 5.69: Número de transporte iônico para as composições CGd, CGd-0.2Zn, CGd-0.4Zn, CGd-1Zn e CGd-2Co sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidos através de σ versus pO_2 e medido a 800 °C.

A comparação entre as curvas de diferentes composições apresentadas na Figura 5.69 mostra que não existem diferenças significativas no número de transporte iônico com a adição de dopantes.

A Figura 5.70 compara estimativas para o número de transporte iônico obtidos através de σ versus pO_2 e eletrodo bloqueante em conjunto com a espectroscopia de impedância medido a 800 °C para CGd-2Co, sem necessidade de correção de I e V (a) e CGd corrigido por *hopping* (b). Nota-se que não existem diferenças significativas entre as duas técnicas, com um somente pequeno aumento nos valores corrigidos por *hopping* para eletrodo bloqueante para CGd.

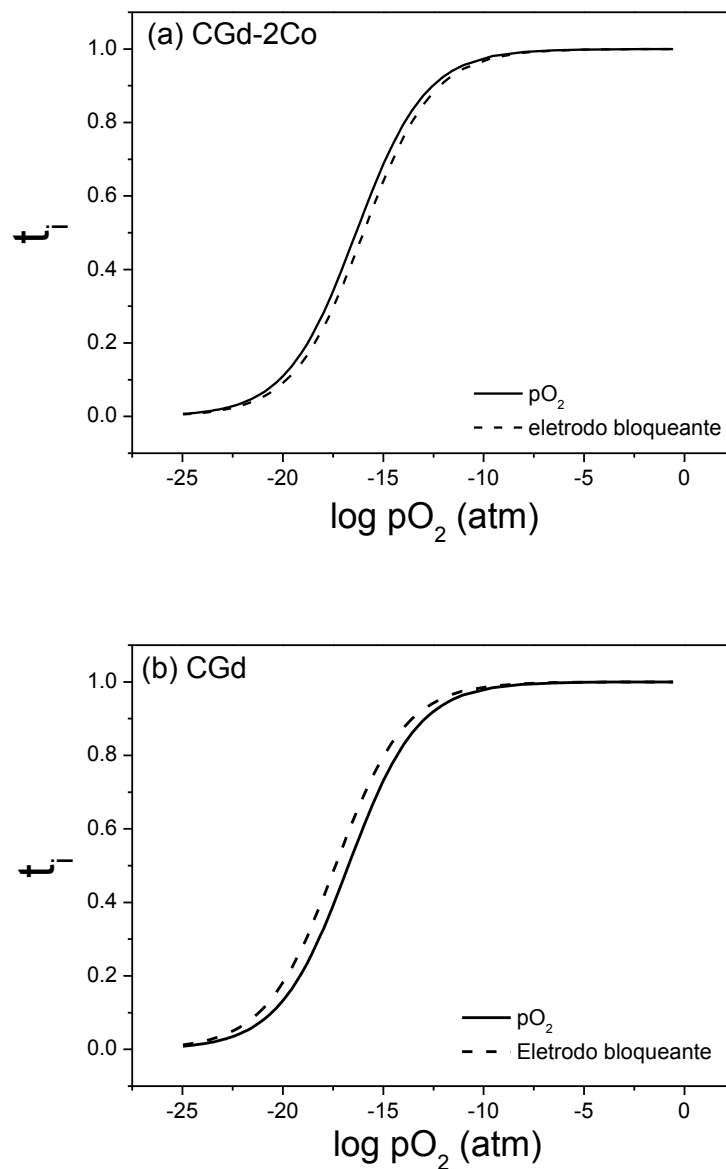


Figura 5.70: Número de transporte iônico para as composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h comparando dados obtidos através de σ versus pO_2 e eletrodo bloqueante/espectroscopia de impedância medido a 800 °C para (a) CGd-2Co, sem necessidade de correção de I e V; e (b) CGd corrigido por *hopping*.

Na Figura 5.71 são comparados valores para o número de transporte iônico da composição CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização e conseqüentemente, diferentes tamanhos de grão. A amostra sinterizada a

950 °C-850 °C/24h possui tamanho de grão 91 ± 8 nm, enquanto que a amostra sinterizada a 1200 °C-1000 °C/10h tem 241 ± 21 nm. Pode-se notar que não há diferenças significativas para amostras com grãos menores que 100 nm e maiores que 200 nm.

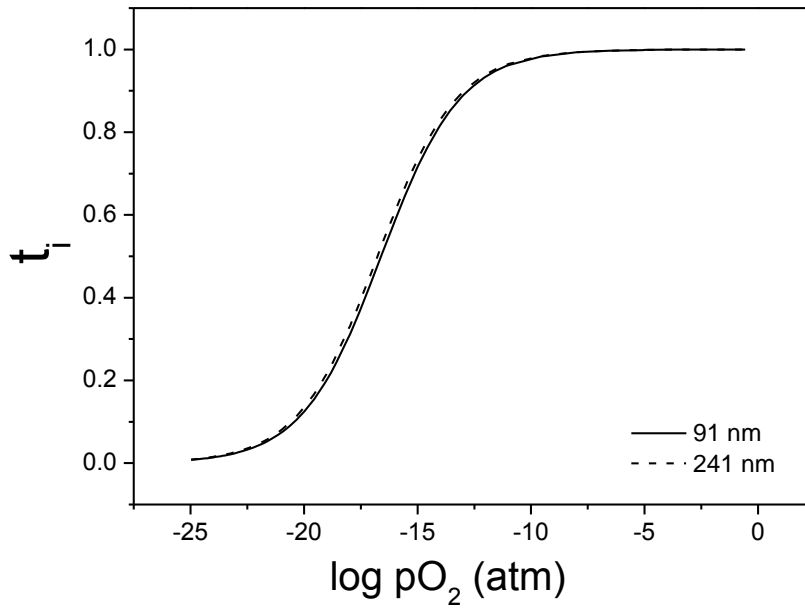


Figura 5.71: Número de transporte iônico para as composições CGd-1Zn com diferentes perfis de sinterização obtidos através de σ versus pO_2 .

6 CONCLUSÕES

Os resultados e discussão apresentados nesta tese levaram as seguintes conclusões:

- Caracterização inicial dos pós de partida: o tamanho de partícula dos pós utilizados para a preparação das amostras estavam na faixa nanométrica e o subsequente processamento via moagem a seco não prejudicou as características iniciais do pó de partida.
- Análise dilatométrica: permitiu avaliar o mecanismo de sinterização das composições estudadas. Para CGd puro e com adições de Zn, a taxa de retração máxima ocorreu numa ampla faixa de temperatura indicando sinterização no estado sólido, enquanto que para a amostras com Co, devido a um perfil de retração mais estreito, a sinterização foi atribuída a formação de fase líquida. A melhoria na densificação observada com a formação de fase líquida ou alteração da mobilidade do contorno está relacionada com a presença dos aditivos nos contornos de grão.
- Processo de conformação e aditivos de sinterização: a rota de processamento teve uma influência significativa sobre a densidade a verde e conseqüentemente das amostras sinterizadas. As amostras preparadas por conformação por suspensão e prensagem de pós moídos a úmido apresentaram microestrutura heterogênea devido à presença de aglomerados. A presença de aditivos possibilitou obter elevadas densificações mesmo em baixas temperaturas de sinterizações, incluindo temperaturas de pico de 950 °C, e as caracterizações estrutural e microestrutural não apresentaram diferenças significativas em relação às amostras sem aditivos. As amostras com prensagem de pós moídos a seco e com aditivos possibilitaram obter amostras homogêneas e com grãos na faixa nanométrica.
- Caracterização elétrica: permitiu avaliar a influência do processamento cerâmico e dos aditivos de sinterização na condutividade de grão e contornos de grão e relacioná-los com as características

microestruturais e composicionais. A presença de aditivos não afetou de forma significativa a condutividade elétrica do grão, entretanto, com a adição de Zn e Co e em determinadas condições de temperatura de sinterização, a segregação de dopantes (Gd) no contorno foi favorecida. Para CGd aditivado com Zn não houve diferenças significativas entre os processos de conformação enquanto que para o Co foi observado uma ligeira diferença entre si. As maiores condutividades foram obtidas para o processo de conformação por prensagem via moagem a seco, evidenciando a melhor homogeneização obtida por esta técnica, o que resulta numa melhor formação de solução sólida e menor segregação de dopante no contorno de grão. Analisando os resultados experimentais de condutividade de grão e contorno de grão em função de tamanho de grão, pode se relacionar o aumento da condutividade com a presença de nanodomínios que desaparece em tamanhos de grãos menores.

- Medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio e eletrodo bloqueante: permitiram avaliar o comportamento eletrolítico e a influência do tamanho de grão e do aditivo de sinterização na condutividade eletrônica de céria dopada com gadolínio. Os aditivos de sinterização usados não exerceram influência significativa no comportamento da céria dopada com Gd.

Como conclusão geral tem-se que os aditivos de sinterização aqui utilizados são soluções eficazes em termos de processamento e de preservação das propriedades elétricas da céria dopada com gadolínio. Foi possível obter amostras com níveis de densificação acima de 93% mesmo com pico de temperatura de sinterização abaixo de 1000 °C. Os resultados aqui obtidos indicam que a condutividade elétrica pode ser manipulada através do controle das etapas de processamento em termos de tamanho de grão, homogeneidade e segregação de dopantes. A condutividade elétrica total das amostras estudadas neste trabalho mostrou-se coerente com os valores apresentados na literatura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e com intuito de esclarecer alguns pontos em aberto são propostos como trabalhos futuros:

- Estudo sistemático sobre a reologia de suspensões nanométricas para obtenção de uma microestrutura homogênea;
- Avaliar amostras por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução para verificar formação e estrutura de nanodomínios no grão e também determinar o perfil de segregação de aditivos na região do contorno por espectroscopia de perda de energia de elétron (EELS).
- Mais ensaios com eletrodo bloqueante para outras composições de CGd para um estudo mais sistemático de condutividade eletrônica e verificação dos problemas encontrados.
- Ainda utilizando eletrodo bloqueante, fazer o ensaio no sentido de altas para baixas tensões para verificar se o comportamento da curva permanece igual quando se aumenta a pressão parcial de oxigênio ao invés de diminuir.
- Ensaios com eficiência faradaica para verificar se a condutividade iônica permanece constante ao longo de uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. HUI, J. ROLLER, S. YICK, X. ZHANG, C. DECÈS-PETIT, Y. XIE, R. MARIC, D. GHOSH, "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 493-502, 2007.
- [2] S. BOŠKOVIĆ, S. ZEC, G. BRANKOVIĆ, Z. BRANKOVIĆ, A. DEVEČERSKI, B. MATOVIĆ, F. ALDINGER, "Preparation, sintering and electrical properties of nano-grained multidoped ceria", *Ceramics International*, vol. 36, pp. 121-127, 2010.
- [3] M. N. RAHAMAN, *Ceramic Processing and Sintering*: Taylor & Francis, 2003.
- [4] J. S. REED, *Principles of Ceramics Processing*: Wiley, 1995.
- [5] V. V. IVANOV, V. R. KHRUSTOV, Y. A. KOTOV, A. I. MEDVEDEV, A. M. MURZAKAEV, S. N. SHKERIN, A. V. NIKONOV, "Conductivity and structure features of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 1041-1046, 2007.
- [6] S. P. S. BADWAL, S. RAJENDRAN, "Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors", *Solid State Ionics*, vol. 70-71, pp. 83-95, 1994.
- [7] C. TALLON, M. LIMACHER, G. V. FRANKS, "Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2819-2826, 2010.
- [8] J. MARKMANN, A. TSCHÖPE, R. BIRRINGER, "Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics", *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 1433-1440, 2002.
- [9] C. C. KOCH, *Nanostructured Materials: Processing, Properties And Applications*: William Andrew Publishing, 2007.
- [10] R. CHAIM, M. LEVIN, A. SHLAYER, C. ESTOURNES, "Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 107, pp. 159-169, 2008.
- [11] F. F. Y. WANG, *Ceramic fabrication processes*: Academic Press, 1976.

- [12] P. BOWEN, C. CARRY, "From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides", *Powder Technology*, vol. 128, pp. 248-255, 2002.
- [13] A. V. RAGULYA, "Consolidation of ceramic nanopowders", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 107, pp. 118-134, 2008.
- [14] J. R. GROZA, "Nanosintering", *Nanostructured Materials*, vol. 12, pp. 987-992, 1999.
- [15] C. HERRING, "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena", *Journal of Applied Physics*, vol. 21, pp. 301-303, 1950.
- [16] W. BARSOUM, *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis, 2002.
- [17] J. D. NICHOLAS, L. C. DE JONGHE, "Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide", *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1187-1194, 2007.
- [18] M. J. MAYO, "Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles", *International Materials Reviews*, vol. 41, pp. 85-115, 1996.
- [19] A. MUKHOPADHYAY, B. BASU, "Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review", *International Materials Reviews*, vol. 52, pp. 257-288, 2007.
- [20] A. MUKHOPADHYAY, "Tribological properties and processing challenges of bulk structural ceramic nanomaterials", *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, vol. 2, pp. 169-184, 2008.
- [21] I. W. CHEN, X. H. WANG, "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth", *Nature*, vol. 404, pp. 168-171, 2000.
- [22] V. V. KHARTON, F. M. B. MARQUES, "Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, pp. 261-269, 2002.
- [23] J. R. MACDONALD, W. R. KENAN, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*: John Wiley & Sons, 1987.
- [24] R. WASER, R. HAGENBECK, "Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics", *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 797-825, 2000.

- [25] C. TIAN, S.-W. CHAN, "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO₂ doped with Y₂O₃", *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 89-102, 2000.
- [26] V. SINGH, S. BABU, A. S. KARAKOTI, A. AGARWAL, S. SEAL, "Effect of submicron grains on ionic conductivity of nanocrystalline doped ceria", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 6495-6503, 2010.
- [27] F. M. L. FIGUEIREDO, F. M. B. MARQUES, "Electrolytes for solid oxide fuel cells", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, vol. 2, pp. 52-72, 2013.
- [28] X. GUO, R. WASER, "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria", *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.
- [29] K. L. KLIOWER, J. S. KOEHLER, "Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl", *Physical Review*, vol. 140, pp. A1226-A1240, 1965.
- [30] C. KJØLSETH, H. FJELD, Ø. PRYTZ, P. I. DAHL, C. ESTOURNÈS, R. HAUGSRUD, T. NORBY, "Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}", *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 268-275, 2010.
- [31] A. TSCHÖPE, E. SOMMER, R. BIRNINGER, "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments", *Solid State Ionics*, vol. 139, pp. 255-265, 2001.
- [32] H. L. TULLER, "Mixed Conduction in Nonstoichiometric Oxides", in *Nonstoichiometric oxides*, O. T. SØRENSEN, Ed., ed New York: Academic Press, 1981.
- [33] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, D. R. UHLMANN, *Introduction to ceramics*: Wiley, 1976.
- [34] O. T. SØRENSEN, *Nonstoichiometric oxides*: Academic Press, 1981.
- [35] F. A. KRÖGER, H. J. VINK, "Relations between the concentrations of imperfections in solids", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, pp. 208-223, 1958.

- [36] R. RAMAMOORTHY, P. K. DUTTA, S. A. AKBAR, "Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications", *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 4271-4282, 2003.
- [37] L. NAVARRO, F. MARQUES, J. FRADE, "n-Type Conductivity in Gadolinia-Doped Ceria", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 267-273, 1997.
- [38] R. M. C. MARQUES, F. M. B. MARQUES, J. R. FRADE, "Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part I: Theoretical solutions", *Solid State Ionics*, vol. 73, pp. 15-25, 1994.
- [39] J. W. PATTERSON, E. C. BOGREN, R. A. RAPP, "Mixed Conduction in $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ and $Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$ Solid Electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 114, pp. 752-758, 1967.
- [40] S. CHU, A. MAJUMDAR, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future", *Nature*, vol. 488, pp. 294-303, 2012.
- [41] V. BALZANI, N. ARMAROLI, *Energy for a Sustainable World: Wiley*, 2010.
- [42] J. M. ANDÚJAR, F. SEGURA, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [43] E. D. WACHSMAN, K. T. LEE, "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells", *Science*, vol. 334, pp. 935-939, 2011.
- [44] R. M. ORMEROD, "Solid oxide fuel cells", *Chemical Society reviews*, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [45] C. M. LAPA, "Caracterização elétrica de eletrólitos baseados em céria nano e microcristalinos para pilhas a combustível", Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [46] B. C. H. STEELE, A. HEINZEL, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [47] L. CARRETTE, K. A. FRIEDRICH, U. STIMMING, "Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", *ChemPhysChem*, vol. 1, pp. 162-193, 2000.

- [48] A. J. JACOBSON, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2010.
- [49] B. ZHU, "Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects", *International Journal of Energy Research*, vol. 33, pp. 1126-1137, 2009.
- [50] V. V. KHARTON, F. M. B. MARQUES, A. ATKINSON, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review", *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004.
- [51] M. MOGENSEN, D. LYBYE, N. BONANOS, P. V. HENDRIKSEN, F. W. POULSEN, "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides", *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 279-286, 2004.
- [52] L. MALAVASI, C. A. J. FISHER, M. S. ISLAM, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features", *Chemical Society reviews*, vol. 39, pp. 4370-4387, 2010.
- [53] D. H. PRASAD, J. H. LEE, H. W. LEE, B. K. KIM, J. S. PARK, "Correlation between the powder properties and sintering behaviors of nano-crystalline gadolinium-doped ceria", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 11, pp. 523-526, 2010.
- [54] T. MORI, R. BUCHANAN, D. OU, F. YE, T. KOBAYASHI, J.-D. KIM, J. ZOU, J. DRENNAN, "Design of nanostructured ceria-based solid electrolytes for development of IT-SOFC", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 841-849, 2008.
- [55] C. M. KLEINLOGEL, L. J. GAUCKLER*, "Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide", *Journal of Electroceramics*, vol. 5, pp. 231-243, 2000.
- [56] H. HAYASHI, R. SAGAWA, H. INABA, K. KAWAMURA, "Molecular dynamics calculations on ceria-based solid electrolytes with different radius dopants", *Solid State Ionics*, vol. 131, pp. 281-290, 2000.
- [57] D.-J. KIM, "Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO_2 Oxide [M = Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}] Solid

- Solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 1415-1421, 1989.
- [58] M. MOGENSEN, N. M. SAMMES, G. A. TOMPSETT, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [59] B. C. H. STEELE, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C", *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 95-110, 2000.
- [60] J. A. KILNER, "Defects and conductivity in ceria-based oxides", *Chemistry Letters*, vol. 37, pp. 1012-1015, 2008.
- [61] D. R. OU, T. MORI, F. YE, J. ZOU, G. AUCHTERLONIE, J. DRENNAN, "Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model", *Physical Review B*, vol. 77, p. 024108, 2008.
- [62] T. MORI, J. DRENNAN, "Influence of microstructure on oxide ionic conductivity in doped CeO_2 electrolytes", *Journal of Electroceramics*, vol. 17, pp. 749-757, 2006.
- [63] P. F. YAN, T. MORI, A. SUZUKI, Y. Y. WU, G. J. AUCHTERLONIE, J. ZOU, J. DRENNAN, "Grain boundary's conductivity in heavily yttrium doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 222-223, pp. 31-37, 2012.
- [64] Z. P. LI, T. MORI, G. J. AUCHTERLONIE, J. ZOU, J. DRENNAN, "Direct evidence of dopant segregation in Gd-doped ceria", *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 093104, 2011.
- [65] D. R. OU, T. MORI, F. YE, M. TAKAHASHI, J. ZOU, J. DRENNAN, "Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences", *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 3737-3746, 2006.
- [66] H. L. TULLER, "Ionic conduction in nanocrystalline materials", *Solid State Ionics*, vol. 131, pp. 143-157, 2000.
- [67] M. G. BELLINO, D. G. LAMAS, N. E. WALSÖE DE RECA, "A mechanism for the fast ionic transport in nanostructured oxide-ion solid electrolytes", *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 3005-3009, 2006.

- [68] D. PÉREZ-COLL, G. C. MATHER, "Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 20-26, 2010.
- [69] J. MAIER, "Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems", *Nat Mater*, vol. 4, pp. 805-815, 2005.
- [70] A. TSCHÖPE, "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: Space charge model", *Solid State Ionics*, vol. 139, pp. 267-280, 2001.
- [71] G. M. CHRISTIE, F. P. F. VAN BERKEL, "Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes", *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 17-27, 1996.
- [72] I. KOSACKI, T. SUZUKI, V. PETROVSKY, H. U. ANDERSON, "Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films", *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 1225-1233, 2000.
- [73] M. G. BELLINO, D. G. LAMAS, N. E. WALSÖE DE RECA, "Enhanced ionic conductivity in nanostructured, heavily doped ceria ceramics", *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 107-113, 2006.
- [74] A. DUTTA, A. KUMAR, R. N. BASU, "Enhanced electrical conductivity in $\text{Ce}_{0.79}\text{Gd}_{0.20}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ for low temperature solid oxide fuel cell applications", *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 699-701, 2009.
- [75] P. JASINSKI, "Electrical properties of nanocrystalline Sm-doped ceria ceramics", *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2509-2512, 2006.
- [76] R. SHANNON, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [77] X. ZHANG, C. DECÈS-PETIT, S. YICK, M. ROBERTSON, O. KESLER, R. MARIC, D. GHOSH, "A study on sintering aids for $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte", *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 480-485, 2006.
- [78] T. S. ZHANG, J. MA, Y. J. LENG, S. H. CHAN, P. HING, J. A. KILNER, "Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties

- of Si-containing $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics", *Solid State Ionics*, vol. 168, pp. 187-195, 2004.
- [79] C. KLEINLOGEL, L. J. GAUCKLER, "Sintering of Nanocrystalline CeO_2 Ceramics", *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 1081-1085, 2001.
- [80] L. GAO, M. ZHOU, Y. ZHENG, H. GU, H. CHEN, L. GUO, "Effect of zinc oxide on yttria doped ceria", *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 3130-3134, 2010.
- [81] L. GE, S. LI, Y. ZHENG, M. ZHOU, H. CHEN, L. GUO, "Effect of zinc oxide doping on the grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics (Ln = Y, Sm, Gd)", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6131-6137, 2011.
- [82] S. LI, L. GE, H. GU, Y. ZHENG, H. CHEN, L. GUO, "Sinterability and electrical properties of ZnO-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes prepared by an EDTA-citrate complexing method", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 94-98, 2011.
- [83] J. T. JONES, M. F. BERARD, *Ceramics: Industrial Processing and Testing*: Iowa State University Press, 1972.
- [84] B. D. CULLITY, S. R. STOCK, *Elements of x-ray diffraction*: Prentice Hall, 2001.
- [85] E. J. ABRAM, D. C. SINCLAIR, A. R. WEST, "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate", *Journal of Electroceramics*, vol. 10, pp. 165-177, 2003.
- [86] J. JAMNIK, J. MAIER, "Defect chemistry and chemical transport involving interfaces", *Solid State Ionics*, vol. 119, pp. 191-198, 1999.
- [87] J. WANG, R. RAJ, "Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 1172-1175, 1990.
- [88] C. KLEINLOGEL, L. J. GAUCKLER, "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions", *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 567-573, 2000.

- [89] M. CHEN, B. HALLSTEDT, A. N. GRUNDY, L. J. GAUCKLER, "CeO₂-CoO phase diagram", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1567-1570, 2003.
- [90] T. IVAS, A. N. GRUNDY, E. POVODEN-KARADENIZ, L. J. GAUCKLER, "Phase diagram of CeO₂-CoO for nano-sized powders", *Calphad*, vol. 36, pp. 57-64, 2012.
- [91] R. YAN, F. CHU, Q. MA, X. LIU, G. MENG, "Sintering kinetics of samarium doped ceria with addition of cobalt oxide", *Materials Letters*, vol. 60, pp. 3605-3609, 2006.
- [92] P.-L. CHEN, I. W. CHEN, "Grain Growth in CeO₂: Dopant Effects, Defect Mechanism, and Solute Drag", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1793-1800, 1996.
- [93] W. KRAUS, G. NOLZE, "PowderCell", in *Software for structural simulation*, 2.3 ed: BAM Berlin, 2000.
- [94] D. PÉREZ-COLL, D. MARRERO-LÓPEZ, P. NÚÑEZ, S. PIÑOL, J. R. FRADE, "Grain boundary conductivity of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-δ} ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping", *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 6463-6469, 2006.
- [95] E. JUD, C. B. HUWILER, L. J. GAUCKLER, "Grain Growth of Micron-Sized Grains in Undoped and Cobalt Oxide Doped Ceria Solid Solutions", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 114, pp. 963-969, 2006.
- [96] P. DATTA, P. MAJEWSKI, F. ALDINGER, "Study of gadolinia-doped ceria solid electrolyte surface by XPS", *Materials Characterization*, vol. 60, pp. 138-143, 2009.
- [97] F. LE NORMAND, J. EL FALLAH, L. HILAIRE, P. LÉGARÉ, A. KOTANI, J. C. PARLEBAS, "Photoemission on 3d core levels of Cerium: An experimental and theoretical investigation of the reduction of cerium dioxide", *Solid State Communications*, vol. 71, pp. 885-889, 1989.
- [98] G. PRALINE, B. E. KOEL, R. L. HANCE, H. I. LEE, J. M. WHITE, "X-Ray photoelectron study of the reaction of oxygen with cerium", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 21, pp. 17-30, 1980.

- [99] Y. UWAMINO, T. ISHIZUKA, H. YAMATERA, "X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 34, pp. 67-78, 1984.
- [100] D. RAISER, J. P. DEVILLE, "Study of XPS photoemission of some gadolinium compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 57, pp. 91-97, 1991.
- [101] D. R. MULLINS, S. H. OVERBURY, D. R. HUNTLEY, "Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces", *Surface Science*, vol. 409, pp. 307-319, 1998.
- [102] A. GALTAYRIES, R. SPORKEN, J. RIGA, G. BLANCHARD, R. CAUDANO, "XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterisation", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 88–91, pp. 951-956, 1998.
- [103] E. PUPPIN, I. LINDAU, I. ABBATI, "Photoemission core level shifts in Gd silicides", *Solid State Communications*, vol. 77, pp. 983-986, 1991.
- [104] M. C. STEIL, F. THEVENOT, M. KLEITZ, "Densification of Ytria-Stabilized Zirconia: Impedance Spectroscopy Analysis", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 390-398, 1997.
- [105] H. INABA, H. TAGAWA, "Ceria-based solid electrolytes", *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, 1996.
- [106] C. SÁNCHEZ-BAUTISTA, A. J. DOS SANTOS-GARCÍA, J. PEÑA-MARTÍNEZ, J. CANALES-VÁZQUEZ, "The grain boundary effect on dysprosium doped ceria", *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 1665-1673, 2010.
- [107] H. J. AVILA-PAREDES, S. KIM, "The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential", *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 3075-3080, 2006.
- [108] A. J. BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*: Wiley, 2000.
- [109] J. LIU, W. WEPPNER, "Electronic conductivity measurement of gadolinia doped ceria by DC-partial-polarization", *Ionics*, vol. 5, pp. 115-121, 1999.

- [110] R. M. C. MARQUES, F. M. B. MARQUES, J. R. FRADE,
"Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part II:
Experimental results", *Solid State Ionics*, vol. 73, pp. 27-34, 1994.

ANEXO A

As Figuras a seguir apresentam os difratogramas de raios X obtidos no intervalo de 15 a 90°. Em cada gráfico está especificada a composição, método de conformação e sinterização.

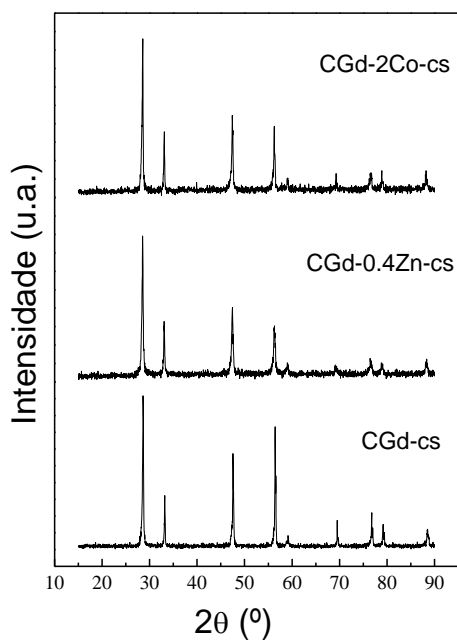


Figura A.1: Difratogramas de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por conformação por suspensão.

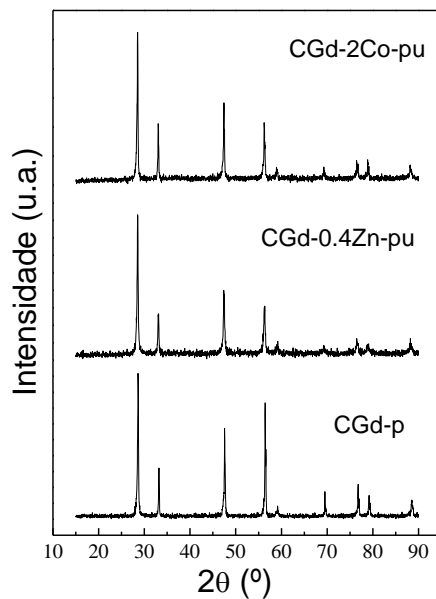


Figura A.2: Difratogramas de raios X das composições sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h obtidas por prensagem de pós moídos a úmido, exceto para CGd.

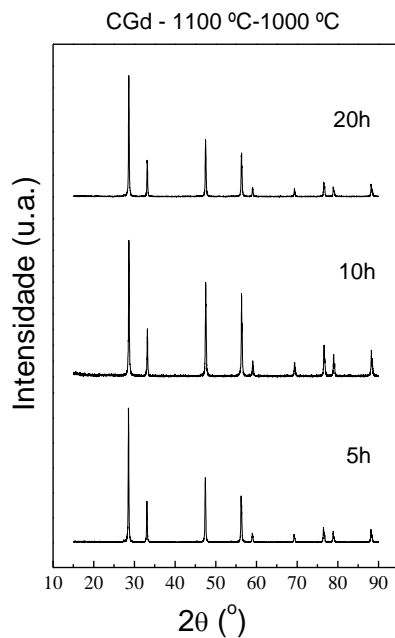


Figura A.3: Difratogramas de raios X das composições de CGd obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1100 °C-1000 °C com diferentes tempos de patamares.

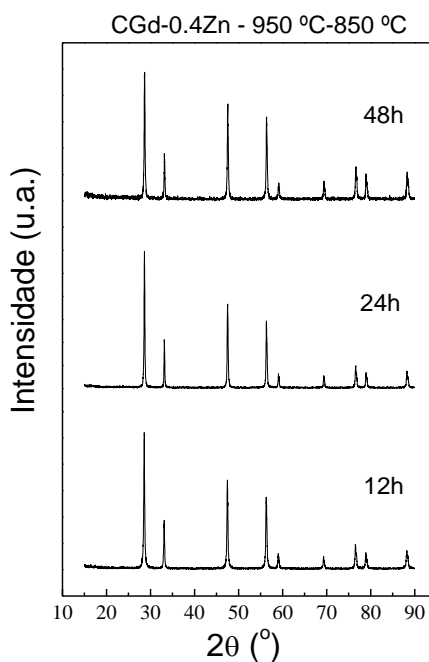


Figura A.4: Difratoigramas de raios X das composições de CGd-0.4Zn obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 950 °C-850 °C com diferentes tempos de patamares.

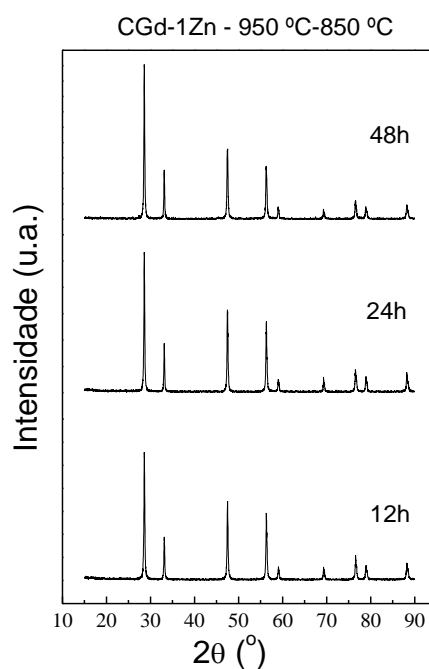


Figura A.5: Difratoigramas de raios X das composições de CGd-1Zn obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 950 °C-850 °C com diferentes tempos de patamares.

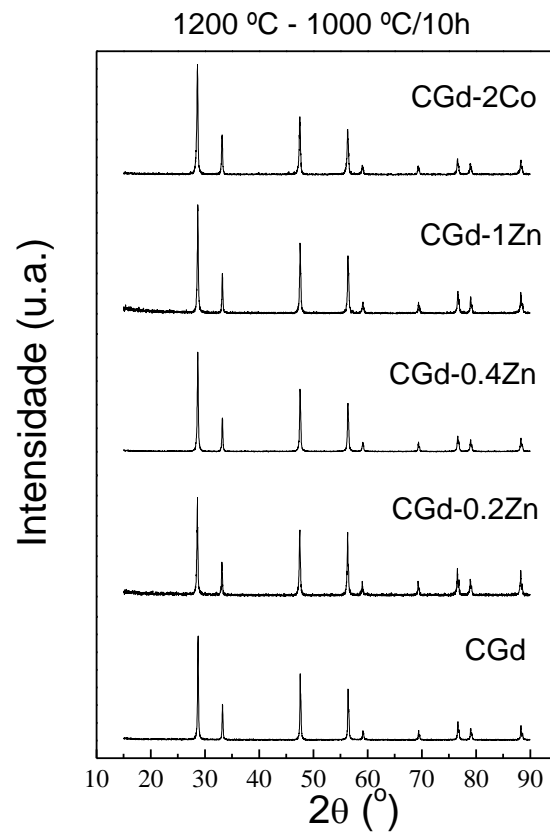


Figura A.6: Difratoformas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1200 °C-1000 °C/10h.

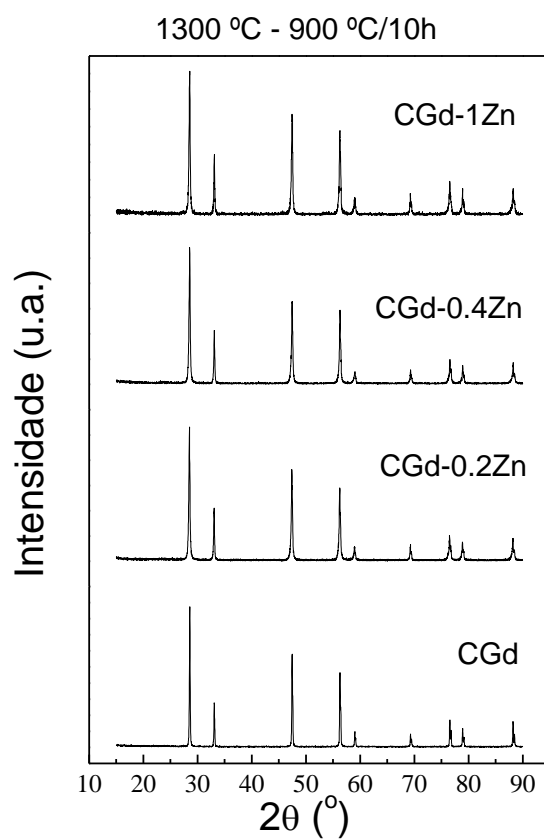


Figura A.7: Difratoogramas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1300 °C-900 °C/10h.

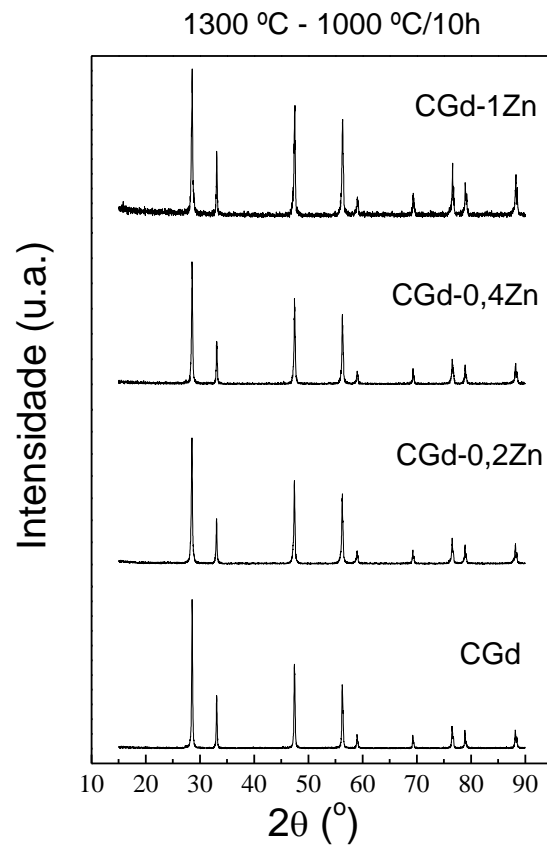


Figura A.8: Difratogramas de raios X de diferentes composições obtidas por prensagem de pós moídos a seco e sinterizadas a 1300 °C-1000 °C/10h.

As Figuras a seguir apresentam imagens de MEV de superfície atacada e polida das amostras obtidas por prensagem via moagem a seco.

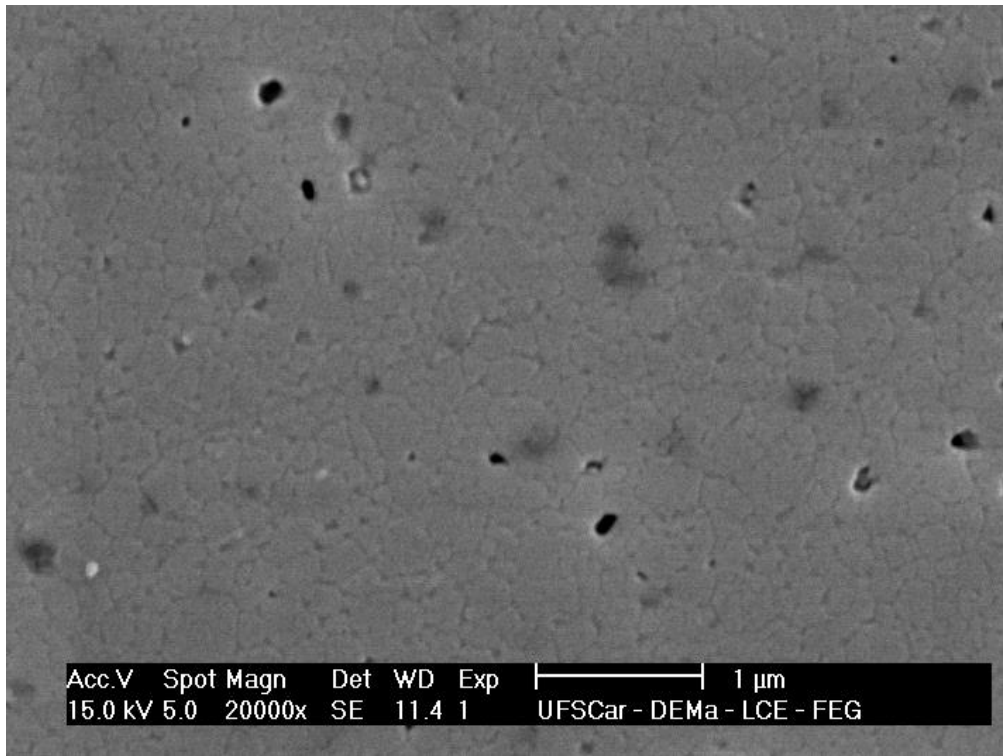


Figura A.9: CGd sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.

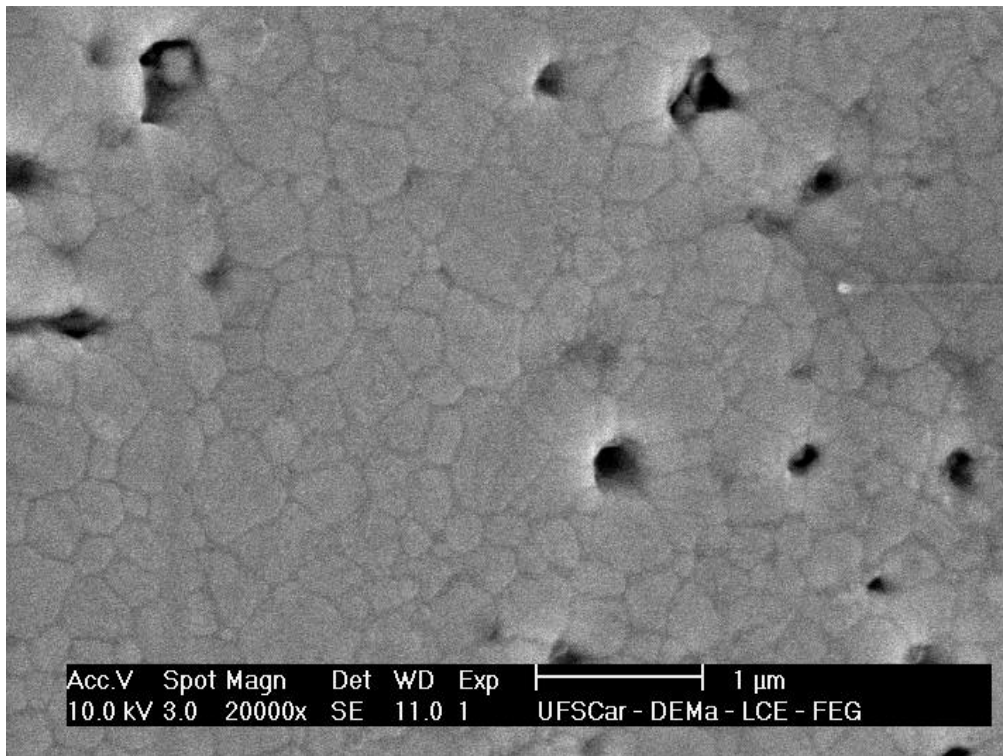


Figura A.10: CGd sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.

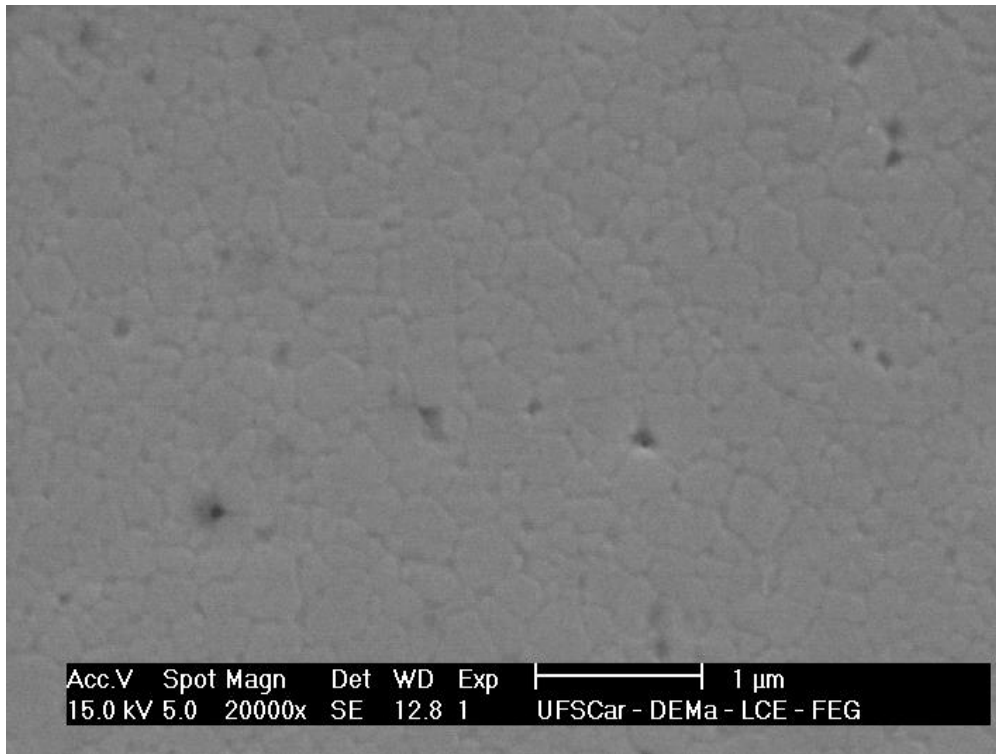


Figura A.11: CGd-0.2Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.

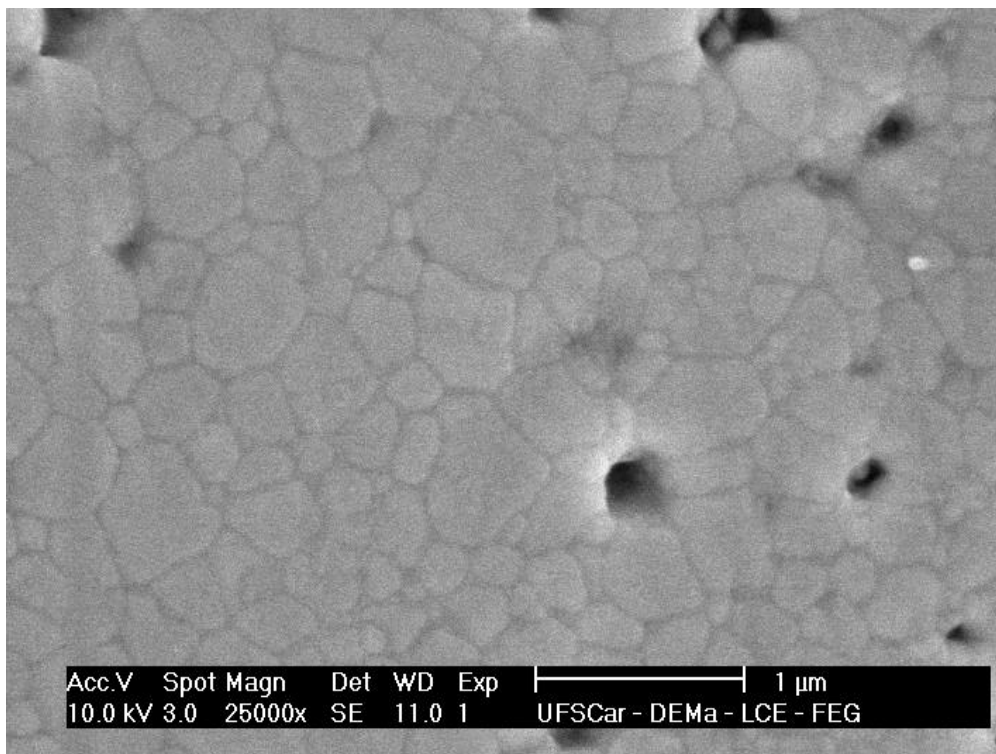


Figura A.12: CGd-0.2Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.

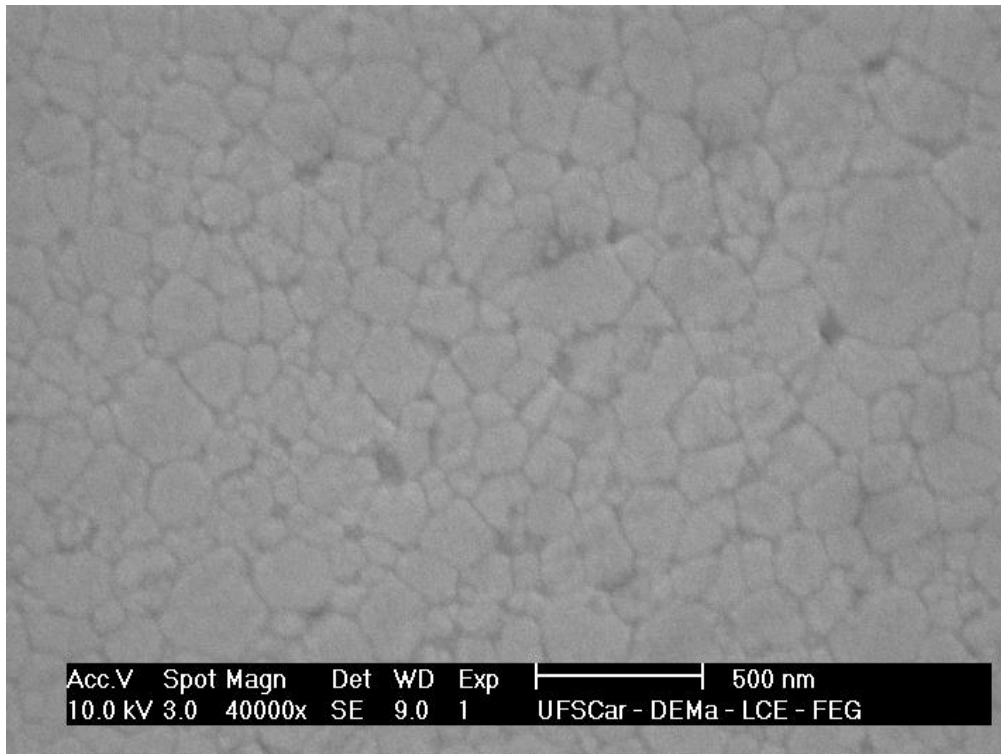


Figura A.13: CGd-0.4Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.

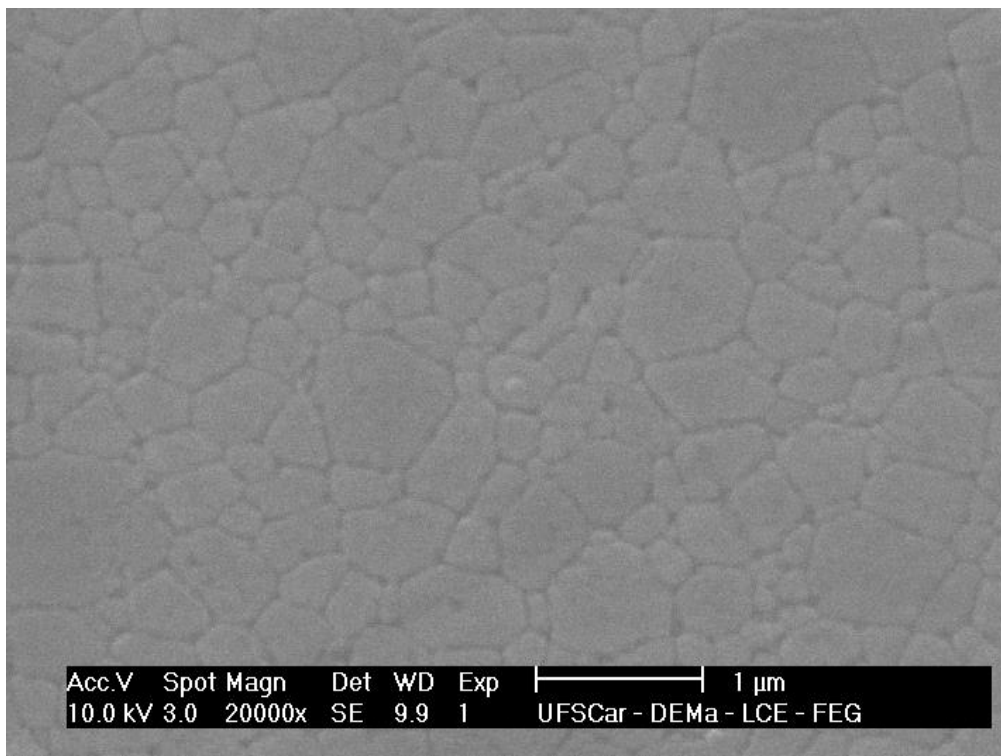


Figura A.14: CGd-0.4Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.

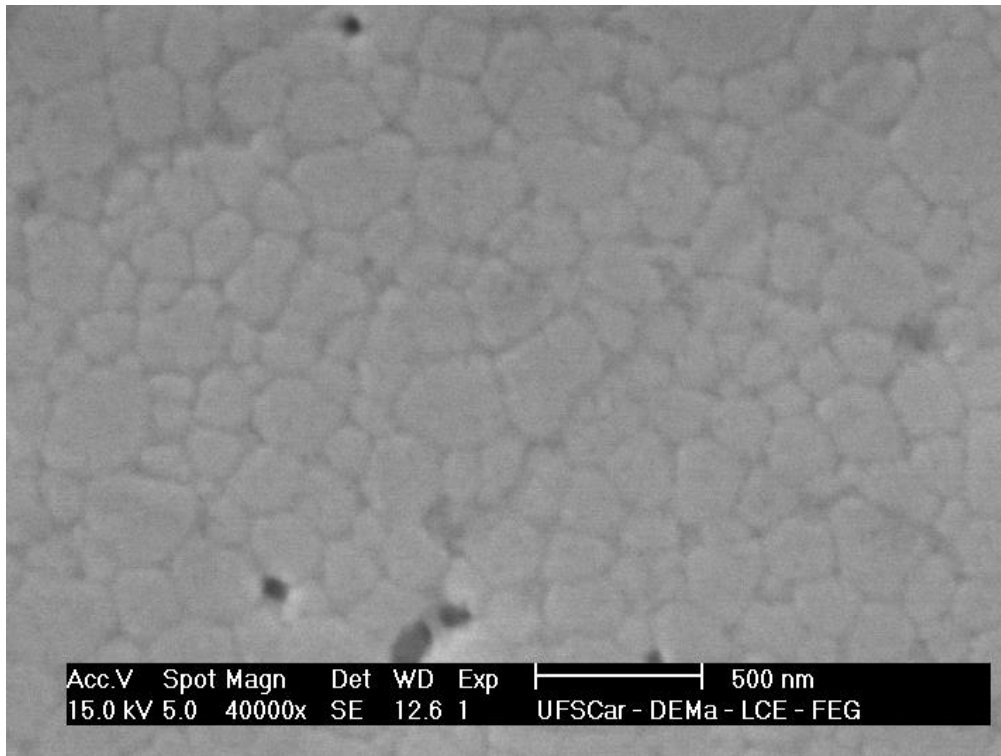


Figura A.15: CGd-1Zn sinterizada a 1300 °C-900 °C/10h.

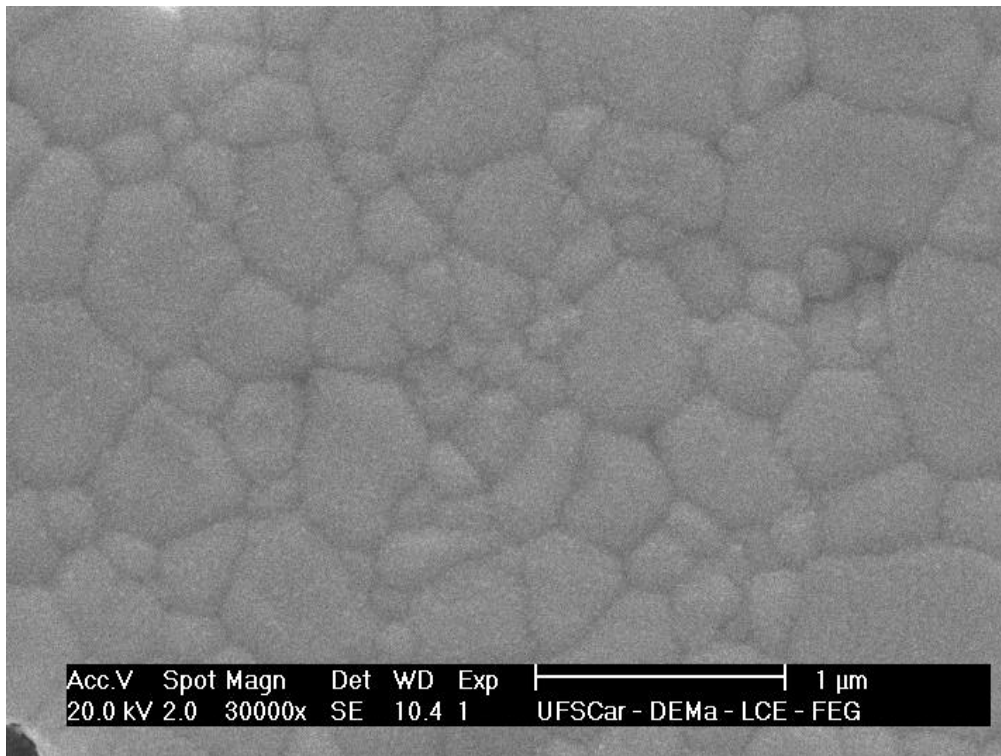


Figura A.16: CGd-1Zn sinterizada a 1300 °C-1000 °C/10h.