

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

EFEITO DO $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, COM $0 \leq x \leq 2$, NA SINTERIZAÇÃO E
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$

Edson Cezar Grzebielucka

São Carlos
2014

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

EFEITO DO $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, COM $0 \leq x \leq 2$, NA SINTERIZAÇÃO E
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$

Edson Cezar Grzebielucka

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: CAPES

São Carlos

2014

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

G895es Grzebielucka, Edson Cezar.
Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, COM $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e
condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / Edson Cezar
Grzebielucka. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
205 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Cerâmica. 2. Céria-gadólina. 3. Compósitos. 4.
Sinterização. 5. Condutividade elétrica. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família, meu pai Lauro, minha mãe Rosângela e meus irmãos Fabrício e Tatiane, por sempre acreditarem que poderia chegar tão longe, partindo de um lugar tão simples.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2010).

Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2005).

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais do candidato Edson Cezar Grzebielucka, realizada em 26/11/2014:

Prof. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Anselmo João Calzolari Neto
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone
USP

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
UEPG

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 acreditarem em mim e me incentivarem.

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 juntos.

Aos amigos do LAPCEC, que ao longo de todos esses anos foram se tornando uma família (Lúcia, Macambira, Raphael Fortes, Húyra, Fábio, Rafael Silva, Daisy, Juliane, Celso, Rafael Bonacin, Élcio, Leonardo e Kethlinn). 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 amigos que visitavam o laboratório somente para tomar café, muito obrigado pelas histórias e pelas risadas.

Aos meus amigos em Ponta Grossa, que ficaram lá, mas nunca saíram dos meus pensamentos.

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, Vitor, Leandro, Helena, Diego, Fernando, Guilherme, Silmara, Geraldo e Marcelo)

A CAPES pelo suporte financeiro desta pesquisa.

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

RESUMO

A combinação de células a combustível de óxido sólido (CACOS) com as de carbonato fundido (CACCF) permite unir as vantagens de ambas as células e eliminar as suas desvantagens, na criação de um eficiente dispositivo de conversão de energia para a geração de energia estacionária. Eletrólitos sólidos de céria estão entre os óxidos condutores iônicos mais promissores para CACOS de temperatura intermediária, operando a 550-650 °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. 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. Já as CACCF apresentam problemas com sua vida útil curta devido a um eletrólito corrosivo formado entre os carbonatos de lítio, potássio e sódio, levando a vazamentos. Trabalhos com o intuito de melhorar as características de ambas as células inclui a diminuição da temperatura de operação do dispositivo e também da temperatura de sinterização dos eletrólitos. No presente trabalho o enfoque foi reproduzir o comportamento elétrico de compósito em temperaturas de sinterização de 600 °C, fazendo uso do processo de mistura de óxidos na preparação das amostras de céria dopada com gadolínio (CGD) e carbonato de lítio e sódio ou carbonato misto (CM). Após a confirmação da reprodutibilidade comportamento elétrico e a eficiência do método de processamento, foram investigados os efeitos de adições de carbonato de sódio (CS) e CM na sinterização da CGD em temperaturas superiores a 900 °C. Foram avaliadas a sinterabilidade, microestrutura e condutividade elétrica de amostras de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ puro e com CS e CM. Os carbonatos foram eficazes permitindo densificações acima de 95 % na temperatura de 1200 °C para 40 % em volume de CM. A condutividade total a 500 °C da amostra com 40 % em volume de CM sinterizadas a 1200 °C/1 h ($9,26 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) foi similar a da amostra não dopada sinterizada a 1200 °C/1 h ($7,57 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), indicando que CM teve um efeito positivo sobre a densificação sem comprometer a condutividade elétrica.

**EFFECT OF $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ON SINTERING AND ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$**

ABSTRACT

The principles of operation of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) were merged to create a hybrid device, which can combine the advantages and reduce the disadvantages of both cells, improving the efficiency of energy conversion in stationary power generation devices. Ceria solid electrolytes are among the most promising oxide ion conductors for intermediate temperature SOFC operating at 550-650 °C with high efficiency. However, their major disadvantages is related to Ce^{4+} to Ce^{3+} reduction, which occurs at high temperatures and low oxygen partial pressures. 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. Besides, the MCFC exhibits issues such as lifetime due to the corrosive electrolyte formed from the lithium, potassium and sodium carbonates leading to leaks. To improve the characteristics of both cell includes reducing the operating temperature of the device and the sintering temperature of the electrolyte. In the present work, the approach was to reproduce the electrical behavior of composite sintering temperatures at 600 °C, by preparing gadolinium doped ceria (GDC) with lithium and sodium carbonate (MC) samples through oxides mixture. After the electrical behavior reproducibility and the efficiency of the processing method, the effects of sodium carbonate (CS) and MC additions on GDC sintering at higher temperatures than 900 °C were investigated. The sinterability, microstructure and electrical conductivity of pure samples of GDC with CS and MC were evaluated. Composites with 40 % by volume of MC were effective in densifying GDC allowing densification above 95 % for samples sintered at 1200 °C/1 h with total conductivity at 500 °C of $9,26 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, similar to the GDC sintered at 1400 °C/1 h ($7,57 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), demonstrating that MC had a positive effect on the densification without compromising electrical conductivity.

PUBLICAÇÕES

- GRZEBIELUCKA, E. C.; SOUZA, D. P. F.;
Effect of sodium carbonate on the microstructure development and electrical conductivity of gadolinia-doped ceria. In: **6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTROCERAMICS**. Trabalho apresentado, João Pessoa-PB, 2013.

ÍNDICE GERAL

MEMBROS DA BANCA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	3
2.1 Células a combustível.....	3
2.2 Céria como eletrólito sólido	9
2.3 Condutividade elétrica da céria	10
2.4 Espectroscopia de Impedância.....	14
2.5 Sinterização de cerâmicas.....	23
2.5.1 Sinterização no estado sólido.....	23
2.5.2 Sinterização em presença de fase líquida	26
2.5.3 Energias de superfície	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 Carbonatos: visão geral.....	31
3.2 Compósitos de céria dopada – carbonatos	32
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Preparação de amostras	45
4.2 Sinterização dos corpos de prova	47
4.3 Caracterização dos corpos de prova sinterizados	47
4.3.1 Medida de densidades.....	48
4.3.2 Difração de Raios X.....	49
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
4.3.4 Medida de Tamanho de Grão.....	51
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão	52

4.3.6	Medida de Condutividade Elétrica	53
4.3.6.1	Espectroscopia de Impedância ao ar.....	53
4.3.6.2	Medida de condutividade em 4 Pontos em corrente DC.....	54
4.3.6.3	Espectroscopia de Impedância ao ar do carbonato de lítio e sódio puro.	55
4.3.7	Espectroscopia no Infravermelho.....	56
4.3.8	Ângulo de molhamento para simular o que ocorre durante a sinterização.....	57
4.3.9	Calorimetria de Varredura Diferencial (CVD) e Termogravimetria (TG). 59	
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1	Caracterização elétrica para diferentes composições de CGD-CM, sinterizadas a 600 °C.....	63
5.2	Efeito dos carbonatos na estrutura e microestrutura da CGD.....	79
5.2.1	Estrutura	79
5.2.2	Efeito dos carbonatos na sinterização	96
5.2.2.1	Efeito do carbonato de sódio utilizando álcool como meio de homogeneização.....	99
5.2.2.2	Efeito do carbonato de sódio utilizando água como meio de homogeneização.....	101
5.2.2.3	Efeito do carbonato de sódio e lítio utilizando álcool como meio de homogeneização.....	104
5.2.2.4	Discussão do efeito dos carbonatos nas propriedades físicas da CGD: visão geral.	107
5.3	Caracterização elétrica de amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 900 °C	131
5.3.1	Efeito da temperatura de sinterização na condutividade elétrica da CGD	131
5.3.2	Efeito do carbonato de sódio, usando álcool como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.	140
5.3.3	Efeito do carbonato de sódio, usando água como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.	152

5.3.4	Efeito do carbonato de sódio e lítio, usando álcool como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.....	165
5.3.5	Comparação entre as melhores composições contendo adições de carbonatos.....	179
6	CONCLUSÕES.....	185
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	187
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189
	APÊNDICE A	199

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Comparação entre diferentes sistemas de geração de energia [5,6].	4
Tabela 2.2: Inclinações de Vegard para os principais dopantes utilizados em céria [45].	13
Tabela 3.1: Principais características físico-químicas do carbonato de sódio e do carbonato de lítio [66].	32
Tabela 4.1: Composição e denominação das amostras estudas utilizando CGD com área superficial de 6,6 m ² /g.	45
Tabela 4.2: Composição e denominação das amostras estudas utilizando CGD com área superficial de 32,6 m ² /g.	46
Tabela 4.3: Matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.	46
Tabela 5.1: Energia de ativação das composições determinadas em temperaturas altas (AT) e baixas (BT) para sinterização de 600 °C, e valores de condutividade elétrica total nas temperaturas de 250 e 500 °C, relacionando proporção de Li:Na e concentração volumétrica da mistura de carbonatos com CGD com áreas superficiais de 6,6 e 32,6 m ² /g, comparando com resultados obtidos no trabalho de Soares e colaboradores [75], para área superficial de 11,5 m ² /g, onde CGO70, corresponde a 70 % volume de CGO e 30 % de carbonato.	74
Tabela 5.2: Parâmetro de rede em função da temperatura de sinterização para as amostras de CGD com e sem CS e CM.	81
Tabela 5.3: Valores de raio iônico para dopantes utilizados na céria [46].	82
Tabela 5.4: Propriedades físicas para a amostra CGD.	98
Tabela 5.5: Propriedades físicas para as composições CGD25OH e CGD40OH.	101
Tabela 5.6: Propriedades físicas para as composições CGD25H2O e CGD40H2O.	102
Tabela 5.7: Propriedades físicas para as composições CGDL25OH e CGDL40OH.	107

Tabela 5.8: Ângulo de molhamento e raio de espalhamento para os carbonatos.	117
Tabela 5.9: Valores de energia para os elementos atômicos para análise por EDS [102].	119
Tabela 5.10: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para a amostra CGD.	133
Tabela 5.11: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para a amostra CGD25OH e CGD40OH.	147
Tabela 5.12: Condutividade elétricas por 4 pontos em três temperaturas distintas e as respectivas energias de ativação para cada amostra ensaiada.	156
Tabela 5.13: Relação das energias de ativação de grão e total e valores de condutividade de grão e total para a temperatura de medida de 250 °C para as composições processadas com água e álcool.	156
Tabela 5.14: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para as composições CGDL25OH e CGDL40OH.	168
Tabela 5.15: Critérios avaliados para seleção da melhor amostra contendo adição de carbonatos, na temperatura de medida de 250 °C. ..	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de eletrólito de óxido sólido [5].....	5
Figura 2.2: Sumário dos tipos de células a combustível e respectivas reações [12].....	5
Figura 2.3: Comparação da eficiência para diferentes tipos de células a combustível, adaptado de Mekhilef [5].....	6
Figura 2.4: Estrutura fluorita (esferas maiores e claras, íon cério; esferas menores e escuras, íon oxigênio) [33].	10
Figura 2.5: 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) [48].....	16
Figura 2.6: Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo, adaptado de [51].....	18
Figura 2.7: Comportamento das concentrações de vacâncias e dopante em função da distância da interface do núcleo do contorno de grão com a camada de carga espacial ao interior do grão, adaptada de [55].....	21
Figura 2.8: Mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização no estado sólido: (a) superficial e (b) volumétrico. D corresponde ao diâmetro das esferas e X o diâmetro do pescoço. Adaptado de [61].....	24
Figura 2.9: Estágios de sinterização no estado sólido, mostrando a mistura de pós, passando pelo estágio inicial, intermediário e terminando com a densificação final da cerâmica. Adaptado de [61].	25
Figura 2.10: Mudanças na microestrutura durante os estágios de sinterização em presença de fase líquida, começando com a misturas dos pós e poros entre as partículas, com aquecimento ocorre sinterização no estado sólido até a fusão do aditivo, levando ao rearranjo, solução-precipitação e crescimento de grão. Adaptado de [61]..	27

Figura 2.11: Ângulo diedral entre (a) contorno de grão e interface sólido/vapor e (b) contorno de grão e fase líquida. Adaptado de [63].....	28
Figura 2.12: Ângulo de molhamento: (a) Sistema de forças atuando quando o líquido molha a superfície e em (b) quando o líquido não molha a superfície. Adaptado de [61].....	29
Figura 3.1: Diagrama de fases para o binário $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, adaptado de [22].	32
Figura 3.2: Condutividade elétrica de diversos compósitos baseados em céria (CCC), comparada à da céria dopada com gadolínio (CGD) e zircônia estabilizada com ítria (ZEI) [28,67].....	34
Figura 3.3: Efeito dos carbonatos Li_2SO_4 e K_2CO_3 na condutividade (medida ao ar). Céria dopada com samária (CDS); compósito samária ($\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{carbonato}$); céria dopada com samária – carbonato (CDS – carbonato) [30].	34
Figura 3.4: Dependência da condutividade com a temperatura do compósito CDS – carbonato contendo de 30 a 60 % de carbonato [30].	36
Figura 3.5: Duas fases percolativas interpenetradas entre a céria, condutora de íons oxigênio, e o sal, condutor protônico, sendo $P_{O_2}'' < P_{O_2}'$ [67].	37
Figura 3.6: Em (a) um esquema para uma dual condução H^+/O^- , onde H^+ é transportado pela interface de CDS/ Na_2CO_3 ao mesmo tempo que O^- é transportado através dos grãos, em (b) uma comparação de entre um eletrólito para CACOS convencional com um baseado em CDS/ Na_2CO_3 , adaptado de [23].....	38
Figura 3.7: Caminho de deslocamento dos íons H^+ no modelo de deslocamento para nanocompósitos de CDS/ Na_2CO_3 , adaptado de [23].	39
Figura 3.8: Modelo para deslocamento para os íons H^+ , O^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^- no modelo o para nanocompósitos de CDS/ Na_2CO_3 , adaptado de [74].	40

Figura 3.9: Circuito equivalente para separação das contribuições de cada uma das fases no composto CGD/ $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$, adaptado de [75].	41
Figura 3.10: Valores de referência para condutividades em função da temperatura para CGD com diferentes quantidades de $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$, adaptado de [75].	42
Figura 3.11: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de CDS/ Na_2CO_3 [79].	43
Figura 4.1: Exemplo de programa de sinterização adotado, no caso para o patamar de 1500 °C/1h.	48
Figura 4.2: Exemplo para cálculo do tamanho de grão utilizando o <i>software Image J</i> . Em (a) exemplo de uma micrografia; (b) a sua versão negativa, com os grãos em preto e os contornos de grão em branco; em (c) a contagem de cada grão considerado como apto e em (d) a tabela que sumariza os resultados obtidos, como número de contagens e tamanho médio de grão (<i>Feret</i>).	52
Figura 4.3: Esquema para medida de condutividade em 4 pontos.	55
Figura 4.4: Sistema de medidas adaptado para medida de impedância para a amostra de $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ puro fundido.	56
Figura 4.5: Exemplo de montagem do substrato de CGD e pastilha de carbonato para ensaio de molhamento de superfície.	58
Figura 4.6: Fluxograma resumindo as etapas de processamento e caracterização para as composições sinterizadas em 600 °C/1 h.	60
Figura 4.7: Fluxograma resumindo as etapas de processamento e caracterização para as composições sinterizadas em altas temperaturas.	61
Figura 5.1: Espectros de impedância para uma amostra de CGD sinterizada a 1400 °C/1 h, com área superficial de 6,6 m ² /g, na temperatura de medida de 250 °C.	65
Figura 5.2: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 6,6 m ² /g, com adição de 30, 40 e 50 % em	

- volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, na temperatura de medida de 250 °C. 66
- Figura 5.3: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 32,6 m²/g, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, na temperatura de medida de 250 °C..... 67
- Figura 5.4: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 6,6 m²/g, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, com a CGD-1400 °C na temperatura de medida de 500 °C. 68
- Figura 5.5: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 6,6 m²/g, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, com a CGD-1400 °C na temperatura de medida de 500 °C. 69
- Figura 5.6: Condutividade total para as composições para a relação 1Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 6,6 m²/g. 71
- Figura 5.7: Condutividade total para as composições mantendo a relação 2Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 6,6 m²/g. 71
- Figura 5.8: Condutividade total para as composições mantendo a relação 1Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 32,6 m²/g. 72
- Figura 5.9: Condutividade total para as composições mantendo a relação 2Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 32,6 m²/g. 72
- Figura 5.10: Micrografias de fratura das composições obtidas por contraste químico para CGD com 6,6 m²/g, para 30, 40 e 50 % em volume de carbonatos, para as relações de 1Li:1Na em (a), (c) e (e) e 2Li:1Na em (b), (d) e (f), respectivamente. Regiões claras correspondem a fase CGD e escuras a fase carbonato..... 75

- Figura 5.11: Micrografias de fratura das composições obtidas por contraste químico para CGD com 32,6 m²/g, para 30, 40 e 50 % em volume de carbonatos, para as relações de 1Li:1Na em (a), (c) e (e), respectivamente e 2Li:1Na em (b), (d) e (f). Regiões claras correspondem a fase CGD e escuras a fase carbonato. 77
- Figura 5.12: Comparação entre microestruturas (a) formada agulhas de fase de carbonato misto e (b) filme de fase carbonato misto percolando a fase CGD. 78
- Figura 5.13: Difrátogramas de raios X para as amostras CGD com e sem CS e CM sinterizadas a 900 °C/1 h. 80
- Figura 5.14: Comparação entre os parâmetros de rede em função da temperatura de sinterização para as amostras de CGD com e sem CS e CM. 81
- Figura 5.15: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 84
- Figura 5.16: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD25OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 85
- Figura 5.17: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD40OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 86
- Figura 5.18: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD25H₂O sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g). 87
- Figura 5.19: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD40H₂O sinterizada a

- 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e),
1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 88
- Figura 5.20: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGDL25OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 89
- Figura 5.21: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGDL40OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g)..... 90
- Figura 5.22: Imagem de MEV para amostra fraturada de CGD25OH-1200 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão rica em sódio.
..... 92
- Figura 5.23: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGD40OH-1100 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio..... 93
- Figura 5.24: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGD40H2O-1000 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio..... 94
- Figura 5.25: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGDL25OH-1300 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio..... 95
- Figura 5.26: Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGD sinterizadas nas temperaturas de 1200 (a), 1300 (b), 1400 (c) e 1500 °C (d). 97
- Figura 5.27: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGD25OH e CGD40OH sinterizadas em temperaturas entre 1200 a 1500 °C/1 h. 100
- Figura 5.28: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGD25H2O e CGD40H2O sinterizadas em temperaturas entre 1200 a 1500 °C/1 h. 103

Figura 5.29: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas em temperaturas entre 900 a 1100 °C/1 h.....	105
Figura 5.30: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1400 °C/1 h.....	106
Figura 5.31: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas na temperatura de 1500 °C/1 h.....	107
Figura 5.32: Densidades obtidas a partir do Princípio de Arquimedes para as amostras nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.	109
Figura 5.33: Porosidade aparente das amostras estudadas nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.....	110
Figura 5.34: Tamanhos médios de grãos obtidos para as composições processadas com álcool, em temperaturas de sinterizadas entre 1200 e 1500 °C/1 h.....	111
Figura 5.35: Retração diametral das amostras estudadas nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.....	112
Figura 5.36: Etapas de molhamento do Na ₂ CO ₃ -OH em substrato de CGD..	113
Figura 5.37: Etapas de molhamento do Na ₂ CO ₃ -H ₂ O em substrato de CGD.	114
Figura 5.38: Etapas de molhamento do LiNaCO ₃ -OH em substrato de CGD.	116
Figura 5.39: Substratos de CGD após ensaio de ângulo de molhamento com (a) Na ₂ CO ₃ -OH, (b) Na ₂ CO ₃ -H ₂ O e (c) LiNaCO ₃ -OH.....	116
Figura 5.40: MET para CGD40OH-1500 °C: (a) campo claro (CC) e (b) campo escuro (CE).....	117
Figura 5.41: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGD40OH-1500 °C em campo escuro (CE).....	118
Figura 5.42: MET para CGD40H2O-1500 °C: (a) e (c) campo claro (CC) e (b) e (d) campo escuro (CE).....	119
Figura 5.43: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGD40H2O-1500 °C em campo escuro (CC).....	120

- Figura 5.44: Espectro de energia dispersiva em linha sobre a região de ponto triplo da amostra CGD40H₂O-1500 °C para uma imagem obtida por campo claro..... 121
- Figura 5.45: Curvas de CVD-TG para as composições CGD, CGD40Oh, CGD40H₂O e para o carbonato de sódio..... 123
- Figura 5.46: Espectros no infravermelho comparando (a) CGD, (b) CGD40OH, (c) CGD40H₂O, carbonato de sódio com água em (d) e com álcool isopropílico em (e)..... 125
- Figura 5.47: Pressão de decomposição do CO₂ para vários carbonatos em (a) e em (b) decomposição para hidróxidos em função da temperatura. Adaptado de [22]. 127
- Figura 5.48: MET para CGDL25OH-1500 °C: (a) e (b) detalhe para uma segunda fase cobrindo o contorno de grão e, (c) e (d) nos pontos triplos. Campo claro (CC) e campo escuro (CE). 128
- Figura 5.49: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGDL25OH-1500 °C em campo escuro (CE) no interior de grão. 129
- Figura 5.50: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGDL25OH-1500 °C em campo escuro (CC) na região de contorno de grão. 130
- Figura 5.51: Espectro de energia dispersiva em linha sobre a região de ponto triplo da amostra CGDL40OHO-1500 °C para uma imagem obtida por campo claro..... 131
- Figura 5.52: Espectros de impedância para a amostra CGD na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.. 132
- Figura 5.53: Condutividade Total obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C. 134
- Figura 5.54: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C. 134
- Figura 5.55: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C. 135

Figura 5.56: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGD.....	139
Figura 5.57: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGD.	139
Figura 5.58: Espectros de impedância para a amostra CGD25OH e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.	141
Figura 5.59: Espectros de impedância para a amostra CGD40OH e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.	141
Figura 5.60: Condutividade Total obtida para a amostra CGD25OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.....	143
Figura 5.61: Condutividade Total obtida para a amostra CGD40OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.....	143
Figura 5.62: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD25OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.....	144
Figura 5.63: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD40OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.....	144
Figura 5.64: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD25OH.....	145
Figura 5.65: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD40OH.....	145
Figura 5.66: Altura da barreira de potencial Schottky para a amostra CGD25OH.....	149
Figura 5.67: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGD25OH.....	149
Figura 5.68: Altura da barreira de potencial Schottky para a amostra CGD40OH.....	151
Figura 5.69: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da camada de carga espacial para a amostra CGD40OH.	151

- Figura 5.70: Espectros de impedância para a amostra CGD25H2O e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, para as temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C..... 153
- Figura 5.71: Espectros de impedância para a amostra CGD40H2O e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, para as temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C..... 154
- Figura 5.72: Condutividade elétrica obtida por 4 pontos obtidas no resfriamento, comparando a amostra referência com as composições contendo carbonato de sódio, processadas utilizando água e álcool isopropílico. 155
- Figura 5.73: Hipótese de condutividade total para as composições processadas com água, sem considerar a resistividade do contorno de grão. 157
- Figura 5.74: Condutividade do grão comparando as composições processadas com água com as processadas com álcool..... 157
- Figura 5.75: Representação da parte capacitiva em função da frequência de medida, cujos pontos de mínimo correspondem a frequência do fim das regiões de interior do grão e contorno de grão, na temperatura de medida de 250 °C. 159
- Figura 5.76: Tangente de perda em função da frequência de medida, cujos pontos de máximo correspondem a frequência d fim das regiões de interior do grão e contorno de grão, na temperatura de medida de 250 °C. 160
- Figura 5.77: Espectros de impedância para CGD40H2O-1200 °C, com eletrodo de platina, variando a tensão do campo elétrico na temperatura de medida de 250 °C..... 162
- Figura 5.78: Espectros de impedância para CGD40OH-1200 °C, com eletrodo de platina, variando a tensão do campo elétrico na temperatura de medida de 250 °C..... 162
- Figura 5.79: Mapeamento químico por EDS da área da seção transversal da amostra fraturada de CGD40H2O-1200 °C, com eletrodo de platina..... 163

Figura 5.80: Mapeamento químico por EDS da área da seção transversal da amostra fraturada de CGD40H2O-1500 °C, com eletrodo de platina.	164
Figura 5.81: Espectros de impedância para a amostra CGDL25OH e da referência, na temperatura de medida de 250 °C.	166
Figura 5.82: Espectros de impedância para a amostra CGDL40OH e da referência, na temperatura de medida de 250 °C.	167
Figura 5.83: Condutividade Total obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.....	170
Figura 5.84: Condutividade Total obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.....	170
Figura 5.85: Condutividade total para as composições CGDL25OH e CGDL40OH na temperatura de sinterização de 1000 °C.	171
Figura 5.86: Condutividade do grão obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.....	173
Figura 5.87: Condutividade do grão obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.....	173
Figura 5.88: Condutividade do contorno de grão microscópica obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.	175
Figura 5.89: Condutividade do contorno de grão microscópica obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.	175
Figura 5.90: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGDL25OH.	176
Figura 5.91: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGDL25OH.....	176
Figura 5.92: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGDL40OH.	178
Figura 5.93: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGDL40OH.....	178

Figura 5.94: Condutividade elétrica total para as melhores composições selecionadas.	180
Figura 5.95: Condutividade elétrica do grão para as melhores composições selecionadas.	180
Figura 5.96: Condutividade elétrica do contorno de grão microscópico para as melhores composições selecionadas.	181
Figura 5.97: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para as melhores composições selecionadas.	183
Figura 5.98: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para as melhores composições selecionadas.	184
Figura A. 1: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1000 °C/1 h.	200
Figura A. 2: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1100 °C/1 h.	201
Figura A. 3: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1200 °C/1 h.	202
Figura A. 4: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1300 °C/1 h.	203
Figura A. 5: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1400 °C/1 h.	204
Figura A. 6: Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1500 °C/1 h.	205

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

\perp_{cg} : contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos

\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

ω_o : frequência de medida

ϵ_o : permissividade do vácuo

ϵ_g : permissividade do grão

ϵ_{cg} : permissividade do contorno de grão

$\epsilon_o \epsilon_r$: 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

$\Delta\varphi(0)$: altura da barreira de potencial 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

z : valência do íon

E_a : energia de ativação

$E_a^{gr\tilde{a}o}$: energia de ativação do grão

E_a^{macro} : energia de ativação do grão

E_a^{micro} : energia de ativação do grão

E_m : energia de ativação da barreira de migração

E_{ass} : energia de ativação de 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

X : inclinação de Vegard

ρ : densidade

τ_o : constantes de tempo associadas

CPE: Constant Phase Element

Q : pseudo-capacitância

A_{esp} : área específica

σ_{4p} : condutividade medida em 4 pontos

R_{4p} : resistência medida em 4 pontos

γ_{cg} : energia de superfície de contorno de grão

γ_{sl} : energia de superfície sólido/líquido

γ_{sv} : energia de superfície sólido/vapor

γ_{lv} : energia de superfície líquido/sólido

ϕ : ângulo diedral para entre contorno de grão e interfaces sólido/vapor

ψ : ângulo diedral para entre contorno de grão e interfaces sólido/líquido

θ : ângulo de molhamento

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de novas formas de obtenção de energia que não dependam da queima de combustíveis fósseis tem instigado pesquisadores a buscar novas tecnologias que possam suprir a crescente demanda de energia no planeta. Como exemplo de tecnologias alternativas, pode-se citar o uso de biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, micro-hidráulicas, microturbinas, sistemas geotérmicos e células a combustível de óxido sólido, que vem chamando muito a atenção devido às possibilidades de diminuição das emissões de gases que provocam o aquecimento no planeta. Usando o hidrogênio como combustível, água é gerada como subproduto nas reações químicas, que convertem a energia química do combustível em energia elétrica.

Os primeiros estudos de células a combustível foram feitos por Willian Grove no ano de 1839, quando explorava a energia elétrica produzida por reações químicas simples. Na ocasião, verificou-se que elétrons passavam por um circuito externo acoplado à célula a combustível, ou seja, que a energia química era transformada em energia elétrica. Hoje existem diversos tipos de células a combustível, sendo uma das mais investigadas a de óxido sólido, que utiliza como material para o eletrólito a zircônia dopada com terras raras. Contudo, as elevadas temperaturas de operação acabam limitando sua aplicação prática, principalmente pelos altos custos dos materiais dos componentes, de modo que desenvolver uma célula a combustível que opere em temperaturas inferiores a 1000°C e, que ainda apresente uma condutividade elétrica maior ou igual a da zircônia ($0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000°C) passou a ser a nova meta dos pesquisadores da área.

Células a combustível de carbonato fundido começaram a ser estudadas com mais atenção, em virtude da faixa de temperatura de operação ser menor do que as células baseadas em eletrólitos de zircônia. Contudo, as células a combustível baseadas em carbonato fundido apresentam uma deficiência intrínseca, a corrosão dos eletrólitos com o tempo de uso. Uma maneira de se contornar esse problema tecnológico está no uso de carbonatos misturados a um óxido denso condutor, buscando aproveitar a alta condutividade dos

eletrólitos sólidos baseados em carbonatos sem a necessidade de se fundir o carbonato na célula, evitando vazamentos e a corrosão dos eletrodos.

Nesse contexto, pesquisas com eletrólitos baseados em compósitos de carbonatos com céria dopada com gadolínio ou samária apresentam possibilidades de soluções tecnológicas para a corrosão do eletrólito, com o uso de carbonatos no estado sólido. A condutividade elétrica desses compósitos operando numa faixa intermediária de temperatura entre 550 e 650°C, tem-se mostrado muito superior à da zircônia dopada com ítria e à da própria céria dopada com gadolínio ou samária.

Este trabalho teve como objetivo utilizar o processo de mistura de óxidos para checar a reprodutibilidade do efeito de comportamento elétrico de compósitos de céria-gadolínio com carbonato de lítio e sódio, em temperatura de sinterização de 600 °C, testando diferentes relações de carbonato de lítio para carbonato de sódio, utilizando diferentes razões volumétricas da mistura desses carbonatos com céria-gadolínio com dois tamanhos de área superficial diferentes. Após esta verificação, foram estudados os efeitos da adição desses carbonatos nas características físicas e propriedades elétricas da céria-gadolínio em temperaturas de sinterização acima de 900 °C, utilizando como meios de homogeneização a água destilada e o álcool isopropílico.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Células a combustível

O aumento do consumo de energia mundial é inevitável. A população mundial já ultrapassa 7 bilhões de habitantes, que demanda cada dia mais uma maior quantidade de energia para suprir suas necessidades. As energias geradas no planeta provêm da energia hidráulica (hidrelétricas), fóssil (derivados de petróleo, como diesel, gasolina e carvão mineral), solar, biomassa (decomposição de matérias orgânicos produzindo gás metano), eólica, nuclear, geotérmica e gravitacional (movimento das marés). Das formas de energia citadas, nem todas são consideradas limpas, isto é, causam alguma forma de dano ao meio ambiente durante o processo de instalação ou de geração de energia. Como exemplos, temos os problemas com os resíduos das usinas nucleares e as emissões de dióxido de carbono (CO₂) produzidas pela queima de carvão mineral. Sendo que 40 % do dióxido de carbono produzido no mundo provem da geração de energia e calor, tendo a China com 26 % encabeçando a lista dos seis países mais poluidores em 2012, seguido dos Estados Unidos (16 %), União Europeia (11 %), Índia (6 %), Federação Russa (5 %) e Japão (4 %) [1].

A solução para resolver o problema energético e ambiental está na busca de formas alternativas de produção de energia, tendo em vista que a previsão para a demanda de energia para 2050 será de até três vezes maior do que atual [2,3]. Tendo isso em vista, uma tecnologia candidatada a suprir essa necessidade energética é a das células a combustível, que apresentam uma elevada eficiência na conversão de energia, podendo atingir até 60 % [4] em pequenas escalas e até 85 % em sistemas que combinam o calor capturado da célula a combustível (*Combined Heat and Power – CHP*) e o utilizam na produção de energia [5], frente aos 35 % de eficiência de num típico processo de combustão interna de um motor a diesel [5]. A Tabela 2.1 traz uma comparação da performance dos diferentes sistemas de geração de energia, das quais se evidencia as vantagens das células a combustível sobre as demais, como a alta eficiência de conversão de energia, emissão quase zero,

modularidade, escalabilidade, instalação rápida e fornece a possibilidade de operação de co-geração (CHP) [6].

Tabela 2.1: Comparação entre diferentes sistemas de geração de energia [5,6].

Sistema	Capacidade	Eficiência (%)	Custo de Capital (\$/kW)	Custo de Operação e Manutenção (\$/kW)
Motor a diesel	500 kW – 50 MW	35	200 – 350	0,005 – 0,015
Turbina hidráulica	500 kW – 50 MW	29 – 42	450 – 870	0,005 – 0,0065
Fotovoltaica	1 kW – 1 MW	6 – 9	6600	0,001 – 0,004
Turbina eólica	10 kW – 1 MW	25	1000	0,01
Célula a Combustível	200 kW – 2 MW	40 – 85	1500 – 3000	0,0019 – 0,0153

As células a combustíveis são dispositivos eletroquímicos cuja função é produzir eletricidade e calor mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante. A Figura 2.1 mostra um esquema de uma célula a combustível de eletrólito de óxido sólido, à qual é constituída por três camadas, um eletrólito denso entre dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo. Um gás combustível, H₂, por exemplo, é injetado no anodo enquanto no catodo é oxigênio, onde se reduz tornando-se íons de oxigênio, que então atravessam o eletrólito, reagindo com o gás hidrogênio presente no anodo formando água e elétrons livres que são direcionados para um circuito externo [7,8].

Os diferentes tipos de células a combustível existentes são inicialmente classificados em função do tipo de eletrólito e, em seguida, em função da temperatura de operação. Organizadas pela temperatura de operação, têm-se seis tipos de células a combustível [8-12]:

- Baixa temperatura (<250 °C): célula a combustível com metanol direto (CACMD), células a combustível de ácido fosfórico (CACAF), células a combustível de membrana polimérica (CACMP), células a combustível alcalinas (CACA).
- Temperatura intermediária (500-800 °C): células a combustível de carbonato fundido (CACCF).

- Alta temperatura (800-1000 °C): as células a combustível de óxido sólido (CACOS).

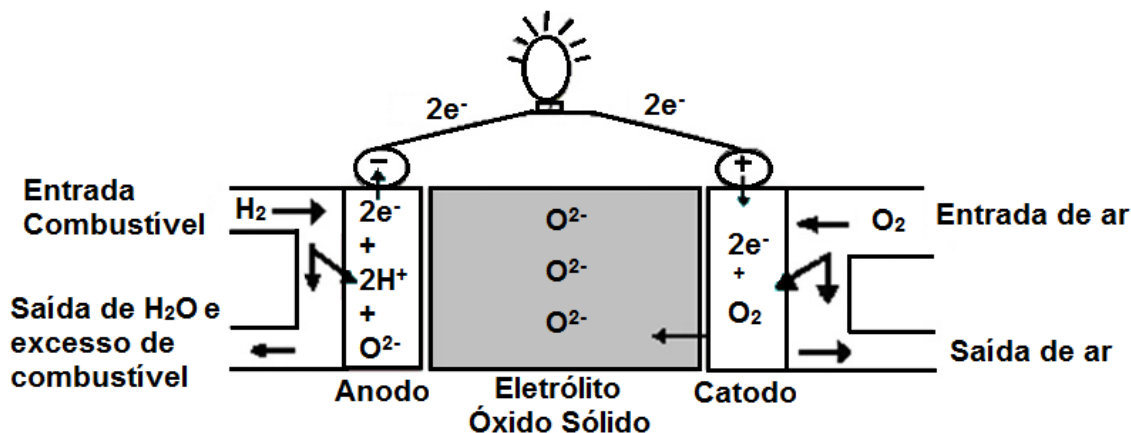


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de eletrólito de óxido sólido [5].

A Figura 2.2 apresenta um sumário dos tipos de célula a combustível e das reações que ocorrem no catodo e anodo [12].

	Anodo	Eletrólito	Catodo	
Reforma interna H_2, CO	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	CACOS 500 - 1000°C $\leftarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$\leftarrow Ar$
Reforma externa H_2, CO	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	CACCF 500 - 800°C $\leftarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\leftarrow Ar$ $\leftarrow CO_2$
Reforma externa H_2, CO	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	CACAF 160 - 220°C $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\leftarrow Ar$
CH_3OH	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	CACMD 60 - 120°C $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\leftarrow Ar$
Reforma externa H_2, CO (remoção CO_2)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	CACMP 60 - 120°C $H^+ \rightarrow$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\leftarrow Ar$
H_2	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	CACA 65 - 220°C $\leftarrow OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\leftarrow Ar$

Figura 2.2: Sumário dos tipos de células a combustível e respectivas reações [12].

As células a combustível têm atraído a atenção dos pesquisadores em razão das suas vantagens, como a alta eficiência na conversão de energia química em energia elétrica e as baixas emissões de poluentes como NO_x ,

SO_x, hidrocarbonetos e CO₂ [7,8]. Na Figura 2.3 são comparadas as eficiências de alguns tipos de células a combustível.

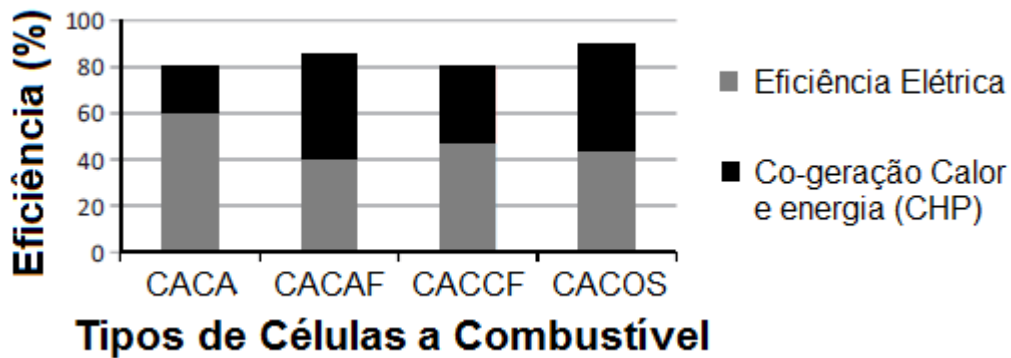


Figura 2.3: Comparação da eficiência para diferentes tipos de células a combustível, adaptado de Mekhilef [5].

A escolha do combustível a ser utilizado nas células vai depender das restrições estruturais de cada uma delas [13], sendo que as células de baixa temperatura, e que utilizam membranas, trabalham com H₂, mas necessitam da quase total ausência de CO e enxofre, para evitar a contaminação do H₂. Já os combustíveis como H₂, CO, gás natural, álcool combustível e uso direto de hidrocarbonetos com ou sem reforma podem ser utilizados nas células de temperatura intermediária e também nas de alta temperatura [14].

A interface entre as três fases das células a combustível é uma parte crítica a ser considerada, pois são nessas regiões microscópicas que as reações eletroquímicas reais ocorrem, ou seja, no contato entre o eletrólito e os eletrodos positivo e negativo e com o gás combustível. A densidade destas regiões e a natureza destas interfaces desempenham um papel crucial na eficácia de células a combustível tanto de eletrólito sólido quanto eletrólito líquido. No caso do eletrólito líquido, gases reagentes difundem através de um filme fino de eletrólito que molha porções do eletrodo poroso e, então reage eletroquimicamente com a superfície do eletrodo. Se o eletrodo poroso contém uma quantidade excessiva de eletrólito este pode inundar o eletrodo e restringir o transporte de espécies gasosas da região do eletrólito para regiões de reações na superfície do eletrodo. Como consequência uma redução no

desempenho eletroquímico do eletrodo é observada. No caso do eletrólito sólido a preocupação encontra-se em obter o maior número de regiões ativas na interface eletrodo/eletrólito combinado com condução eletrônica no eletrodo e iônica no eletrólito, e que está eficientemente exposto aos gases reagentes [13].

Entre todas as células a combustível, a que se encontra em maior vantagem sobre as demais é a de óxido sólido. Entre suas vantagens estão a sua flexibilidade ao uso de diferentes combustíveis, a maior eficiência, capacidade de trabalhar diretamente com hidrocarbonetos, tolerância a impurezas do combustível e ao CO_2 , sem sofrer envenenamento por CO . A ausência de líquidos é responsável por evitar corrosão na célula; sem necessidade de metais preciosos em seus componentes e sua facilidade de enclulamento e acoplamento, isto é, possibilidade de empilhamento em série de várias células, aumentando a sua capacidade de geração de energia [7-9,15].

Entre os diferentes materiais utilizados como eletrólito para a célula a combustível do tipo óxido sólido, a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o mais estudado. Sua máxima condutividade iônica é alcançada com 8 % em mol desse dopante. Essa concentração é a mais indicada para estabilizar a zircônia na estrutura cúbica do tipo fluorita da temperatura ambiente até $2680\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a sua fusão [8]. O uso da zircônia como eletrólito implica na necessidade do uso de temperaturas entre 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para se atingir o rendimento máximo do eletrólito. Estas temperaturas elevadas de operação acabam por restringir os materiais utilizados em sua fabricação, elevando os custos dos seus componentes [8,11]. Existem características que o eletrólito, como um condutor de íons oxigênio, deve apresentar: não permitir a mistura entre combustível e o gás oxidante, através de uma densidade superior a 95 %; possuir uma elevada condutividade iônica e uma condutividade eletrônica desprezível; e possuir um número de transferência iônica superior à 0,99 sobre uma faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. É importante ressaltar ainda a necessidade da compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre os componentes [11].

Uma opção para resolver essa limitação da CACOS a base de zircônia, sem a necessidade de temperaturas elevadas, está na utilização da céria como eletrólito. A vantagem do uso da céria está na sua elevada condutividade iônica, que é significativamente superior à das soluções sólidas de zircônia, em cerca de duas ordens de grandezas, independente da temperatura, o que tornaria possível, em princípio, a redução da temperatura de operação de 800-1000 °C para 550-650 °C [7,8,11], habilitando sua aplicação em CACOS. Valores otimizados da condutividade da céria dopada com 10 a 20 % atômico de Gadolínio ou Samário são da ordem de $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ a 800 °C, similar à da zircônia dopada com ítria a 1000 °C [16]. Contudo uma das maiores desvantagens da céria dopada com terras raras é a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , quando exposto a uma atmosfera redutora a temperaturas baixas como 400 °C [17], por exemplo, levando ao aumento de sua condutividade eletrônica, causando curto circuito na célula. Diversas pesquisas têm sido feitas buscando melhorias no processamento da céria com a objetivo de reduzir a temperatura de operação assim como evitar a sua redução de 4+ para 3+ nessas temperaturas [17-21].

Um outro tipo de célula a combustível com temperatura de operação abaixo de 800 °C são as que utilizam carbonato fundido como eletrólito. As CACCF funcionam com uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li), que são estabilizados num suporte de LiAlO_2 em temperaturas entre 600 e 700 °C. A temperatura de fusão dos carbonatos vai depender da combinação de carbonatos utilizadas, para uma razão molar de 62:38 da mistura de carbonatos de lítio e potássio a temperatura de fusão do eletrólito ocorre à 490 °C [13] e a 499 °C para uma mistura de carbonato de lítio e sódio na razão de 52:48 [22]. O portador de carga numa CACCF é o CO_3^{2-} e a composição do eletrólito afeta a sua vida útil da CACCF, devido a uma mistura quente e corrosiva formada entre os carbonatos de lítio, potássio e sódio.

Unindo a necessidade de se reduzir a temperatura de operação para temperaturas intermediárias, buscando um maior entendimento dos métodos de processamento que levam ao aumento na condutividade elétrica da céria, pesquisadores como Zhu, Wang e demais colaboradores [23-30] vêm, nos

últimos dez anos, trabalhando para tornar as células a combustível de carbonatos fundido mais competitivas. Inovações têm sido realizadas por meio da adição de carbonato de sódio ou uma mistura de carbonatos (Na, K e Li) na céria dopada com Gadolínio ou Samário, para produzir um eletrólito para CACOS, com condutividade elétrica superior à da céria dopada com Gd ou Sm, buscando reduzir a temperatura de sinterização.

2.2 Céria como eletrólito sólido

Materiais com estrutura cúbica do tipo da fluorita são excelentes candidatos no emprego de eletrólitos sólidos [31]. Sua estrutura aberta permite um incremento à condutividade iônica. O uso da dopagem com elementos químicos com número de oxidação diferentes da matriz possibilita a criação controlada de vacâncias na estrutura cristalina [15]. O óxido de zircônio é o material atualmente mais usado como eletrólito sólido, contudo as pesquisas encontram-se praticamente exauridas no sentido de conciliar o aumento da sua condutividade elétrica com a redução da sua temperatura de operação das células, hoje em 1000 °C. A céria dopada com gadolínio, por sua vez, tem se mostrado um material promissor na aplicação como eletrólito. Sua condutividade elétrica é 100 vezes maior que a da zircônia, e o uso de materiais compósitos vem tornando essa condutividade ainda maior. Como materiais compósitos são matérias formados pela mistura de um ou mais componentes com características distintas que formam um composto com propriedades impossíveis de se obter com apenas um deles [27,28].

A Figura 2.4 representa a estrutura cúbica do tipo fluorita da céria pura, na qual os cátions Ce^{4+} formam uma rede cristalina cúbica de face centrada com os íons O^{2-} , ocupando sítios tetraedrais. Essa estrutura é estável desde a temperatura ambiente até sua temperatura de fusão.

A céria apresenta entretanto, algumas desvantagens, como sua resistência mecânica inferior à da zircônia, seu menor domínio eletrolítico, e a necessidade de temperaturas acima de 1500 °C para sua sinterização [32]. O domínio eletrolítico é a faixa de pressão parcial em uma determinada temperatura na qual o número de transporte iônico é superior a 0,99. A redução

do íon cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} resulta na introdução de elétrons quase livres na rede da céria, desenvolvendo condutividade eletrônica do tipo n, que é prejudicial na eficiência de conversão de energia, devido ao curto circuito gerado da célula.

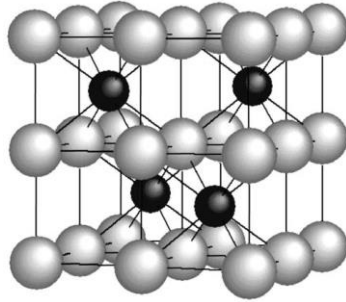


Figura 2.4: Estrutura fluorita (esferas maiores e claras, íon cério; esferas menores e escuras, íon oxigênio) [33].

2.3 Condutividade elétrica da céria

A condutividade elétrica em materiais cerâmicos é dada pela movimentação de íons sob a ação de um campo elétrico. Esses íons se difundem pela rede cristalina, e para que isso ocorra é necessário um gradiente de potencial químico (difusão) ou um gradiente de potencial elétrico (condutividade elétrica) [34]. A condutividade elétrica em cerâmicas iônicas é uma propriedade termicamente ativada, sendo também dependente da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de gás circundante, da concentração de dopantes e da microestrutura [35]. A condutividade elétrica (σ) pode ser expressa pela equação (2.1), na qual n é o número de portadores de carga, q a carga elétrica e μ a mobilidade dos portadores de carga.

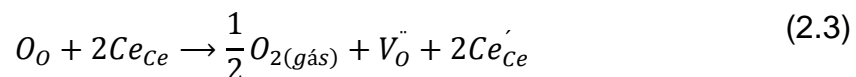
$$\sigma = nq\mu \quad (2.1)$$

A condutividade eletrônica ocorre pela presença de defeitos eletrônicos em posições do Ce. O movimento destes defeitos eletrônicos se baseia no movimento par de defeito (portador eletrônico e sua distorção da rede

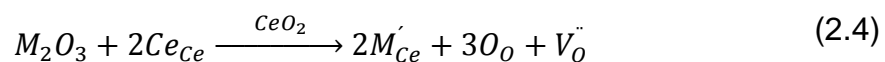
crystalina) sob a ação de um campo elétrico aplicado. A distorção na rede cristalina é causada pela polarização do portador pela mudança dos estados de valência de +3 e +4 do cério. Assim, portador e a sua distorção na rede cristalina se movimentam juntos acompanhando o campo elétrico aplicado, isto é conhecido como mecanismo *hopping* [36]. A condutividade iônica é dada pela movimentação de íons pelas vacâncias, que são geradas por meio da dopagem com elementos com valência diferente do Cério. Para que um íon possa se mover, precisa receber uma energia térmica suficiente para poder atravessar a barra energética entre duas posições de rede. A condutividade iônica (σ_i) é dada pela equação (2.2), na qual σ_0 , E_a , k e T são, respectivamente, o fator pré-exponencial da condutividade, a energia de ativação, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

As vacâncias ocorrem naturalmente na céria pura, com a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} , em altas temperaturas, na presença de uma atmosfera redutora [37], segundo a equação (2.3), conforme a notação de Kröger-Vink [38]:



na qual 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. A reação de formação de vacâncias pela introdução de dopantes trivalentes (M), usando a notação de Kröger-Vink [38], é descrita pela equação (2.4), em que M'_{Ce} é cátion de valência 3+ em sítio de valência 4+.



$$[M'_{Ce}] = 2[V_O] \quad (2.5)$$

Deve-se ressaltar que a redução, reação (2.3), pode também ocorrer na céria dopada. Os dopantes mais utilizados com a céria são gadolína (Gd_2O_3), samária (Sm_2O_3) e ítria (Y_2O_3), por apresentarem um raio iônico crítico próximo da céria. O raio iônico crítico (r_c) pode ser entendido como o valor do raio iônico do dopante ideal no qual o valor do parâmetro de rede seria igual ao do óxido não dopado, na qual a inclinação de Vegard seria igual a zero [15,39]. Para íons trivalentes o valor de r_c diverge entre alguns autores, sendo que Inaba [40] reporta o valor de 1,038 Å e Hong e Virkar [41] o valor de 1,024 Å. A inclinação de Vegard (X) é uma relação linear entre o parâmetro de rede e a concentração de soluto [39], na qual são levadas em conta as diferenças de raios iônicos, valências e eletronegatividades dos cátions dopantes e o da rede. Para a céria, a inclinação de Vegard pode ser descrita pela equação (2.6) [39], onde a solubilidade de um dopante na céria é inversamente proporcional ao quadrado da inclinação de Vegard (X):

$$X = (0,0220r_i + 0,00015z_i) \quad (2.6)$$

onde r_i é a diferença de raio iônico entre o dopante e o Ce^{4+} em coordenação 8, e z_i é a diferença de carga entre o dopante e o Ce^{4+} . Na Tabela 2.2 são listados os principais dopantes utilizados na céria, assim como seus respectivos raios iônicos e inclinação de Vegard.

Portanto, a presença de um dopante influenciará o equilíbrio da reação (2.3), por meio da mudança da concentração de vacâncias de oxigênio e pela redução da concentração de Ce_{Ce} . Os defeitos responsáveis pelo aumento de condutividade da céria ocorrem para manter a neutralidade elétrica na estrutura cristalina do material.

A concentração de vacâncias é dada pela reação de neutralidade elétrica mostrada na equação (2.5), que indica uma linearidade na dependência da concentração de dopantes. Se todas as vacâncias são livres para se mover, a concentração de vacâncias móveis é igual à fração estequiométrica de

vacâncias. Contudo, interações entre defeitos podem ocorrer, por meio da formação de defeitos como $\{M'_{Ce}V''_O\}$ e estes em grande quantidade podem se ordenarem, resultando na formação de uma segunda fase [15,42].

Quando a concentração de dopantes é elevada, pode ocorrer a formação do microdomínios, que são responsáveis pela redução da condutividade elétrica pelo aprisionamento de vacâncias de oxigênio através da rede [43]. Estes microdomínios são formados porque cátions trivalentes tendem a formar os domínios, levando consigo as vacâncias de oxigênio devido à exigência de neutralidade elétrica [44].

Tabela 2.2: Inclinações de Vegard para os principais dopantes utilizados em céria [45].

Elemento	Raio iônico para número de coordenação 8 (Å) [46]	Inclinação de Vegard (x10 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
Na ⁺	1,18	1
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

Tendo em vista todos os fatores citados anteriormente que podem modificar a condutividade da céria, uma ferramenta para avaliar a condutividade se faz necessária. A espectroscopia de impedância tem se mostrado muito capaz na quantificação das contribuições de cada constituinte que compõem uma microestrutura, como grão, contorno de grão ou interfaces.

2.4 Espectroscopia de Impedância

Grande aliada dos pesquisadores, a Espectroscopia de Impedância (EI) é utilizada quando se deseja caracterizar eletricamente as propriedades de um material. A EI é o método mais comum para a caracterização elétrica de eletrólitos sólidos, em função da sua capacidade de separar mecanismos de condução por meio do tempo de relaxação, quando uma tensão alternada é aplicada. A impedância é representada em um plano complexo no qual a parte real corresponde à parte resistiva e a parte imaginária refere-se à parte capacitiva. O diagrama complexo apresentará semicírculos, a cada um deles está associado um elemento resistivo e um elemento capacitivo. Além da impedância (Z), outras grandezas podem ser determinadas pela EI, como o módulo (M), admitância (Y), permissividade elétrica (ϵ), condutividade (σ), resistividade (ρ) e tangente de perda ($\tan \delta$) [47]. Na equação (2.7) é mostrada uma expressão para a impedância em função da frequência, na qual $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa do material e ω é a frequência da tensão aplicada. A equação (2.8) mostra a dependência da parte real e da parte imaginária da impedância em função da resistência elétrica e capacitância do interior do grão e do contorno de grão. As outras grandes possíveis a partir da EI são expressas nas equações de números (2.10) a (2.15), sendo $C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{l}$, em que ϵ_0 , A e l são, respectivamente, permissividade do vácuo, área da secção reta da região de aplicação do campo (área do eletrodo) e espessura da amostra.

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.7)$$

$$Z' = \frac{R_{gr\tilde{a}o}}{1 + (\omega R_{gr\tilde{a}o} C_{gr\tilde{a}o})^2} + \frac{R_{contorno}}{1 + (\omega R_{contorno} C_{contorno})^2} \quad (2.8)$$

$$Z'' = \frac{R_{gr\tilde{a}o}(C_{gr\tilde{a}o}R_{gr\tilde{a}o}\omega)}{1 + (\omega R_{gr\tilde{a}o}C_{gr\tilde{a}o})^2} + \frac{R_{gr\tilde{a}o}(C_{contorno}R_{contorno}\omega)}{1 + (\omega R_{contorno}C_{contorno})^2} \quad (2.9)$$

$$M^* = i. \omega. C_0 Z^* \quad (2.10)$$

$$Y^* = Z^{*-1} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon^* = i. \omega. C_0 (Z^*)^{-1} \quad (2.12)$$

$$\sigma^* = \frac{Y^* C_0}{\epsilon_0} \quad (2.13)$$

$$\rho^* = \frac{Z^* C_0}{\epsilon_0} \quad (2.14)$$

$$\tan \delta = \frac{Z'}{Z''} \quad (2.15)$$

A análise de dados experimentais que resultam em semicírculos no plano complexo, como o da Figura 2.5 (a), 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 2.5 (b) 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 [48]. Na prática, a maioria das amostras não exhibe o comportamento ideal de Debye mostrado na Figura 2.5. 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 medida (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.

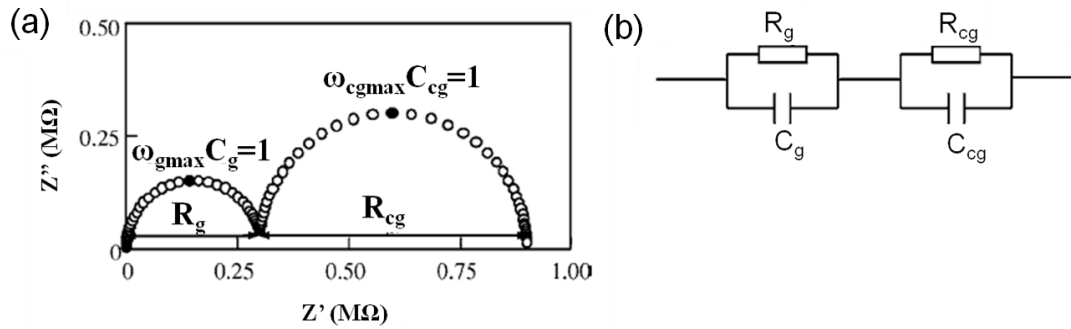


Figura 2.5: Esquema de um espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b) (R_g = resistência do interior do grão, R_{cg} = resistência do contorno de grão, C_g = capacitância do interior do grão, C_{cg} = capacitância do contorno de grão) [48].

A separação entre as distintas contribuições de cada fase e interface só é possível em um diagrama complexo quando as frequências de medida também são distintas para cada processo em pelo menos duas ordens de grandeza. Do contrário, ocorrerá uma superposição dos processos, o que impossibilitará a separação. 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}^*) definida como:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (2.16)$$

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 medida (ω_o):

$$\omega_o = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{n}}} \quad (2.17)$$

e uma vez que ω_o depende da capacitância real C ($\omega_o^{-1} = RC$), está pode ser obtida através de Q e n pela equação (2.18) [49]:

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (2.18)$$

A resistência elétrica total das cerâmicas é calculada pela soma em série das resistências iônicas do grão e do contorno de grão, sendo este último muito mais resistivo do que o primeiro. A energia de ativação do grão também é menor do que a do contorno de grão, o que torna importante buscar maneiras de aumentar sua condutividade iônica, já que ele contribui para a condutividade total, principalmente para temperaturas intermediárias de operação, na faixa de 600 °C [7].

Um modelo para interpretação dos mecanismos de condução para sistemas com duas contribuições é o modelo de camada de tijolos (MCT) do inglês *Brick Layer Model* [50]. Nesse modelo, os grãos são considerados justapostos e homogêneos, sendo envoltos pela segunda fase, no caso o contorno de grão, que por natureza é bloqueante da condução elétrica. Contudo esse modelo falha ao considerar as contribuições discretas de grão e contorno de grão, levando a formação de dois semicírculos bem distintos [47]. Na Figura 2.6 são comparados esquematicamente uma microestrutura real e o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolos. 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, c_{cg}^{\perp} = contorno de grão perpendicular às interfaces dos eletrodos e c_{cg}^{\parallel} = contorno de grão paralelo às interfaces dos eletrodos [51]. Quando sistemas reais são analisados, observa-se que os semicírculos não são perfeitos, em razão da proximidade dos tempos de relaxação dos processos, isso porque a distribuição de grãos e de contornos de grãos não segue o arranjo ideal do modelo da camada de tijolos.

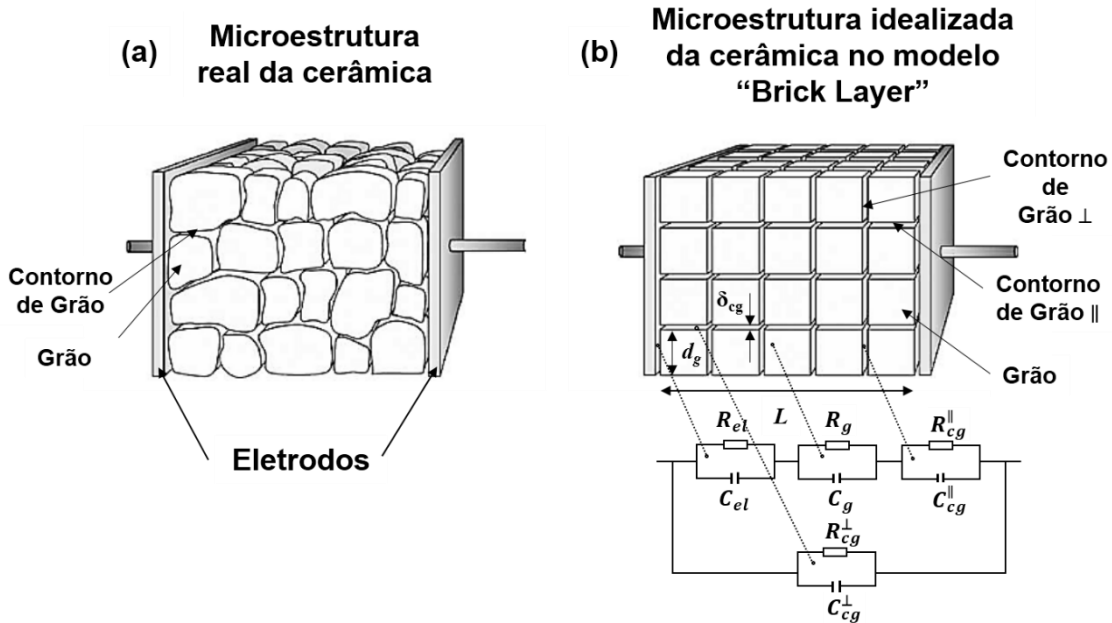


Figura 2.6: Representação esquemática de (a) microestrutura real de uma cerâmica e em (b) o modelo idealizado da estrutura de camada de tijolo, adaptado de [51].

O cálculo da condutividade de cada contribuição, considerando uma amostra de microestrutura homogênea, num circuito equivalente como mostrado na Na Figura 2.6 (b) torna-se possível. O cálculo da condutividade do grão σ_g é obtido pela equação (2.19):

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (2.19)$$

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

Da mesma forma a condutividade do contorno de grão macroscópica é calculada, equação (2.20), levando em consideração a contribuição da resistência de todos os contornos de grão (R_{cg}),

$$\sigma_{cg}^{macro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{L}{A} \quad (2.20)$$

Como a área de contorno de grão paralela ao fluxo de corrente é menor do que a área do eletrodo um ajuste é necessário para 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 [52]:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \sigma_{cg}^{macro} \frac{\delta_{cg}}{d_g} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{\delta_{cg} L}{d_g A} \quad (2.21)$$

Uma maneira de se obter σ_{cg}^{micro} é usar os valores de resistência, capacitância e permissividades chegando à equação [52]:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{\varepsilon_{cg} \varepsilon_o}{R_{cg} C_{cg}} \quad (2.22)$$

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) [52],

$$\varepsilon_g = \frac{C_g L}{\varepsilon_o A} \quad (2.23)$$

dessa forma, a equação (2.22) se torna:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_g}{R_{cg} C_{cg}} \frac{L}{A} \quad (2.24)$$

É possível calcular a espessura do contorno de grão igualando as

equações (2.21) e (2.24):

$$\delta_{cg} = \frac{C_g}{C_{cg}} d_g \quad (2.25)$$

Entender o que acontecesse no contorno de grão é importante porque um efeito bloqueante é observado na presença de impurezas, segregação de dopantes, fases secundárias, formação de fases vítreas durante a sinterização e ordenamento local induzido no contorno de grão [7]. Mesmo em materiais de pureza elevada, uma carga espacial existe nos contornos de grão causando um efeito bloqueante no contorno. O núcleo do contorno de grão é uma região com espessura de alguns parâmetros de rede, formado por átomos provenientes de direções cristalinas diferentes com ligações químicas incompletas, o que gera um excesso de energia livre. Que por sua vez, leva a um efeito de depleção ou acumulação de espécies iônicas e/ou eletrônicas no núcleo do contorno de grão. Dessa forma, a sua concentração destas espécies no núcleo do contorno de grão aumenta, levando a formação de uma carga líquida. Para o caso da ZrO_2 e CeO_2 dopados com cátions receptores de elétrons, os núcleos de contornos de grão são carregados positivamente, levando a depleção de vacâncias de oxigênio nas camadas de cargas espacial. As cargas espaciais são provenientes da segregação de dopantes trivalentes próximas do contorno de grão, gerando um potencial de cargas espaciais, o que bloqueia o movimento das vacâncias [53]. Dessa forma, conhecendo a espessura do contorno de grão é possível estimar a espessura da camada de carga espacial, λ^* :

$$\delta_{cg} = 2\lambda^* + b \quad (2.26)$$

onde b é a espessura do núcleo do contorno de grão. A espessura de um contorno de grão 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, por isso a δ_{gb} normalmente é considerada como $\delta_{gb} \approx 2\lambda^*$ [54].

Na Figura 2.7 é mostrado um esquema que exemplifica o comportamento da concentração de vacâncias e de dopantes na camada de carga espacial e no núcleo do contorno de grão. Um contorno de grão é consistindo em um núcleo com carga positiva compensada por duas camadas de carga espacial adjacentes com cargas negativas. O valor de x corresponde a distância do interior do grão ($x=\infty$) à interface entre a camada de carga espacial e o núcleo de contorno de grão ($x=0$), enquanto que longe do interior de grão. 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 [55].

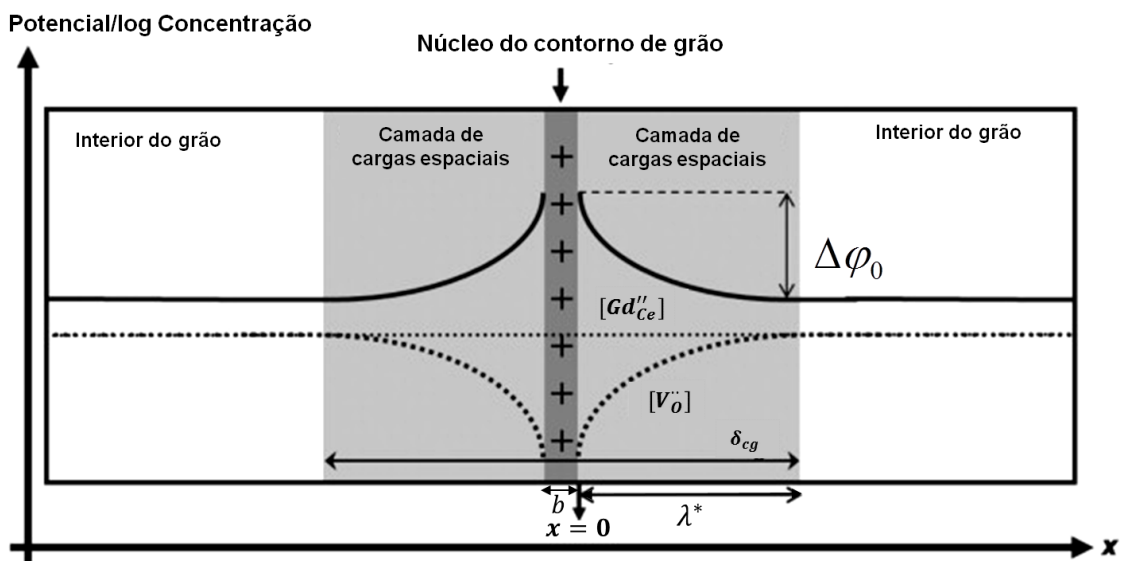


Figura 2.7: Comportamento das concentrações de vacâncias e dopante em função da distância da interface do núcleo do contorno de grão com a camada de carga espacial ao interior do grão, adaptada de [55].

Por meio da altura da barreira de potencial Schottky [56] pode se quantificar o potencial de carga espacial do contorno de grão, $\Delta\varphi(x)$, numa posição x . Segundo o modelo, a barreira pode ser entendida como sendo a

diferença entre o potencial da interface do contorno de grão ($x = 0$), em relação ao interior do grão ($x = \infty$), ou seja, $\Delta\varphi(0) = \varphi(0) - \varphi(\infty)$, calculado a partir da resolução numérica da equação (2.27); onde σ_g é a condutividade do grão; σ_{cg}^{micro} , a condutividade específica de contorno de grão; K_B a constante de Boltzmann; e a carga elementar e T a temperatura absoluta.

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_{cg}^{micro}} = \frac{\exp(2e\Delta\varphi(0)/K_B T)}{4e\Delta\varphi(0)/K_B T} \quad (2.27)$$

Conhecendo o valor de $\Delta\varphi(0)$, pode-se calcular a concentração de vacâncias de oxigênio que sofrem depleção na camada de carga espacial $[V_{\dot{O}}](x)$, de acordo com a equação (2.28), onde x é a distância da interface entre o núcleo do contorno de grão e a camada de carga espacial, assim na interface $x = 0$; λ_D o comprimento de Debye, que é o excesso da distância que a separação significativa da carga pode ocorrer e, λ^* a espessura da camada de carga espacial, calculado pela equação (2.29).

$$\frac{[V_{\dot{O}}](x)}{[V_{\dot{O}}](Gr\ddot{a}o)} = \begin{cases} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - \lambda^*}{\lambda_D}\right)^2\right], & x \leq \lambda^* \\ 1, & x > \lambda^* \end{cases}, \quad (2.28)$$

$$\lambda^* = 2\lambda_D \sqrt{\frac{e\Delta\varphi(0)}{K_B T}} \quad (2.29)$$

A espectroscopia de impedância mostra-se como uma excelente aliada na obtenção de características elétricas de um material, tendo em vista todas as possibilidades de informações possíveis através de correlações obtidas a partir de simples valores de resistência e capacitância, como descrito neste capítulo.

Os sistemas de compósitos heterogêneos também não são descritos pelo modelo da camada de tijolos, o que torna difícil avaliar as contribuições das fases individualmente e das interfaces formadas pelas fases. Assim, a

análise das propriedades elétricas de compósitos necessita de um entendimento melhor para sejam desenvolvidos modelos que expliquem a contribuição de cada fase ou interface [57].

2.5 Sinterização de cerâmicas

A sinterização é um processo termicamente ativado em que uma cerâmica composta por um pó conformado é convertido em uma peça rígida e densa, devido ao transporte de matéria. A temperatura de tratamento térmico usada é abaixo da temperatura de fusão dos materiais que constituem a composição da cerâmica. Esta definição é utilizada para processos de sinterização que ocorrem no estado sólido, contudo, há o processo de sinterização em presença de fase líquida se baseia na fusão de um dos componentes ou impurezas que compõem a composição e/ou reações que originam uma fase líquida (pontos eutéticos e peritéticos). As variáveis envolvidas no processo de sinterização são muitas a ser consideradas para que se possa obter a máxima densificação em função do tempo, tais como temperatura, composição química, distribuição de tamanhos de grãos, distribuição de tamanhos de poros e atmosfera [58].

2.5.1 Sinterização no estado sólido

Na sinterização no estado sólido (SES) durante o processo termicamente ativado ocorre a aproximação das partículas, e quando ocorre contato de duas partículas há a formação e crescimento de um pescoço nesta região. A força motriz para fluxo de átomos do interior do grão para a região de pescoço vem da redução da energia total de superficial e das interfaces do sistema. Sendo que a temperatura de sinterização e o tamanho das partículas vão influenciar na velocidade do transporte de matéria. Isto porque o aumento da temperatura tem como função enfraquecer as ligações químicas entre os átomos e quanto menor for a partícula, maior sua área superficial e, portanto, maior a força motriz para promover a difusão [59]. A energia das interfaces, contornos de grão, é muito menor do que a energia de superfície, poros, de

forma que a eliminação dos poros e formação de contornos de grão leva a densificação.

O fluxo de matéria transportada vai depender do tipo de mecanismo de transporte, podendo ser superficiais (evaporação-condensação, difusão superficial ou difusão volumétrica) ou volumétricos (difusão volumétrica, por contorno de grão ou por escoamento viscoso). Na Figura 2.8 são indicados os caminhos possíveis para o transporte de matéria, sendo que somente os mecanismos 4, 5 e 6 proporcionam densificação com remoção de material da região do contorno de grão causando retração da amostra. Os mecanismos 1, 2 e 3 produzem mudanças microestruturais, mas sem causar retração ou densificação da amostra. No processo de densificação acontecem ligações de partículas sólidas ou a formação de pescoço seguido pelo fechamento contínuo de poros [60].

A sinterização no estado sólido em três estágios. Estes se confundem durante a sinterização, não apresentando um ponto determinando para começo e fim, se sobrepondo uns aos outros.

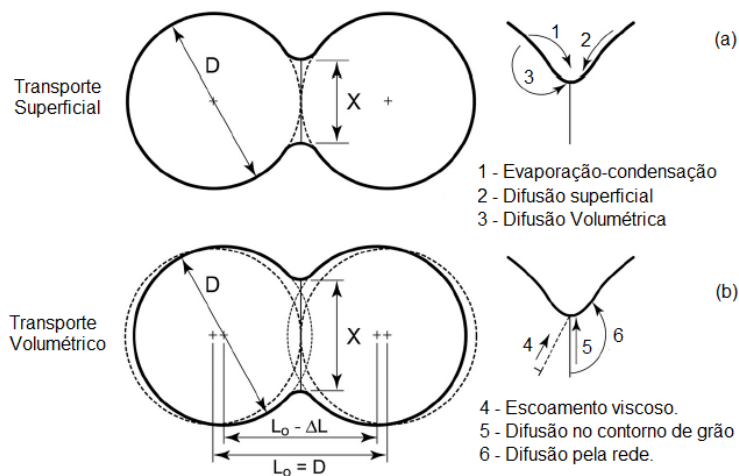


Figura 2.8: Mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização no estado sólido: (a) superficial e (b) volumétrico. D corresponde ao diâmetro das esferas e X o diâmetro do pescoço. Adaptado de [61].

No primeiro estágio, ocorre o rearranjo das partículas de pó e a formação de um pescoço, isto é, uma forte ligação entre os pontos de contato com das partículas. A densidade relativa aumenta para valores entre 50 e 60 %, devido ao maior empacotamento das partículas. No estágio intermediário, na qual ocorre retração e redução da porosidade da amostra, com a formação e contornos de grãos com o crescimento dos grãos as custas dos grãos menores, esse processo continua até que ocorra a formação de porosidade aberta e fechada. Nesse estágio a densidade pode alcançar até 90 % da teórica. Por fim, no estágio final, ocorre o fechamento e eliminação dos poros, devido a difusão de vacâncias contidas nos contornos de grãos, região essa de elevada desordem, o que por sua vez torna a difusão através do contorno de grão muito mais rápida. É nesse estágio que ocorre o crescimento dos grãos [62]. A Figura 2.9 demonstra a microestrutura desenvolvida durante os estágios de sinterização no estado sólido, desde a mistura dos pós até a densificação final. As variáveis mais comuns que afetam a sinterização no estado sólido são: temperatura, densidade a verde, uniformidade da microestrutura a verde, atmosfera, impurezas, distribuição e tamanho de partículas [63].

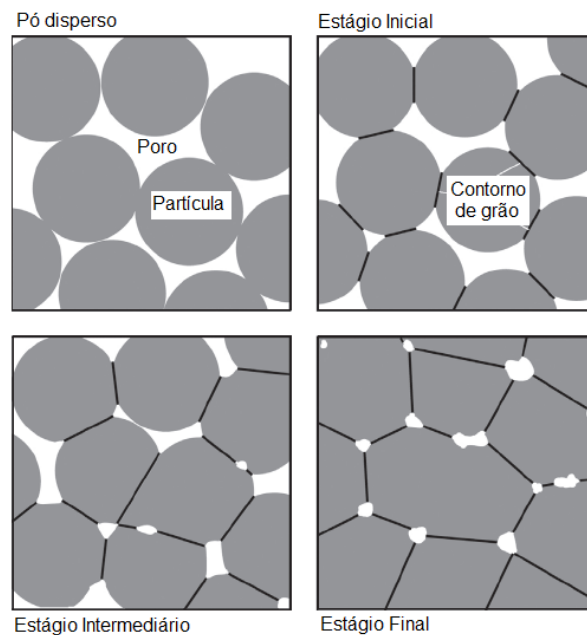


Figura 2.9: Estágios de sinterização no estado sólido, mostrando a mistura de pós, passando pelo estágio inicial, intermediário e terminando com a densificação final da cerâmica. Adaptado de [61].

2.5.2 Sinterização em presença de fase líquida

Diferente da sinterização no estado sólido, a sinterização em presença de fase líquida (SFL) exige a fusão de um dos materiais que compõem a composição da cerâmica. Assim, a partir da fusão de um dos componentes, normalmente chamado de aditivo, um líquido é formado e, se o líquido molhar o sólido e este for solúvel no líquido, ocorrerá transporte de massa através do líquido. Na presença de fase líquida os três estágios não se confundem, como no estado sólido, sendo bem definidos.

No primeiro estágio, o processo de sinterização acontece no estado sólido, até que a temperatura seja suficiente para a fusão do aditivo, quando então, ocorre o rearranjo das partículas, onde as forças capilares do líquido aproximam as partículas, aumentando a densidade e a retração. No segundo estágio, há uma solução-precipitação, na qual ocorre uma dissolução da parte sólida no líquido, nomeado de solução, causando uma supersaturação levando a precipitação da fase sólida (reprecipitação). Nesta etapa, a densidade depende da quantidade de matérias transferida através do líquido e a acomodação dos grãos leva à eliminação dos poros. Por fim, no estágio final, o crescimento dos grãos acontece pela migração de átomos pelos contornos de grãos devido a sua curvatura, tanto por difusão no estado sólido, quanto através de uma fina camada intermediária de líquido [61]. A Figura 2.10 ilustra a microestrutura gerada durante os estágios de sinterização em presença de uma fase líquida.

A sinterização em presença de fase líquida pode apresentar quatro variantes como a fase líquida permanente, na qual as duas fases coexistem ao final do processo; a transiente, onde a fase líquida desaparece após um tempo; a reativa, na qual a mistura dos pós reage em altas temperaturas e iniciam o processo de sinterização devido à alta energia exotérmica liberada; e por fim o supersólido, onde o pó inicial é uma liga formada por partículas que contêm aditivos em seu interior, e com o aquecimento, a fase líquida é formada dentro de cada partícula [61].

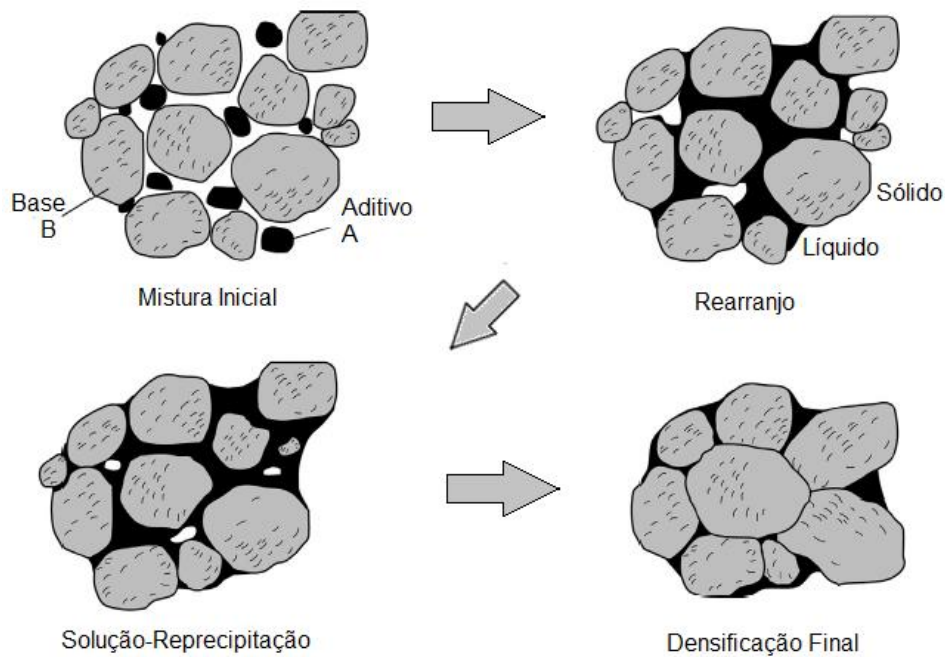


Figura 2.10: Mudanças na microestrutura durante os estágios de sinterização em presença de fase líquida, começando com a misturas dos pós e poros entre as partículas, com aquecimento ocorre sinterização no estado sólido até a fusão do aditivo, levando ao rearranjo, solução-precipitação e crescimento de grão. Adaptado de [61].

2.5.3 Energias de superfície

No processo de sinterização dois processos estão em competição, a densificação e o *coarsening*, para consumir o excesso de energia superficial do sistema. No *coarsening* a redução da energia se dá pelo crescimento dos grãos onde os grãos maiores crescem às custas da evaporação dos menores, sem, no entanto, causar retração. Na densificação a redução da energia superficial total se dá pela eliminação das interfaces sólido/vapor pela criação de contornos de grãos e eliminação de poros levando à densificação e retração. Mas se o processo de *coarsening* for mais rápido, ambos os grãos e poros irão crescer com o tempo. Dessa forma, a densificação fica dependente da energia de superfície de contorno de grão, γ_{cg} , que deve ser menor que 2 vezes a energia de superfície sólido/vapor, γ_{sv} , conforme a equação (2.30):

$$\gamma_{cg} = 2\gamma_{sv}\cos\frac{\phi}{2} \quad (2.30)$$

O ângulo de equilíbrio diedral ϕ , para reações no estado sólido e ψ para reações em presença de fase líquida são análogos, e assumem valores próximos de 120° para sistemas de óxidos cerâmicos [63]. Uma representação esquemática do equilíbrio do ângulo diedral entre as interfaces sólido/líquido e sólido/vapor é mostrada na Figura 2.11.

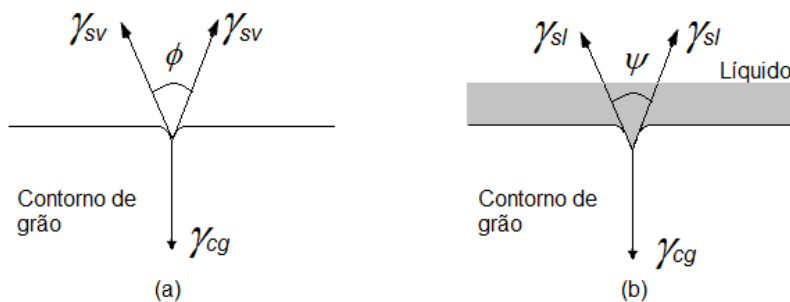


Figura 2.11: Ângulo diedral entre (a) contorno de grão e interface sólido/vapor e (b) contorno de grão e fase líquida. Adaptado de [63].

A eficiência do processo de densificação será afetado por qualquer variável que venha alterar o equilíbrio do ângulo diedral, sendo que para valores de $\phi > 120^\circ$, ocorrerá um incentivo ao crescimento dos grãos e para valores de $\phi < 120^\circ$, ocorrerá uma redução dos tamanhos de grãos [63]. Além disso, outro fator que irá influenciar a densificação está relacionado ao número de coordenação (N_c) dos poros, isto é, o número de fronteiras, de forma que há um valor limite, sendo que se $N_c < 12$ o poro irá encolher, enquanto que para um $N_c > 12$, o poro irá crescer, dificultando a retração, levando a formação de porosidade residual no material sinterizado [60].

Quando o processo de sinterização ocorre em presença de fase líquida, mais energias de interfaces devem ser levadas em consideração como a energia de superfície líquido/vapor, γ_{lv} , e a energia de superfície sólido/vapor, γ_{sv} , e a energia de superfície sólido/líquido, γ_{sl} . O ângulo de equilíbrio entre essas energias dirá se o líquido formado irá molhar a superfície ou se este irá escorregar por ela. Este ângulo, nomeado de ângulo de molhamento, θ , está

relacionado com as energias de superfície, conforme a equação (2.31), de forma que altos valores de γ_{sv} e baixos valores de γ_{sl} e/ou γ_{lv} irão promover o molhamento [60,61,64].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.31)$$

A Figura 2.12 compara a diferença no ângulo de molhamento de uma superfície, onde para ângulos entre 0 e 90 ° a sinterização ocorre em presença de o líquido molha a superfície e a difusão ocorre através do líquido. E para ângulos de molhamento maiores do que 90 °, o líquido não molha a superfície, e a sinterização se dá no estado sólido.

Para que a microestrutura se desenvolva é importante que o líquido penetre nos contornos de grãos, levando a quebra de aglomerados e para que isso ocorra, a condição necessária para a penetração e separação do grão com um filme fino de líquido é $\gamma_{cg} > 2\gamma_{sl}$. Isto implica que o ângulo diedral de equilíbrio deve ser zero e são desejáveis altos valores de γ_{cg} e baixos valores de γ_{sl} [64].

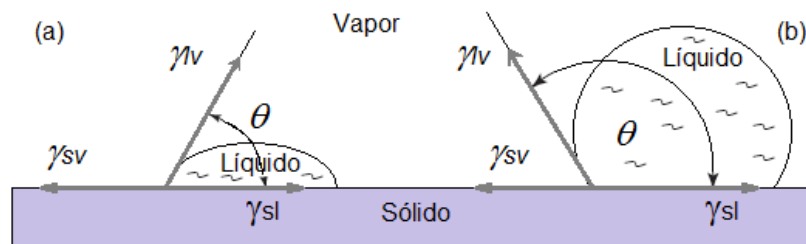


Figura 2.12: Ângulo de molhamento: (a) Sistema de forças atuando quando o líquido molha a superfície e em (b) quando o líquido não molha a superfície. Adaptado de [61].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carbonatos: visão geral

Os carbonatos são compostos inorgânicos que possuem o ânion CO_3^{2-} , cuja principal característica é sua insolubilidade em água. As únicas exceções são o carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e os dos carbonatos formados a partir dos metais alcalinos (Li, K, Na, Rb, Cs e Fr). A formação destes carbonatos pode se dar a partir da reação de ácido carbônico (H_2CO_3) com óxidos básicos. O principal produto formado da reação de carbonatos com ácidos é o dióxido de carbono (CO_2), devido à instabilidade do carbonato quando em contato com o íon H^+ .

O carbonato de sódio (Na_2CO_3) também conhecido como soda calcinada ou soda sal, é um sal branco e translúcido. Ele é um membro da família química de cloro-álcali e compete com soda cáustica como uma fonte de alcalinos (óxido de sódio) em vários processos. Cerca de 70 % da produção mundial de carbonato de sódio é derivado de processos sintéticos e 30 % são recuperados a partir de depósitos naturais de trona e salinas. O carbonato de sódio comercial é altamente purificado e é vendido em várias categorias que diferem principalmente na densidade a granel. Em 2012, o carbonato de sódio foi produzido em mais de 100 fábricas localizadas em trinta países do mundo. Capacidade total efetiva foi de cerca de 62 milhões de toneladas por ano, dos quais 42 % se concentram na Ásia, 24 % na América do Norte e 18 % na Europa [65].

O carbonato de lítio (Li_2CO_3) é um sal branco que comumente encontrado em esmaltes, óculos especiais e utensílios de cerâmica especiais. É também usado como aditivo para eletrólito fundido de fluoreto de alumínio no processo de Hall-Heroult. É o material de partida para preparar muitos outros sais de lítio. O composto também é usado em medicina, como um antidepressivo.

As características físico-químicas do carbonato de sódio e carbonato de lítio estão resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Principais características físico-químicas do carbonato de sódio e do carbonato de lítio [66].

Característica	Carbonato de Sódio	Carbonato de Lítio
Fórmula Molecular	Na_2CO_3	Li_2CO_3
Massa Molar	105,9984 g/mol	73,891 g/mol
Densidade	2,54 g/cm ³	2,11 g/cm ³
Ponto de Fusão	851 °C	723 °C
Ponto de Ebulição	1600 °C	1310 °C
Solubilidade em água	22 g/100 ml (20 °C)	1,32 g/100 ml (20 °C)

Além das aplicações citadas, o carbonato de lítio tem sido usado juntamente com o carbonato de sódio na produção de eletrólitos para células a combustível, devido ao ponto eutético formado pelo binário $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, na relação molar de 48:52, como mostra a Figura 3.1 [22]. Este ponto eutético permite reduzir a temperatura de fusão dos carbonatos de sódio e lítio para 499 °C, temperatura bem inferior da fusão de carbonato individualmente.

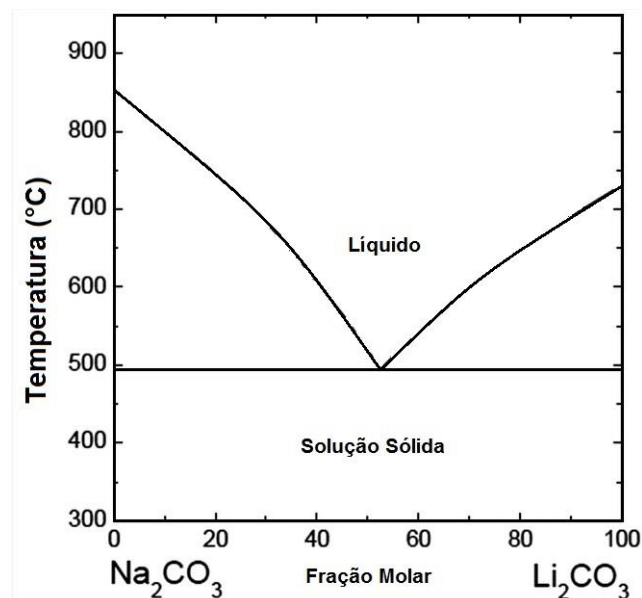


Figura 3.1: Diagrama de fases para o binário $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, adaptado de [22].

3.2 Compósitos de céria dopada – carbonatos

Baseado no que foi mencionado anteriormente sobre eletrólitos sólidos, sobre as vantagens e desvantagens do uso da zircônia e sobre a necessidade

de um condutor iônico de elevada condutividade em temperaturas inferiores a 1000 °C, a céria vem se mostrando promissora, mesmo tendo alguns problemas técnicos a serem resolvidos, por exemplo, a baixa sinterabilidade mesmo a temperaturas superiores a 1500 °C, levando à redução da céria e gerando condutividade eletrônica. Uma possível alternativa está na utilização de células a combustível de carbonato fundido (CACCF), contudo a corrosão do material é um grande obstáculo a ser solucionado.

Bin Zhu e colaboradores [28] nos últimos 13 anos vêm trabalhando para resolver as limitações das células CACCF, fazendo descobertas empíricas a respeito de materiais compósitos de carbonatos sólidos com céria. Um exemplo do potencial dos compósitos baseados em céria é mostrado na Figura 3.2, na qual são comparadas as condutividades elétricas de diversos compósitos baseados em céria-carbonato (CCC), céria dopada com gadolínio (CGD) e zircônia estabilizada com ítria (ZEI) [28,67]. Observa-se que a condutividade iônica dos compósitos baseados em céria é muito maior que a da CGD e ZEI, assumindo valores entre 0,001-0,2 Scm⁻¹ para temperaturas entre 400-600 °C [28].

Wei Zhu e colaboradores [30] mostraram em seu trabalho o efeito da adição de carbonatos na condutividade elétrica da céria dopada com samária (Sm₂O₃) (CDS), usando uma mistura de Li₂SO₄ e K₂CO₃ para produzir compósitos de óxido de samário – carbonato e compósitos de céria dopada com samária – carbonatos, ambos sinterizados a 600 °C por uma hora. Foi constatado que os carbonatos elevaram a condutividade elétrica tanto da CDS – carbonato quanto da samária – carbonato, se comparada com a da CDS sinterizada a 1400 °C por 5 horas. A Figura 3.3 exemplifica o efeito da adição de carbonatos na condutividade em função da temperatura. Nela se observa que acima de 500 °C uma variação na energia de ativação dos compósitos, o que não ocorre na CDS. O comportamento das curvas dos compósitos é bem diferente da CDS, o que mostra o papel do carbonato nesse processo. Contudo, a condutividade elétrica não chega ao valor de 0,1 Scm⁻¹.

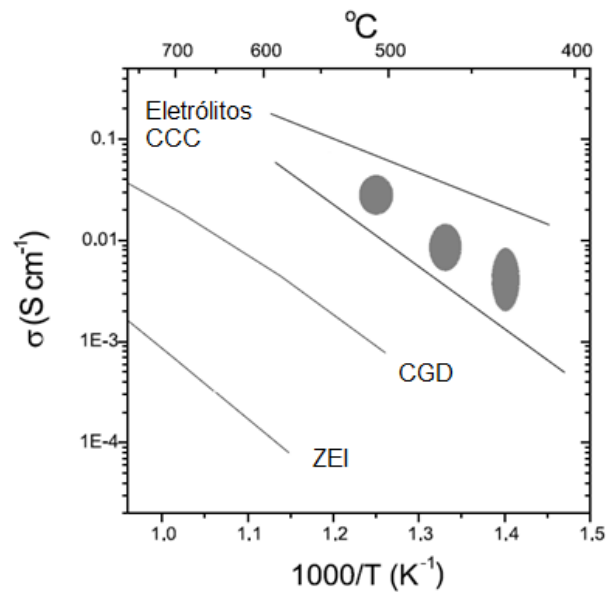


Figura 3.2: Condutividade elétrica de diversos compósitos baseados em céria (CCC), comparada à da céria dopada com gadolínio (CGD) e zircônia estabilizada com ítria (ZEI) [28,67].

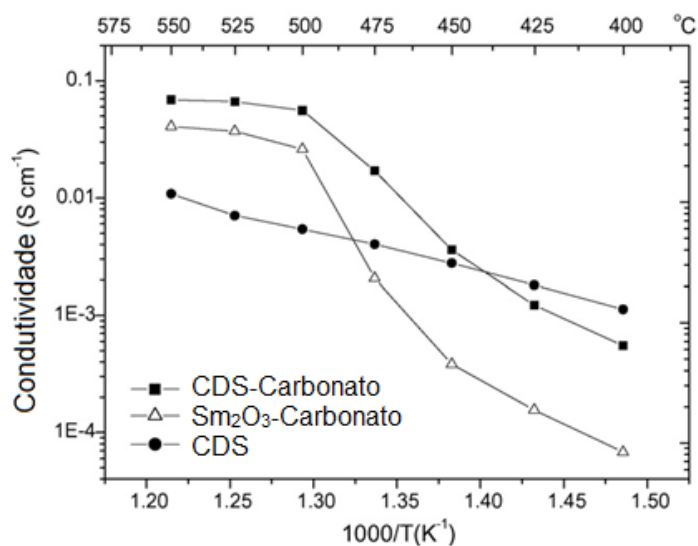


Figura 3.3: Efeito dos carbonatos Li_2SO_4 e K_2CO_3 na condutividade (medida ao ar). Céria dopada com samária (CDS); compósito samária (Sm_2O_3 – carbonato); céria dopada com samária – carbonato (CDS – carbonato) [30].

Posteriormente, Wu e colaboradores [68] obtiveram valores de condutividade iônica de $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ para céria dopada com samária (CDS), na

temperatura de 300 °C, apresentando uma energia de ativação em torno de 0,1 eV, utilizando um sistema com mistura das fases Li_2SO_4 e Al_2O_3 e produzindo nanopartículas com tamanho médio menor que 100 nm, por meio do processo de coprecipitação. Os autores concluíram que a condutividade superiônica foi causada pelas interfaces de uma fase condutiva e uma resistiva, formadas entre nanopartículas e mostrou-se maior que a CDS pura a 800 °C e ZEI a 1000 °C.

A condutividade superiônica acontece em materiais que permitem uma avalanche de íons através de sua estrutura, levando a valores excepcionalmente altos de condutividade iônica, no estado sólido [30]. A variação de energia de ativação na faixa de temperatura de 400-500 °C é associada a uma transição de fase superiônica/superprotônica na fase intermediária entre as fases constituintes [30,69], normalmente observadas para composições com frações volumétricas de carbonato acima dos 30 %, como pode ser observado na Figura 3.4. Contudo a mesma transição também é observada para valores inferiores a 30 % de carbonato [69], o que não significa uma contradição, visto que é reconhecido pelos próprios autores que as frações volumétricas de cada fase ou a distribuição homogênea delas não são as únicas características a influenciar as propriedades elétricas.

Em seu trabalho, Wei Zhu [30] mostrou como a condutividade elétrica depende da fração volumétrica de carbonato adicionada, na qual, para valores entre 20 e 30 % de fração volumétrica de $\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38}\text{CO}_3$ na composição de CDS ocorre um aumento significativo da condutividade elétrica, obtendo valores entre $0,06 - 0,07 \text{ Scm}^{-1}$ para temperaturas acima de 500 °C. Estes valores de fração volumétrica de carbonato foram associados como sendo valores típicos necessários para percolação de fase carbonato dispersa um material compósito. O efeito de percolação pode ser entendido como a formação de um caminho condutor, isto é, deve-se à presença de duas fases sólidas, sendo que uma possui moderada condutividade iônica e a outra é não condutora. O aumento na condutividade elétrica ocorre devido ao efeito de compósito, que acontece nas camadas interfaciais entre as fases condutora e isolante [67].

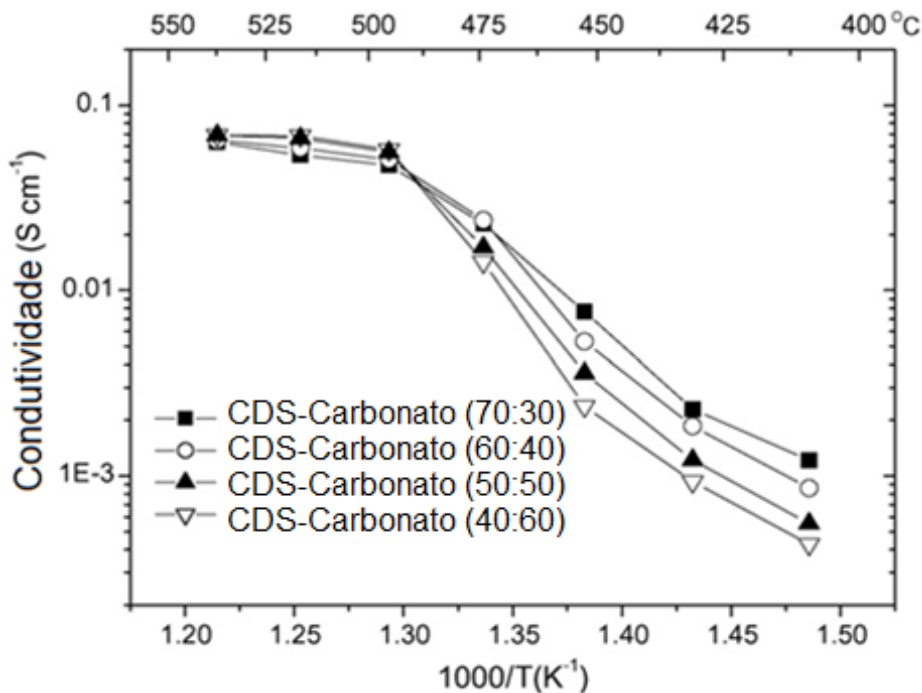


Figura 3.4: Dependência da condutividade com a temperatura do composto CDS – carbonato contendo de 30 a 60 % de carbonato [30].

Existem muitos parâmetros que influenciam os mecanismos de condutividade elétrica dos compostos, como composição, temperatura e estrutura. O tipo de portador envolvido na condutividade ainda não está totalmente esclarecido, mas já se dá crédito à condutividade conjunta de O^{2-}/H^+ , que maximiza a condutividade elétrica pela interface formada entre a fase condutora de íons O^{2-} e a protônica. Essa região de interface tem a capacidade muito maior de conter concentrações de íons O^{2-}/H^+ móveis que o interior dos grãos ou o *bulk* do material [20].

Ao longo dos anos, teorias foram surgindo como propostas para tentar explicar os mecanismos envolvidos no incremento da condutividade elétrica de materiais baseados em céria com a adição de diversas combinações de carbonatos em diferentes proporções. A Figura 3.5 exemplifica um mecanismo para a condutividade elétrica em materiais compostos, na presença de atmosfera com excesso de oxigênio (P'_{O_2}), e deficiente de oxigênio (P''_{O_2}). Nesse mecanismo, Bin Zhu [67] em 2003, propõe uma estrutura composta por fases condutoras de íons O^{2-} e fases condutoras de prótons H^+ . Ocorre a formação

de uma fase percolada na região de interface entre a fase condutora iônica e protônica sendo está, segundo o autor, a responsável pela elevada condutividade. Além do aumento da condutividade, outro efeito observado com a presença da fase percolada condutora é a redução da condutividade eletrônica em comparação aos sistemas de céria dopada [70,71].

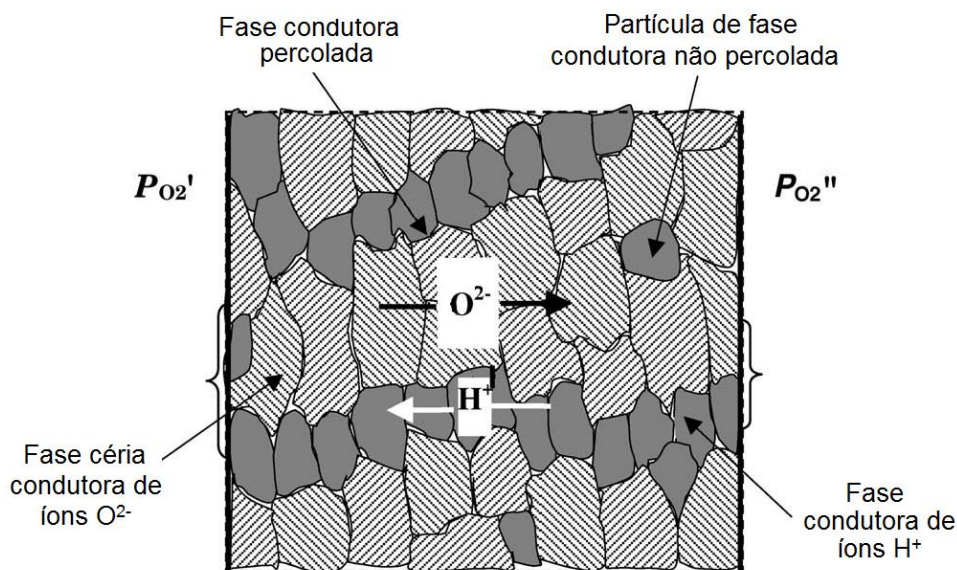


Figura 3.5: Duas fases percolativas interpenetradas entre a céria, condutora de íons oxigênio, e o sal, condutor protônico, sendo $P_{O_2}'' < P_{O_2}'$ [67].

Wang e colaboradores [72,73] trabalharam com sistema nanocompósito de CDS/ Na_2CO_3 utilizando 20 % em peso desse carbonato, sinterizado a $680\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Wang propôs [23] um duplo mecanismo de transporte iônico, onde os íons O^{2-} são transportados através do grão e os íons H^+ na região de interface do compósito. Durante um teste numa célula a combustível contendo esse nanocompósito como eletrólito foi observada a formação de água em ambos os eletrodos, corroborando para a veracidade da teoria do dual transporte de carga. Na Figura 3.6 é mostrado um esquema do mecanismo de transporte proposto por Wang, além das comparações entre uma CACOS com eletrólito convencional e uma com eletrólito de nanocompósito.

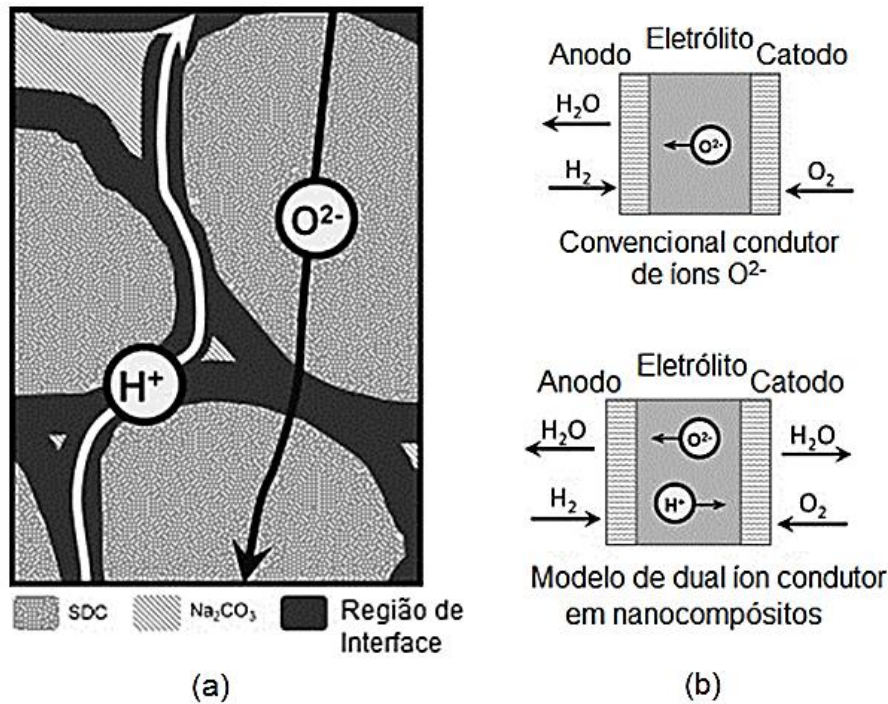


Figura 3.6: Em (a) um esquema para uma dual condução H^+/O^- , onde H^+ é transportado pela interface de CDS/ Na_2CO_3 ao mesmo tempo que O^- é transportado através dos grãos, em (b) uma comparação de entre um eletrólito para CACOS convencional com um baseado em CDS/ Na_2CO_3 , adaptado de [23].

Na Figura 3.7 é idealizado um modelo empírico para o deslocamento dos íons H^+ na interface da região do nanocompósito na presença de gás hidrogênio. Segundo o modelo proposto por Wang [23], os íons H^+ formam ligações meta-estável do tipo ponte de hidrogênio com a superfície de CDS e o grupo CO_3^{2-} e acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de transição de fase vítrea do carbonato de sódio [72], as ligações C–O passam a vibrar e flexionar, e o grupo CO_3^{2-} ganha mobilidade e rotação. Dessa forma ligações de hidrogênio são rapidamente formadas e quebradas na região de interface pela movimentação do grupo CO_3^{2-} , levando ao transporte efetivo de longo alcance de prótons impulsionado pelo gradiente de concentração de prótons. O grupo carbonato serve como uma ponte para que o hidrogênio se mova de uma ligação para outra, levando a um aumento da condutividade total.

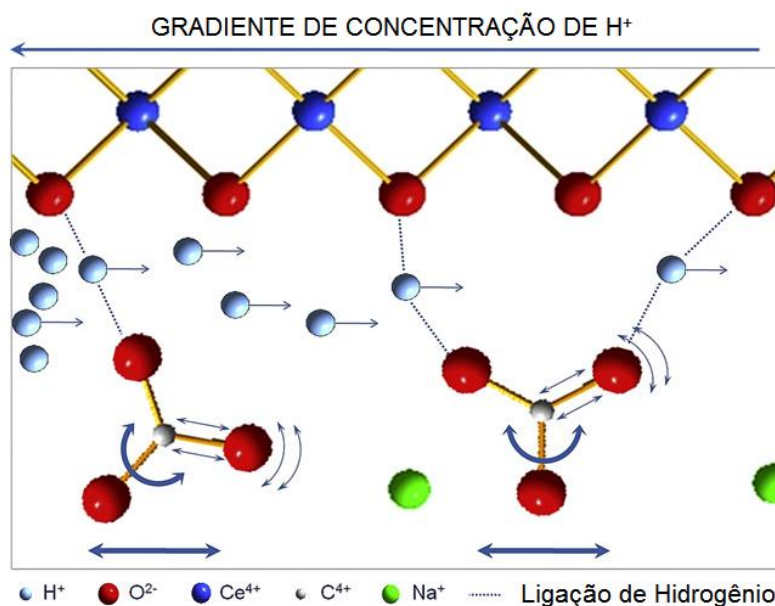


Figura 3.7: Caminho de deslocamento dos íons H⁺ no modelo de deslocamento para nanocompósitos de CDS/Na₂CO₃, adaptado de [23].

Um mecanismo de condução semelhante foi proposto por Zhao [74] no estudo de CDS/(Li_{0,52}Na_{0,48})₂CO₃ nas frações volumétricas 28,5, 47,3 e 60,6 % deste carbonato sinterizados a 650 °C por uma hora. Quando os gases CO₂ e O₂ são introduzidos o catodo, o O₂ dissociado em O²⁻ é combinado com o CO₂ formando o grupo CO₃²⁻ que como no modelo proposto por Wang [23], serve de ponte para o transporte de H⁺, por meio de sua rotação e vibração das ligações C–O, formando composto meta-estável HCO₃⁻ através da fase líquida de carbonato. Ocorre ao mesmo tempo transporte de O²⁻ pelo interior do grão de CDS e pela fase líquida do carbonato, que por estar nesse estado líquido apresenta taxas de difusão muito mais rápidas do que no estado sólido. O que acarreta numa redução das contribuições na condutividade de O²⁻ e H⁺ por difusão no estado sólido.

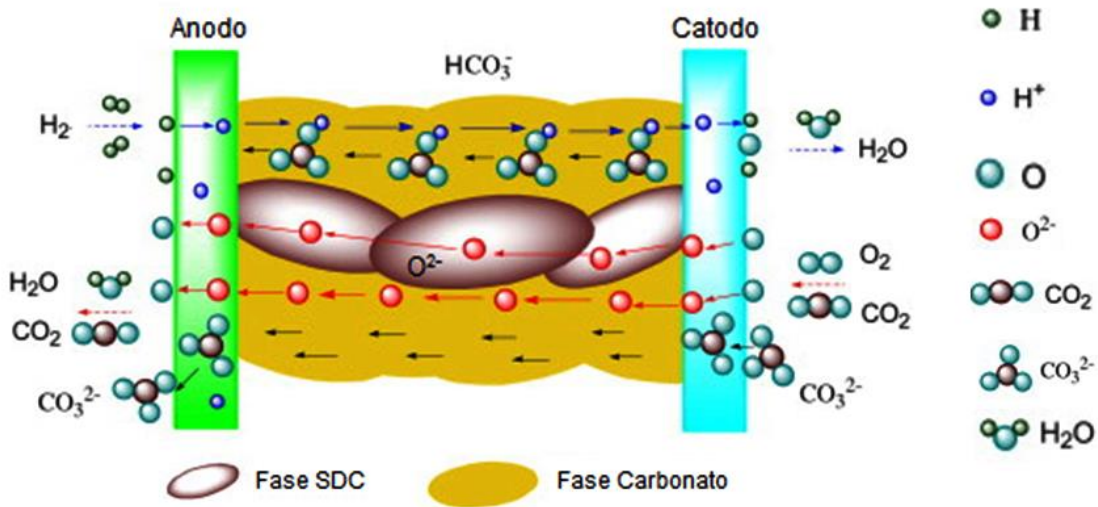


Figura 3.8: Modelo para deslocamento para os íons H^+ , O^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^- no modelo o para nanocompósitos de CDS/ Na_2CO_3 , adaptado de [74].

A utilização da espectroscopia de impedância para a separação de cada uma das contribuições das fases contidas num composto baseado em céria/carbonato, sendo o carbonato aqui independente da composição, passa a ser uma tarefa extremamente trabalhosa. Soares e colaboradores [75] propuseram um circuito equivalente para a separação das fases, em seu trabalho com $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ com uma mistura eutética de carbonato de sódio e carbonato de lítio nas frações volumétricas de 5, 15, 30 e 50 % de carbonato, sinterizados $690\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora. Soares e colaboradores [75] propuseram um circuito equivalente que consistia em dois circuitos R//CPE em série para a contribuição do grão e da região de contorno de grão e em paralelo a esses dois circuitos um circuito R//CPE para a contribuição do da fase carbonato, conforme ilustrado na Figura 3.9. Segundo o autor, algumas considerações devem ser feitas para reduzir o número de resultados possíveis durante as interações para obter a curva que mais se aproxima do valor experimental com o menor valor de erro possível. Para cada circuito R//CPE existem 3 parâmetros de ajustes, sendo eles: R a resistência, Q representando uma pseudo-capacitância e n o defasamento do semicírculo do comportamento ideal, termos já definidos na equação (2.16). O autor considera fixar $n=0,98$

para o circuito R//CPE referente a contribuição do grão da CGD e conforme a necessidade, remover a elemento CPE do circuito R//CPE da fase carbonato, considerações válidas para quantidades de carbonatos menores ou iguais a 20 % em volume.

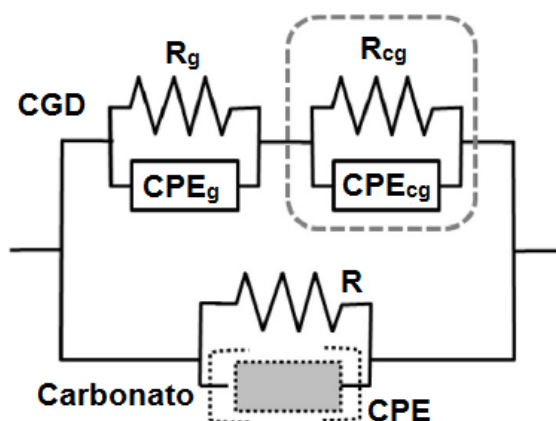


Figura 3.9: Circuito equivalente para separação das contribuições de cada uma das fases no composto CGD/ $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$, adaptado de [75].

Na Figura 3.10 diferentes curvas de condutividade em função da temperatura são apresentadas como futuras referências. São mostradas curvas de CGD ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) pura, e CGD:LNC nas relações volumétricas de 50:50, 70:30, 85:15, 95:05 e $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$ puro [75].

Os métodos de processamento desses compósitos de céria com diferentes tipos de carbonato mais usados (carbonato de sódio, lítio ou potássio) são baseados no processo de coprecipitação [27,30,68], moagem de alta energia [75], e mistura de óxidos [76-78].

Outra dificuldade observada na literatura está na identificação das fases compostas por carbonatos junto com a céria. O método de difração de raios X (DRX) não é útil na observação das fases compostas por carbonatos de sódio puro ou misturados com outros carbonatos nos compósitos, pois assume-se que os carbonatos coexistem na forma amorfa com a fase condutora [29,72,79]. No trabalho de Wang e colaboradores [72], a investigação com DRX mostrou que o parâmetro de rede do compósito de nanocéria dopada com samária e carbonato de sódio, sinterizada a 700 °C por uma hora, com

tamanho médio de grão menor que 100 nm, segue a Regra de Vegard [18], mostrando a relação linear existente entre parâmetro de rede e a concentração de dopante. No trabalho de Wang [72] não há qualquer associação do carbonato de sódio com o parâmetro de rede, mesmo com a fração de 20 % em peso.

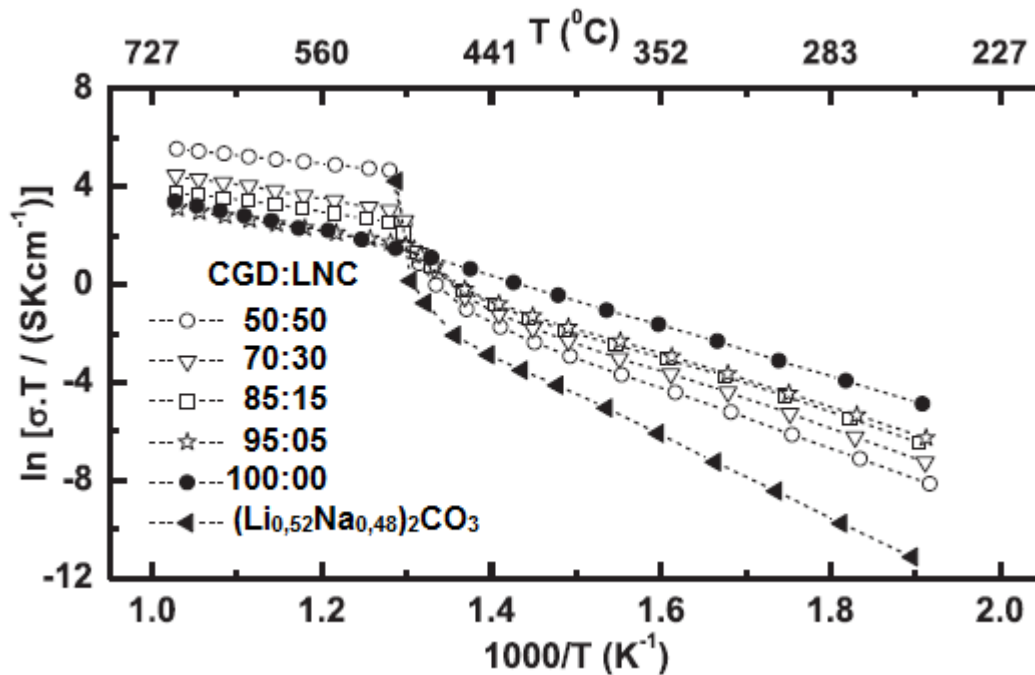


Figura 3.10: Valores de referência para condutividades em função da temperatura para CGD com diferentes quantidades de $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$, adaptado de [75].

Bin Zhu e colaboradores [29] mostraram os efeitos da temperatura na morfologia das partículas e determinaram que acima da temperatura de 500 °C o carbonato fundido recobre homogeneamente a superfície das partículas de CDS, e abaixo disso, as partículas CDS permanecem finas e com interfaces definidas. Com o avanço da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), foi possível observar com maiores detalhes a fase amorfa, já que o DRX não é capaz de detectar a presença desta fase. A Figura 3.11 mostra uma imagem obtida MET-AR na qual pode ser observada uma partícula de CDS cuja superfície está recoberta por uma estrutura tipo casca de

Na_2CO_3 amorfo, a qual Raza e colaboradores [79] associaram com uma região em que ocorre um aumento de defeitos existentes nas interfaces das nanoestruturas da CDS, que fornece um grande número de sítios ativos para a condução iônica. A análise térmica de calorimetria por varredura diferencial (CVD) mostrou um pico endotérmico representando uma transição de fase vítrea entre 150 e 200 °C para CDS, mas não mostrou qualquer transição térmica para o carbonato de sódio. Inversamente, os efeitos da fusão de compósitos convencionais de CDS/ LiNaCO_3 , com tamanhos de grão na escala de micrômetros, se mostram muito parecidos com o efeito da fusão do carbonato de sódio com um pico endotérmico a cerca de 500 °C [80].

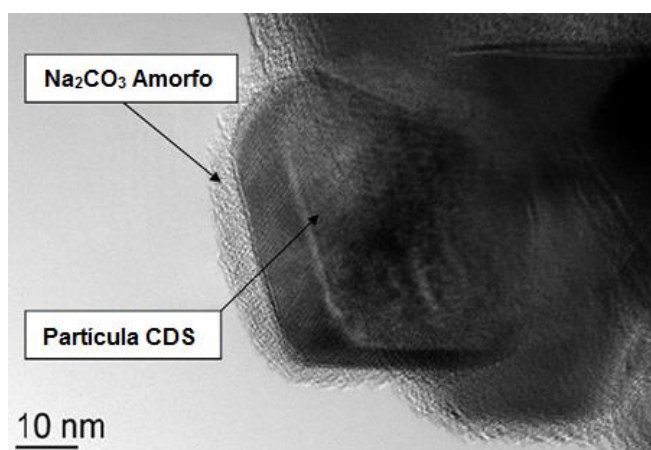


Figura 3.11: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de CDS/ Na_2CO_3 [79].

Toda a revisão feita até momento sobre os diferentes carbonatos utilizados com céria como compósitos para eletrólitos são referentes a valores de temperatura de sinterização inferiores a 750 °C. A literatura referente ao uso de carbonato de sódio, lítio ou potássio em conjunto com céria como eletrólito ou como auxiliares de sinterização é praticamente inexistente. As únicas menções são os usos de nitrato de sódio e nitrato de lítio como possíveis auxiliares de sinterização da céria dopada com gadolína [45], cujo valores da inclinação de Vegard encontrados foram de 1×10^{-5} para Na^+ e -56×10^{-5} para o Li^+ na CGD. E um trabalho de Horovitz [81] onde 1 % em mol de carbonato de sódio foi adicionado a céria dopada com 10 % em mol de gadolína e

sinterizado a 1500 °C por 3 horas, mostrando que o Na⁺ levou a um aumento no tamanho médio dos grãos e da porosidade.

A deficiência de informações sobre os efeitos dos carbonatos em temperaturas acima de seus pontos de fusão, na sinterização da CGD ou de outras matrizes, abre caminhos para novas pesquisas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação de amostras

Foram estudadas composições de céria dopada com gadolína (CGD) com áreas superficiais de 6,6 e 32,6 m²/g, com adições de 25, 30, 40 e 50 % em volume de carbonato de sódio ou carbonato misto de sódio lítio, sendo este último nas relações de Li₂CO₃:Na₂CO₃ de 1:1 e 2:1, utilizando dois meios de homogeneização diferentes, o álcool isopropílico (C₃H₈O) e água destilada (H₂O).

As composições estudadas e suas respectivas denominações utilizando CGD com área superficial de 6,6 m²/g estão listadas na Tabela 4.1 e com área superficial de 32,6 m²/g na Tabela 4.2

Tabela 4.1: Composição e denominação das amostras estudadas utilizando CGD com área superficial de 6,6 m²/g

Composição	Denominação
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	CGD
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 25 % vol. Na ₂ CO ₃ , meio: C ₃ H ₈ O	CGD25OH
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. Na ₂ CO ₃ , meio: C ₃ H ₈ O	CGD40OH
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 25 % vol. Na ₂ CO ₃ , meio: H ₂ O	CGD25H2O
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. Na ₂ CO ₃ , meio: H ₂ O	CGD40H2O
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 25 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	CGDL25OH
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O *	CGDL40OH
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 30 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	6C301
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O *	6C401
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 50 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	6C501
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 30 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	6C302
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	6C402
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 50 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	6C502

* Denominações diferentes para a mesma composição, em função da única temperatura de sinterização de 600 °C, para não causar confusões com as amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 900 °C

As matérias-primas e seus fornecedores usados na preparação dos pós cerâmicos estão listados na Tabela 4.3

Tabela 4.2: Composição e denominação das amostras estudadas utilizando CGD com área superficial de 32,6 m²/g.

Composição	Denominação
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 30 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C301
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C401
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 50 % vol. [1Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C501
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 30 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C302
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 40 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C402
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} - 50 % vol. [2Li ₂ CO ₃ :1Na ₂ CO ₃], meio: C ₃ H ₈ O	32C502

Tabela 4.3: Matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria-Prima	Fornecedor
CGD20	Fuel Cell Materials (FCM), GDC-20, 6,6 m ² /g e 32,6 m ² /g
Na ₂ CO ₃ anidro	Ecibra, 99,5 %
Li ₂ CO ₃	Carlo Erba, 99 %

As composições foram obtidas a partir de mistura mecânica em moinho vibratório, utilizando dois meios de homogeneização diferentes, álcool isopropílico e água destilada, 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) (*BUTVAR B98*). Independente do meio de homogeneização, foram utilizadas as seguintes sequências de adição dos constituintes da composição em função do tempo de moagem: dissolução do PVB no meio de homogeneização por 30 minutos; adição da fração volumétrica de carbonato correspondente a composição a ser preparada por 15 minutos e, por fim, a adição de CGD com agitação por 6 horas.

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 10 mm de diâmetro, tendo usado ácido oléico como lubrificante. Para cada pastilha foram utilizadas cerca de 0,450 g de pó. Nessas condições, foi aplicada uma pressão de 62,45 MPa no molde. As pastilhas foram posteriormente colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa. Foram preparadas pelo menos 5 amostras para cada temperatura de sinterização utilizada.

4.2 Sinterização dos corpos de prova

A sinterização das amostras foi feita utilizando o processo de sinterização convencional, ou seja, rampa de aquecimento – patamar de sinterização – rampa de resfriamento. Como o plastificante PVB foi utilizado em todas as composições, um seguimento extra (rampa de aquecimento – patamar de eliminação de orgânicos – rampa de resfriamento) foi adicionado no início de cada processo com a função de eliminar os orgânicos provenientes do PVB. Na primeira rampa de aquecimento foi utilizada uma taxa de 5 °C/min. com patamar a 350 °C por 30 minutos. Após este primeiro seguimento foi utilizada uma rampa de aquecimento com taxa de 13,33 °C/min. até a patamar da temperatura de sinterização, onde permaneceu por 1 hora e, em seguida resfriado a uma taxa de 800 °C/h. Foram utilizadas diversas temperaturas de sinterização, sendo uma à 600 °C e as demais de 900 a 1500 °C, sendo que a temperatura foi aumentada de 100 em 100 °C a cada novo patamar, até chegar a 1500 °C. A Figura 4.1 exemplifica as rampas e patamares adotados para as temperaturas de sinterização, no caso do exemplo para o patamar de 1500 °C/1h. CGD sem qualquer adição de carbonatos foi calcinada a 1550 °C/2h, com as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento, para ser usada como base de queima para as amostras

4.3 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, medidas elétricas por espectroscopia de impedância ao ar e espectroscopia no infravermelho.

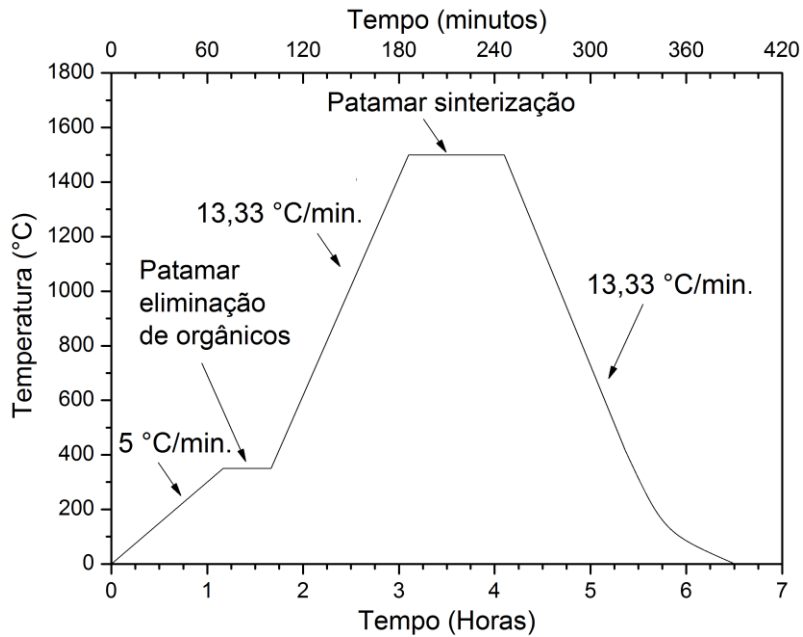


Figura 4.1: Exemplo de programa de sinterização adotado, no caso para o patamar de 1500 °C/1h.

4.3.1 Medida de densidades

A densidade a verde das amostras, isto é, antes de passarem por qualquer processo térmico, foi determinada por meio da massa e das características geométricas das amostras, utilizando balança analítica de precisão (*Mettler-Toledo AX204*) e paquímetro. A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada por meio da relação entre as massas seca (M_S), úmida (M_U) e imersa (M_I) das amostras, baseando-se no princípio de Arquimedes [82], conforme a equação (4.1), onde ρ_L corresponde a densidade do líquido, no caso, álcool isopropílico com densidade de 0,79 g/cm³ a 25 °C. As amostras foram mantidas imersas por 24h, medindo-se então sua massa imersa (M_I) e massa úmida (M_U). 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.

$$D_C = \frac{M_S}{M_U - M_I} \rho_L \quad (4.1)$$

A porcentagem de porosidade aparente (P_A) das amostras foi calculada utilizando as mesmas massas usadas na determinação da densidade aparente utilizando a equação (4.2):

$$P_A = \left[\frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

4.3.2 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Siemens D 5005 no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar), utilizando radiação K_α do Cu com comprimento de onda de 1,54 Å e 2θ variando de 25 a 65°, com passo de 0,033 °/seg para todas as composições estudadas.

Os espectros de difração de raios X foram obtidos para os pós das composições antes das sinterizações e nas pastilhas sinterizadas após lixamento das mesmas com lixa de carbetto se silício #400, para remoção de qualquer resíduo existente na superfície. Foi tomado o cuidado de manter ambas as faces das pastilhas paralelas, para evitar erros durante a aquisição do espectro de difração de Raios X.

Utilizando a relação de Bragg, equação (4.3) foi possível calcular a distância interplanar, d , em função do ângulo de incidência de raios X, θ , para um comprimento de onda λ . O parâmetro de rede, a , foi obtido pela equação (4.4), considerando uma estrutura cúbica, onde h, k e l correspondem aos índices de Miller (hkl) para o plano que sofreu difração [83].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.4)$$

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta de grande ajuda para avaliar a morfologia e a diferença de peso atômico entre os elementos químicos que compõem as amostras sinterizadas.

Para a realização do ensaio, as amostras sinterizadas foram fraturadas, uma das partes foi separada para análise da superfície de fratura, enquanto que a outra foi preparada para análise da superfície polida. Em ambos os casos, foram analisados a área transversal das partes das amostras fraturadas. As partes destinadas à análise de superfície polida foram preparadas da seguinte forma:

- As partes foram embutidas em resina poliéster para auxiliar o manuseio durante o polimento da face da área transversal da amostra;
- Lixamento utilizando lixas de carvão de silício nas granulometrias de #240, #320, #400 e #600. Usando água corrente como meio lubrificante.
- Polimento utilizando pasta de diamante nas granulometrias 15, 6, 3 e 1 μm . Sendo que as amostras foram lavadas em corrente e em seguida com álcool isopropílico a cada troca de pasta de polimento.
- O desembutimento das amostras polidas foi feito aquecendo a resina em estufa a 100 °C por 5 minutos.
- Após desembutimento, foi feita a limpeza das amostras utilizando um ultrassom de ponteira (modelo VC 505 – *Sonics & Materials INC.*) por 10 minutos em meio de álcool isopropílico;
- Cada uma das amostras polidas foi termicamente ataca por 6 minutos em temperaturas 50 °C abaixo da temperatura nas quais foram sinterizadas.

As amostras polidas e fraturadas foram coladas num suporte de alumínio, e tinta de prata foi utilizada para criar um caminho de aterramento das amostras. Uma fina camada de ouro foi depositada nas amostras (*Balzers SCD 004 – Sputter Coater – BAL-TEC*) pelo processo de *Sputtering* [84].

As análises foram realizadas nos microscópios *Philips XL 30 FEG*, *Inspect EBSD S50* e *Magellan 400L* no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar). Utilizando elétrons secundários foi possível avaliar a morfologia de superfície e pelos elétrons retroespalhados o contraste químico gerado pela diferença de peso atômico. A partir das micrografias foi possível calcular o tamanho médio de grão. Todos os microscópios possuíam acoplados um detector de espectro de energia dispersiva de raios X (EDS), utilizado para avaliar quimicamente regiões específicas da amostra.

4.3.4 Medida de Tamanho de Grão

A medida de tamanho de grão, d_g , das micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas, após ataque térmico por 6 minutos em temperatura de 50 °C abaixo da temperatura de sinterização para cada amostra, foi realizada por meio do *software Image J* [85], *software* livre disponibilizado para tratamento de imagens.

Para controle estatístico foram utilizadas 5 imagens para medidas de tamanho de grão, por composição e temperatura de sinterização. Utilizou-se o parâmetro *Feret* como critério de determinação, parâmetro esse que considera uma média entre tamanhos determinados nos eixos X e Y de um grão e não só a área do mesmo. O processamento digital das micrografias seguido foi semelhante ao proposto por Marcomini [86], conforme o exemplo da Figura 4.2. Primeiramente foram feitas as correções de brilho e contraste e subtração do *background* da migrografia (Figura 4.2 (a)), em seguida foram delimitados seus contornos, seguido da conversão da imagem para o formato binário (Figura 4.2 (b)), formato que o *software* reconhece para realizar os cálculos. Após processos de erosão e dilatação dos grãos até a completa individualização dos mesmos, os grãos foram contados e mesurados (Figura 4.2 (c)), e por fim foi gerado uma tabela com um sumário dos informações obtidas (Figura 4.2 (d)), dentre elas, sendo as mais importantes o número grãos contados e o tamanho médio dessa contagem, dado pelo parâmetro *Feret*. O critério para a escolha da magnificação das micrografias, para cada composição e temperatura, foi de que cada micrografia deveria ter próximo de 200 grãos contáveis por

micrografia para fornecer uma boa estatística, conforme a norma ASTM E 1382-97 [87].

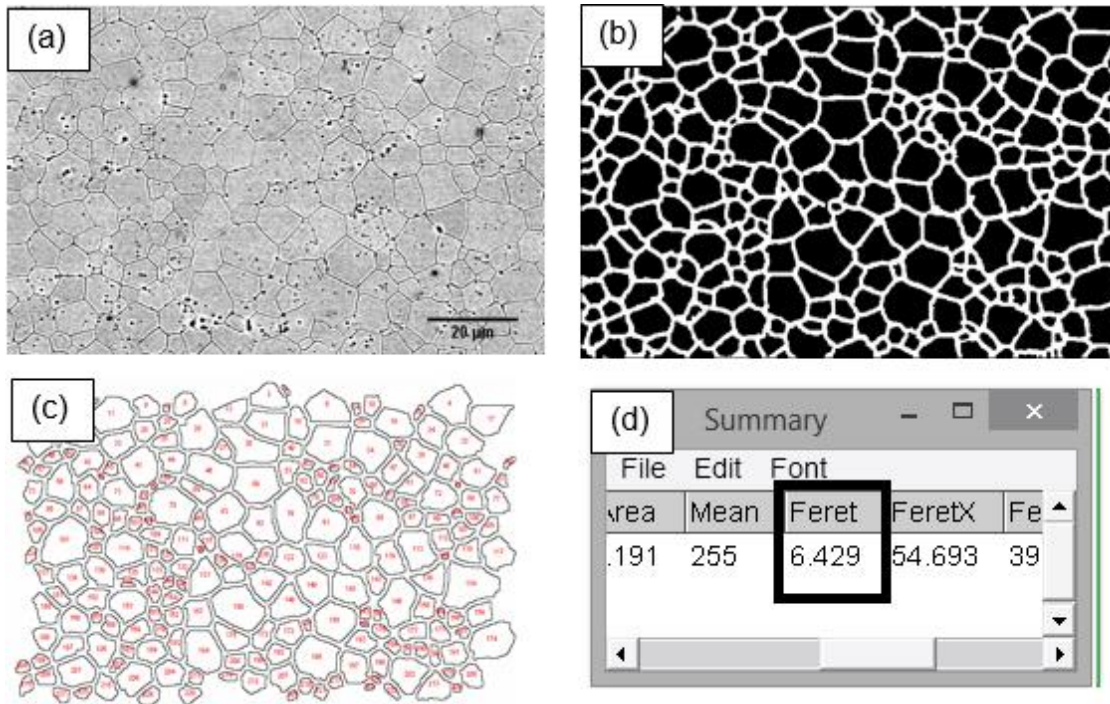


Figura 4.2: Exemplo para cálculo do tamanho de grão utilizando o *software Image J*. Em (a) exemplo de uma micrografia; (b) a sua versão negativa, com os grãos em preto e os contornos de grão em branco; em (c) a contagem de cada grão considerado como apto e em (d) a tabela que sumariza os resultados obtidos, como número de contagens e tamanho médio de grão (*Feret*).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Da mesma forma que a Microscopia Eletrônica de Varredura a Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada na caracterização microestrutural dos contornos de grão.

As amostras foram preparadas utilizando um disco de diamante para obtenção de amostras relativamente finas, as quais foram fixadas a um suporte de vidro utilizando uma cola termoplástica solúvel em acetona, para facilitar a sua remoção posteriormente. O suporte de vidro contendo a amostra foi fixado

num tripé PELCO® *Precision Angle Lapper (PAL™)* para o polimento, utilizando lixas de carbetto de silício nas granulometrias #600, #1200 e #2000 usando álcool etílico como meio lubrificante, até que uma espessura próxima de 50 μm fosse alcançada. 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 polimento utilizando *ion beam (Precision Ion Polishing system – Mode 691 – GATAN)*.

As amostras foram analisadas no microscópio de transmissão de alta resolução *FEI TECNAI G² F20 240V*, acoplado com um detector de espectro de energia dispersiva de raios X (EDS), no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa- UFSCar).

4.3.6 Medida de Condutividade Elétrica

4.3.6.1 Espectroscopia de Impedância ao ar

A espectroscopia de impedância foi realizada por meio de um impedancímetro *HP 4192 A LF Impedance Analyzer*, na faixa de frequência de 5 Hz a 1,3 MHz com nível e tensão de 0,5 V, com coleta de 10 pontos por década e sem nível de polarização DC. As impedâncias das amostras com o formato de pastilhas foram obtidas na atmosfera ambiente entre 200 e 600 °C com intervalos de 25 °C.

Foram utilizados diferentes eletrodos para recobrir as amostras dependendo da temperatura de sinterização de cada uma delas. Eletrodos de platina (*Engelhard e Demetron 308A*), com queima a 1100 °C durante 30 minutos; eletrodo de ouro, com queima a 550 °C durante 30 minutos; e eletrodo de prata para MEV, seco em estufa a 100 °C por 30 minutos.

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 condutividade elétrica, um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius, 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}).

As equações usadas para calcular a contribuição de grão, contorno de grão macroscópico, contorno de grão microscópico e as demais informações possíveis de se obter a partir da espectroscopia de impedância foram listadas no item 2.4 desta tese.

4.3.6.2 Medida de condutividade em 4 Pontos em corrente DC

O método de medida de condutividade utilizando 4 pontos trata-se de um ensaio não destrutivo, que apresenta como principal vantagem a simplicidade da medida, não precisando de um bom contato ôhmico entre eletrodo e amostra [88,89].

As medidas de condutividade em 4 pontos foram realizadas utilizando um multímetro *Agilent 34420A*, no resfriamento na faixa de temperatura entre 200 e 800 °C com tomada de valores de resistência a cada 25 °C, de acordo com o esquema de montagem, como mostrado na Figura 4.3. Quatro eletrodos são dispostos linearmente, sendo uma corrente é aplicada nos dois eletrodos externos enquanto a queda da tensão é medida nos dois eletrodos centrais, onde L corresponde a distância entre os eletrodos de platina pitados na amostra, a e b corresponde as dimensões da área transversal da amostra e c , a espessura do eletrodo de platina. Lembrando que a espessura c do eletrodo deve circundar toda a amostra.

A condutividade em 4 pontos em função da temperatura de medida foi calcula segundo a equação (4.5), sendo a área secção reta da amostra dado por: $A = a \times b$.

$$\sigma_{4P} = \frac{1}{R_{4P}} \frac{L}{A} \quad (4.5)$$

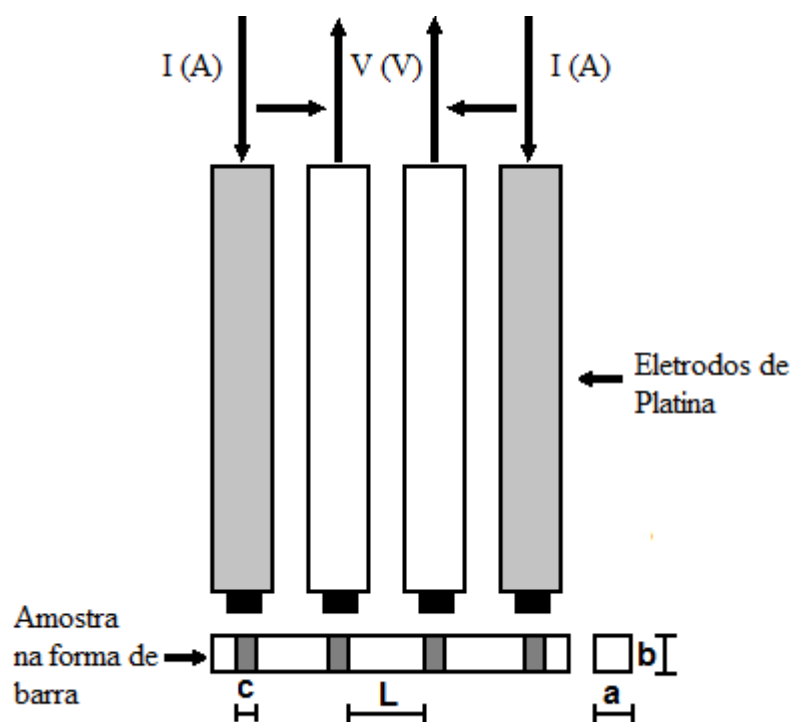


Figura 4.3: Esquema para medida de condutividade em 4 pontos.

4.3.6.3 Espectroscopia de Impedância ao ar do carbonato de lítio e sódio puro.

Para efeito de comparação também foram obtidas curvas de condutividade elétrica total para a amostra de $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ puro. A aquisição dos valores de impedância da amostra CM puro foi realizada por meio da adaptação do suporte de aquisição para as amostras convencionais em forma de pastilhas. Para tanto as pontas dos eletrodos de platina foram substituídas por placas retangulares iguais, separadas por uma distância L , sendo estas mergulhadas no CM puro após sua fusão num cadinho de platina, dentro do forno utilizado para realizar a aquisição dos dados de impedância em diferentes temperaturas, sendo estas, realizadas durante o resfriamento do CM. A Figura 4.4 idealiza a adaptação para a medida de impedância de um material líquido. Conhecendo a distância L e área das placas paralelas de platina, foi possível calcular a condutividade elétrica do carbonato misto.

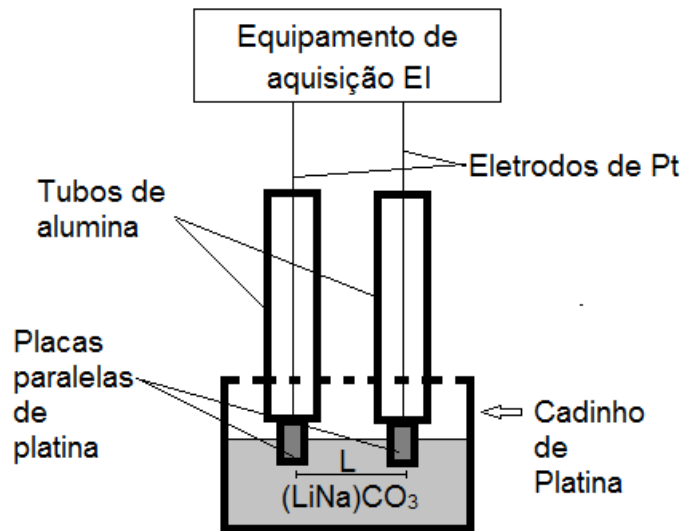


Figura 4.4: Sistema de medidas adaptado para medição de impedância para a amostra de (LiNa)CO₃ puro fundido.

4.3.7 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (EIV) é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. O comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos, e a maior utilidade da espectroscopia na região do infravermelho encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. Este método baseia-se na análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula.

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro [90,91].

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha foi passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida foi registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm^{-1}) um gráfico pode ser construído. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

A análise espectroscópica no infravermelho se realizou em espectroscópio *Varian 640*, no modo transmitância com pós, na proporção de 4 % em peso para o sal KBr, na faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.3.8 Ângulo de molhamento para simular o que ocorre durante a sinterização

Visando entender os diferentes efeitos causados à CGD em função da adição de carbonato de sódio e carbonato misto, além do uso de dois diferentes meios de homogeneização, um ensaio para determinar o ângulo de molhamento (θ) da superfície de CGD foi realizado, utilizando um goniômetro modelo *DSHAT HTM Reetz GmbH*, marca *Krüss*. Para tanto, carbonato de sódio foi homogeneizado em água destilada em um Béquer, sobre uma placa de aquecimento em temperatura não superior a 80 °C até a completa evaporação da água. Da mesma forma, carbonato de sódio foi homogeneizado com álcool isopropílico, utilizando um moinho vibratório por 1 hora, depois seco com ar quente com auxílio de um secador de cabelos até a completa evaporação do álcool isopropílico, para reproduzir a forma de processamento das composições utilizando álcool isopropílico. Uma mistura de carbonato de sódio e carbonato de lítio na relação molar de 1:1 também foi homogeneizada com álcool isopropílico em moinho vibratório, seguindo o mesmo procedimento

descrito anteriormente de secagem. Estes pós foram compactados em pastilhas com massa de aproximadamente 0,1 g, com diâmetro de 4 mm e espessura de 4 mm em prensa uniaxial com pressão de 390 MPa. Pastilhas com 4 mm de espessura e diâmetro de 30 mm de CGD também foram compactadas em prensa isostática com pressão de 200 MPa, para serem usadas como substratos para determinar se ocorre o molhamento da superfície da CGD pelo líquido formado pela fusão dos carbonatos durante a sinterização.

As pastilhas de carbonatos foram colocadas no centro do substrato de CGD, e em seguida, inseridas dentro da zona quente do goniômetro. Uma câmera acoplada ao sistema de medida foi ajustada para que a pastilha de carbonato e substrato de CGD ficassem nivelados ao referencial do equipamento. Em seguida, o forno foi ajustado para aquecer sob uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 1050 °C, 50 °C abaixo da temperatura limite de trabalho do equipamento. Ar atmosférico foi utilizado durante o ensaio, tentando reproduzir ao máximo a condição de sinterização utilizada. Foram feitas fotografias a cada intervalo de tempo de 2 e 3 minutos alternadamente, conforme ilustra a Figura 4.5, onde por diferença de contraste, foi possível separar amostra e substrato (em preto) do fundo da câmara do forno (em branco). E, se houvesse qualquer alteração nos ângulos retos da pastilha de carbonato com a base do substrato, uma média dos dois ângulos era registrada, junto com a temperatura na qual a medida fora realizada.

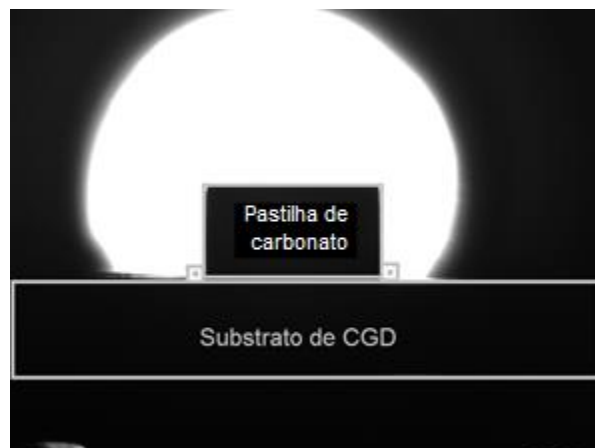


Figura 4.5: Exemplo de montagem do substrato de CGD e pastilha de carbonato para ensaio de molhamento de superfície.

4.3.9 Calorimetria de Varredura Diferencial (CVD) e Termogravimetria (TG)

A Calorimetria de Varredura Diferencial (CVD) é uma técnica de análise térmica que consiste em registrar o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. Nesta técnica, a diferença de energia calorífica fornecida entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas, amostra e referência, são aquecidas ou resfriadas [92,93].

Informações qualitativas e quantitativas são obtidas em processos endotérmicos, onde ocorre absorção de energia calorífica, e exotérmicos, onde ocorre a liberação de energia calorífica, permitindo obter informações referentes a alterações nas propriedades físicas e/ou químicas como temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea), grau de cristalinidade em polímeros, diagrama de fases, entalpias de transição de fase e de reação, estabilidade térmica e oxidação, grau de pureza e cinética de reações [92,93].

Na análise termogravimétrica (TG) a massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, é medida continuamente em função da temperatura. Neste processo uma pequena quantidade da amostra (entre 5 e 20 mg) é colocada em um cadinho. Esse cadinho é colocado sobre uma termobalança e o conjunto é levado para o forno. Um termopar é colocado ao lado do cadinho para medir a temperatura da amostra. O forno é ligado e a termobalança mede a variação de massa da amostra. O termopar e a termobalança são ligados diretamente em um computador que processa os dados fornecendo o termograma [92,93].

O equipamento *Termische Analyse* da marca *NETZSCH*, modelo *TASC 414/3*, utilizado para testar as amostras de carbonatos permite adquirir ao mesmo tempo as duas informações, a variação de energia calorífica e a variação de massa, em função do tempo de ensaio e temperatura de aquecimento ou resfriamento. Para tanto, pequenas quantidades de carbonato de sódio (~40 mg) homogeneizados em álcool isopropílico e em água, previamente preparadas para o ensaio de ângulo de molhamento,

anteriormente descrito, foram utilizados para o levantamento das curvas de CVD-TG. Foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento de 29 °C/min em atmosfera inerte de gás Argônio, até a temperatura limite do equipamento de 1100 °C.

Na Figura 4.6 foram resumidas as etapas para o processamento das composições sinterizadas a 600 °C/1 h e na Figura 4.7, as etapas utilizadas para as sinterizações entre 900 e 1500 °C/1 h.

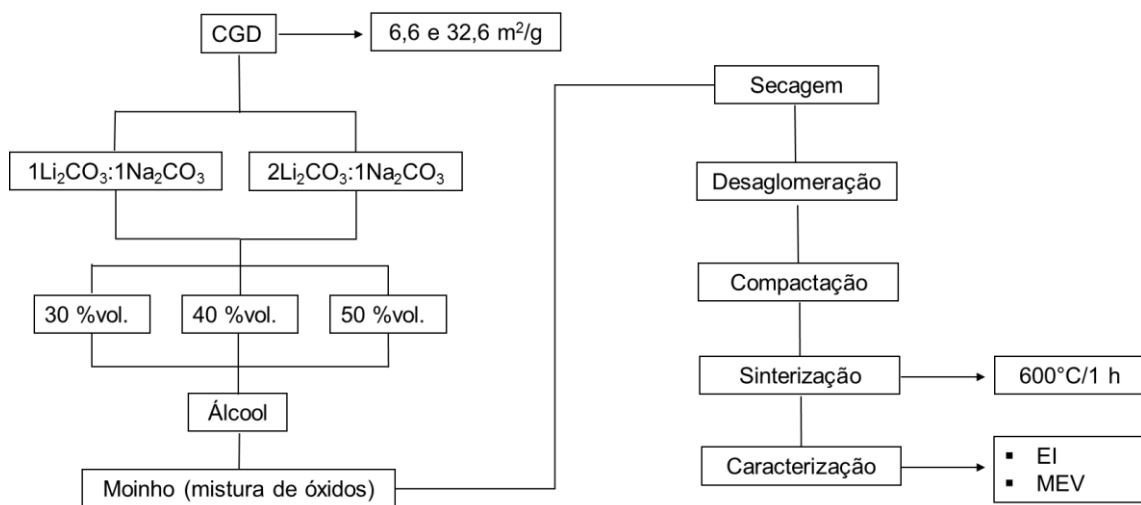


Figura 4.6: Fluxograma resumindo as etapas de processamento e caracterização para as composições sinterizadas em 600 °C/1 h.

No fluxograma da Figura 4.6 o objetivo do processamento demonstrado foi verificar os efeitos do tamanho da área superficial do pó de partida de CGD, na reprodutibilidade do efeito de compósito na condutividade elétrica da CGD-Carbonatos na temperatura de sinterização de 600 °C, seja pela variação da quantidade razão de carbonato de lítio para carbonato de sódio, que influencia diretamente na quantidade de líquido formado durante a fusão da mistura desses carbonatos e, pela fração volumétrica destes que são adicionados à CGD, de forma que se fosse possível avaliar se a quantidade de líquido percolada sobre os grãos de CGD sofria era dependente da quantidade de fração volumétrica desses carbonatos adicionada à CGD.

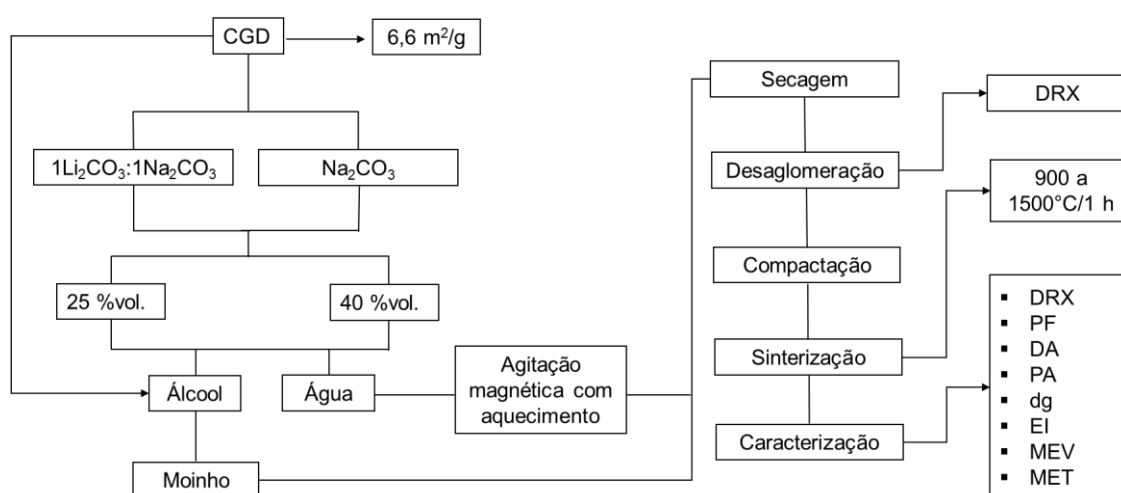


Figura 4.7: Fluxograma resumindo as etapas de processamento e caracterização para as composições sinterizadas em altas temperaturas.

O fluxograma da Figura 4.7 representa o processamento das composições de CGD contendo adições de carbonatos realizado, que teve como objetivo avaliar o efeito das adições de carbonato de sódio e carbonato de lítio na CGD na sinterização e condutividade elétrica para temperaturas em temperaturas acima de 900 °C. Para tanto, foram reduzidos alguns parâmetros de processamento, sendo fixados um único tamanho de área superficial da CGD, uma relação de carbonato de lítio para carbonato de sódio, mas trabalhando com também, com composições contendo somente carbonato de sódio, utilizando dois meios de mistura dos pós (álcool isopropílico e água destilada), buscando verificar qual deles foi mais eficiente na homogeneização na mistura de duas frações, 25 e 40 % em volume desses carbonatos, valores esses que correspondem a 10 e 20 % em peso desses carbonatos, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas amostras descritas anteriormente. Como foram utilizados como meios de homogeneização o álcool isopropílico e água destilada, a partir de agora, para que a leitura não se torne cansativa e repetitiva, os meios utilizados serão referidos somente como “álcool” ou “água”, as amostras contendo apenas carbonato de sódio como (CS) e as contendo uma mistura de carbonato de sódio e carbonato de lítio, como carbonato misto (CM).

Os resultados serão apresentados em 3 etapas:

1. Teste de reprodutibilidade dos resultados de condutividade elétrica dos compósitos, processados por mistura de óxido, visando avaliar o efeito do tamanho de partícula inicial de CGD, ao se utilizar diferentes frações volumétricas de carbonato misto em temperatura de sinterização a 600 °C.
2. Efeitos da adição de carbonato de sódio e carbonato misto na estrutura e microestrutura da céria dopada com gadolínia sinterizada em temperatura superior a 900 °C, utilizando caracterizações de DRX, EIV, MEV, MET, ângulo de molhamento, CVD-TG e medidas de densidade e porosidade aberta.
3. Caracterização elétrica utilizando espectroscopia de impedância ao ar nas amostras contendo carbonato de sódio e carbonato mistos, sinterizadas acima de 900 °C.

5.1 Caracterização elétrica para diferentes composições de CGD-CM, sinterizadas a 600 °C.

A partir de agora, serão apresentados os resultados obtidos para compósitos de céria dopada com gadolínia (CGD) com carbonato de lítio sódio ou carbonato misto (CM), homogeneizados em meio alcóolico, com temperatura de queima de 600 °C.

Nessa etapa, foram testadas composições variando a relação entre carbonato de lítio e sódio ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$), nas proporções de 1:1 e 2:1, assim como a variação da fração volumétrica desses carbonatos adicionado a céria

dopada com gadolína (CGD:CM), nas proporções de 70:30, 60:40 e 50:50, utilizando céria dopada com gadolína comercial com áreas superficiais de 6,6 m²/g e 32,6 m²/g.

O objetivo destes testes foi verificar a reprodutibilidade dos resultados de condutividade elétrica total, com comportamento elétrico de compósitos em baixas temperaturas de sinterização [27,30,68,75-78], para determinar a viabilidade do processamento das composições utilizando mistura de óxidos, uma vez, que o método é pouco utilizado, sendo preferencialmente processado por coprecipitação [27,30,68]. Por isso, não houve preocupação em realizar outras caracterizações físicas das amostras, uma vez que, para compósitos CGD-CM processados em baixas temperaturas de sinterização, não há preocupação com a densidade do eletrólito, já que o líquido formado pela fusão do carbonato misto é suficiente para preencher os poros evitando a mistura dos gases oxidantes e redutores durante o funcionamento da célula a combustível.

Para efeito de comparação, foi utilizada uma amostra de CGD sinterizada a 1400 °C por 1 hora, obtendo uma densificação teórica de 96 %, sem porosidade aberta. Na Figura 5.1 está representado um espectro de impedância (EI) para esta amostra, na temperatura de medida de 250 °C, cujos números destacados correspondem ao logaritmo das frequências de medida do campo elétrico aplicado durante a aquisição do EI. Pode-se observar que as limitações das contribuições de grão, contorno de grão e eletrodo são bem definidas. Quando comparamos o comportamento dos espectros de impedância das amostras de CGD, contendo adições de diferentes concentrações volumétricas de carbonato misto, nas razões de 1Li:1Na e 2Li:1Na, Figura 5.2 à Figura 5.3 nota-se que todas elas são muito mais resistivas que a amostra de CGD. Além disso, o término das regiões das contribuições de grão e contorno de grão se confundem, por apresentarem frequências de medida muito próximas. Enquanto que na amostra de CGD, as resistividades do grão e contorno de grão são muito próximas, nas amostras contendo carbonato misto, a resistividade do contorno de grão tende a ser muito maior que a do grão, devido à fração amorfa de carbonato misto contida na região do contorno de grão, que ainda não sofreu fusão.

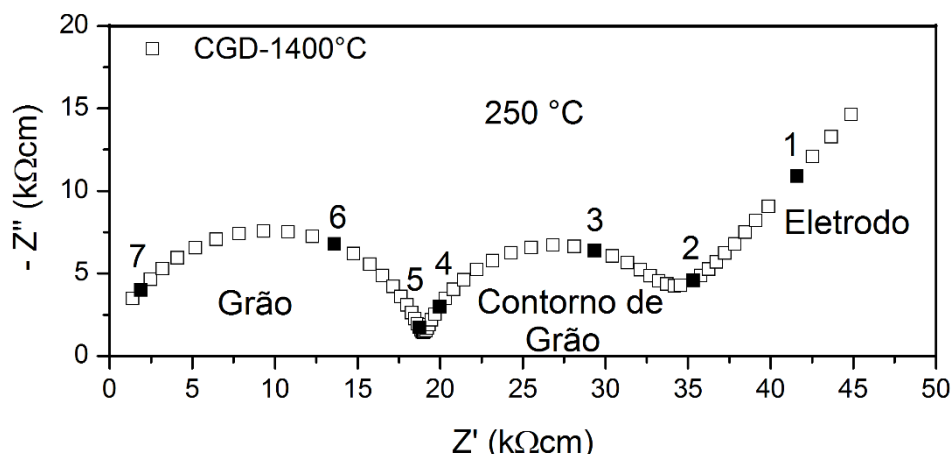


Figura 5.1: Espectros de impedância para uma amostra de CGD sinterizada a 1400 °C/1 h, com área superficial de 6,6 m²/g, na temperatura de medida de 250 °C.

Na Figura 5.2 são comparados os efeitos da adição de frações volumétricas de carbonato misto na CGD com área superficial de 6,6 m²/g. Foram utilizados 30, 40 e 50 % em volume de CM, variando a relação de lítio para a de sódio em 1Li:1Na e 2Li:1Na. Nota-se que 30 % em volume produziram as amostras menos resistivas, enquanto que 50 % em volume as mais resistivas, para as duas proporções de Li:Na. A amostra 6C302 mostrou-se a menos resistiva das amostras, quando comparadas as curvas na Figura 5.2 (a) e (b).

A mesma comparação foi realizada na Figura 5.3, utilizando as mesmas frações volumétricas de CM e proporções de Li:Na, mas utilizando uma CGD com área superficial de 32,6 m²/g. A adição de 30 % em volume de CM se repetiu como a fração que produziu amostras menos resistivas e a de 50 % as mais resistivas. A definição das regiões de contribuição de grão e contorno de grão tornaram-se ainda mais indefinidas e difíceis de separação. A amostra 32C302 acabou sendo a menos resistiva de todas as amostras ensaiadas, quando se compara as resistências totais das amostras da Figura 5.3 (a) e (b).

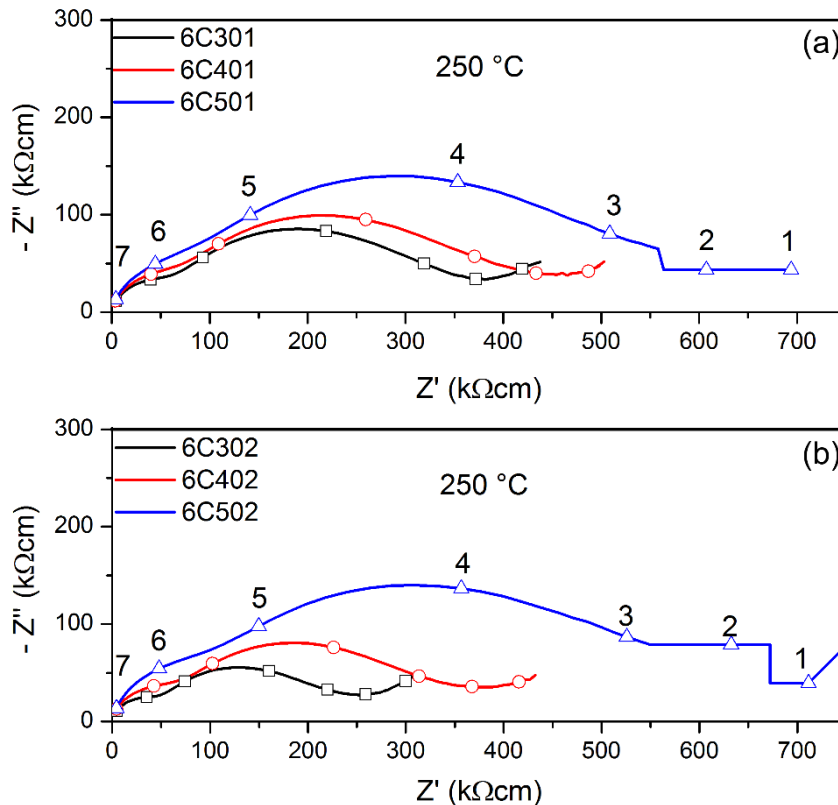


Figura 5.2: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, na temperatura de medida de $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

A CGD com $32,6 \text{ m}^2/\text{g}$ demonstrou os melhores resultados de resistividade para todas as frações de CM utilizadas e a proporção 2Li:1Na acabou sendo a proporção que rendeu os melhores resultados. Contudo, somente estes resultados dos comportamentos das resistividades das amostras, aferidas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, não podem ser usados sozinhos para se observar os reais efeitos na condutividade dos possíveis compósitos formados, devido ao fato de que, o carbonato misto ainda encontra-se no estado sólido, nessa temperatura de medida. A exposição das curvas de EI nessa temperatura teve como objetivo, observar possíveis efeitos no comportamento do perfil dos espectros da CGD. O que, como já foi exposto, mostrou que independentemente da fração volumétrica de CM ou da proporção de lítio

utilizada há deformações nos semicírculos dos espectros de EI e indefinição dos limites de cada região que compõem o espectro de impedância.

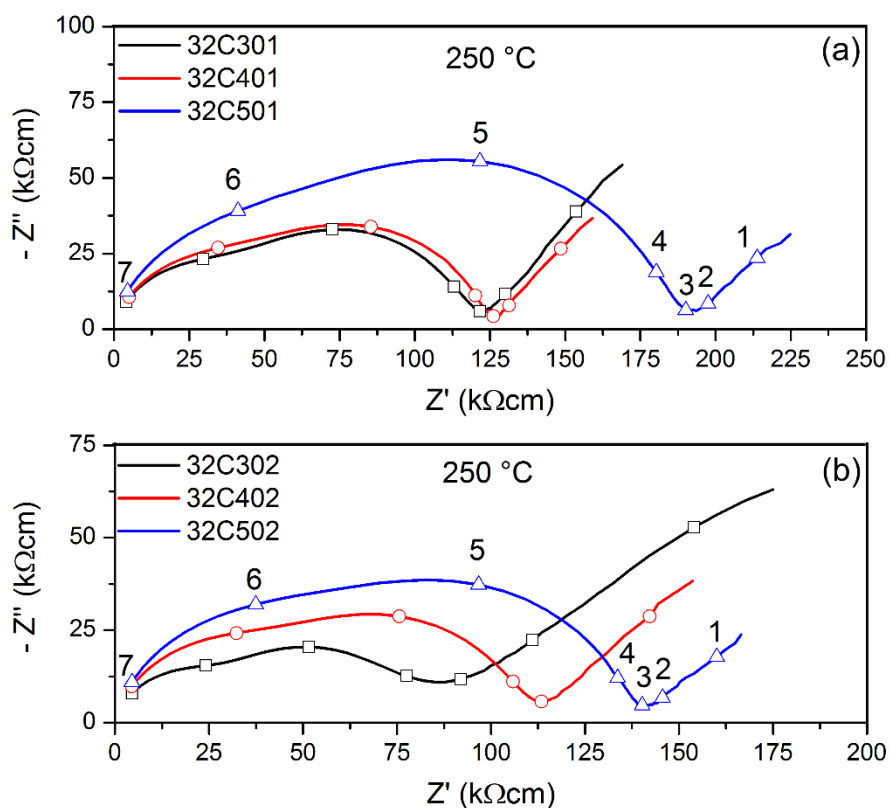


Figura 5.3: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 32,6 m²/g, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, na temperatura de medida de 250 °C.

O carbonato misto sofre fusão em temperatura de 500 °C, portanto, para verificar se houveram mudanças no comportamento dos espectros de impedâncias novas comparações foram realizadas entre as amostras de CGD com adições de CM.

A Figura 5.4 ilustra as mudanças causadas no espectro de impedância da CGD com 6,6 m²/g, pela adição de carbonato misto. Na temperatura de medida de 500 °C, não foi mais possível observar a formação de um semicírculo para a contribuição do grão para a CGD-1400 °C, devido ao efeito de indutância. Somente a contribuição do contorno de grão foi observada, sendo a resistência total do EI calculada pela soma da resistência residual do

grão, dada pelo valor de Z' quando $Z'' = 0$, somada a resistência do contorno de grão. Os valores abaixo da linha base com $Z'' = 0$ corresponde à parte relativa ao efeito de indutância. Nas amostras com CM somente à parte indutiva foi observada. Nota-se que em comparação com a curva de EI da CGD-1400 °C que ainda apresentou um semicírculo referente ao contorno de grão, as amostras contendo CM foram muito menos resistivas, apresentando somente efeito indutivo e, dentre estas as menos resistivas foram aquelas contendo 50 % em volume de CM e as mais resistivas as contendo 30 % em volume, independentemente da quantidade e de lítio utilizada.

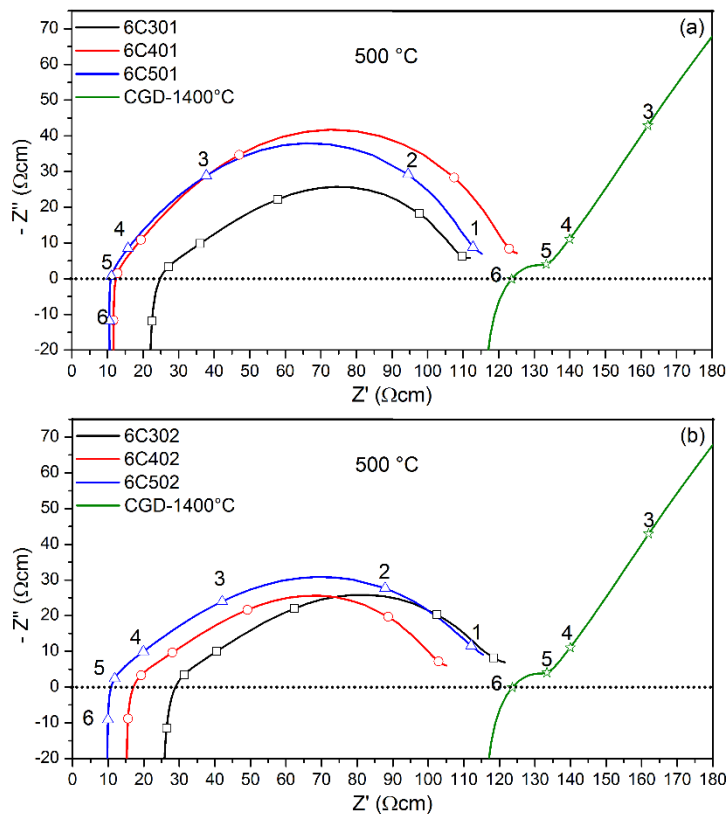


Figura 5.4: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de 6,6 m²/g, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, com a CGD-1400 °C na temperatura de medida de 500 °C.

Quando foi utilizado a CGD com 32,6 m²/g, o mesmo comportamento se repetiu, as resistividades apresentadas foram muito próximas, como pode ser

observado na Figura 5.5, para as amostras de CGD com adição de CM. Portanto, o carbonato misto após a sua fusão, interferiu no comportamento dos espectros de impedância, reduzindo a resistividade das amostras, que não apresentaram diferenças significativas com a proporção de lítio utilizada ou com a área superficial das partículas de CGD. A princípio, somente pela comparação dos espectros de impedância observou-se que as amostras comportam-se de duas maneiras distintas, em função da temperatura de operação, sendo que em temperaturas inferiores à fusão da fase carbonato, estas são mais resistivas que a CGD pura quanto maior for a fração volumétrica de fase carbonato. Contudo, após a fusão desta, as maiores frações utilizadas passam a apresentar menor resistividade.

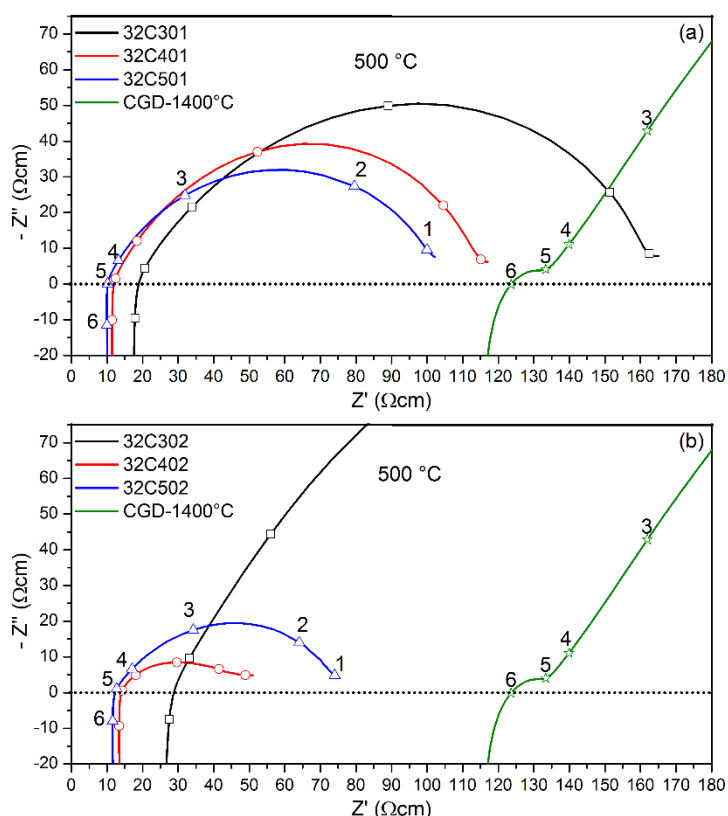


Figura 5.5: Espectros de impedância comparando as composições de CGD com área superficial de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$, com adição de 30, 40 e 50 % em volume de (a) 1Li:1Na e (b) 2Li:1Na, com a CGD-1400 °C na temperatura de medida de 500 °C.

A análise dos espectros de impedâncias pelo *software ZView* permitiu obter os parâmetros necessários para se calcular a condutividade elétrica total em temperaturas entre 200 a 600 °C. Foi utilizado um circuito R//CPE para cada contribuição que compõem o espectro de impedância. Entretanto, não possível utilizar o circuito equivalente proposto por Soares e colaboradores [75] no qual um circuito R//CPE equivalente para a contribuição da fase carbonato é adicionado em paralelo aos dois circuitos referentes ao grão e contorno de grão, conforme ilustrado na Figura 3.9. Todas as tentativas de ajustes mostraram-se infrutíferas no sentido de tentar separar a contribuição resistiva da fase carbonato à resistência total do sistema. Com os valores de resistência e capacitância foram obtidas curvas do tipo Arrhenius para a condutividade elétrica total para as composições estudadas.

Para efeito de comparação também foram obtidas curvas de condutividade elétrica total para a amostra de CGD sinterizada a 1400 °C por 1 hora, bem como para uma amostra de $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ puro. A aquisição dos valores de impedância da amostra CM puro foi realizada o procedimento demonstrado na Figura 4.4.

Tendo duas referências, uma para o comportamento elétrico somente do carbonato misto, e outra somente do comportamento elétrico de uma amostra de CGD, sem adição de qualquer fração de carbonato, foi possível criar as curvas comparativas mostradas na Figura 5.6 a Figura 5.9. Onde é possível observar as curvas de condutividade elétrica total agrupadas por área superficial da CGD e relação de carbonato de lítio para carbonato de sódio, para as frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de carbonato misto, para amostras sinterizadas a 600 °C/1 h.

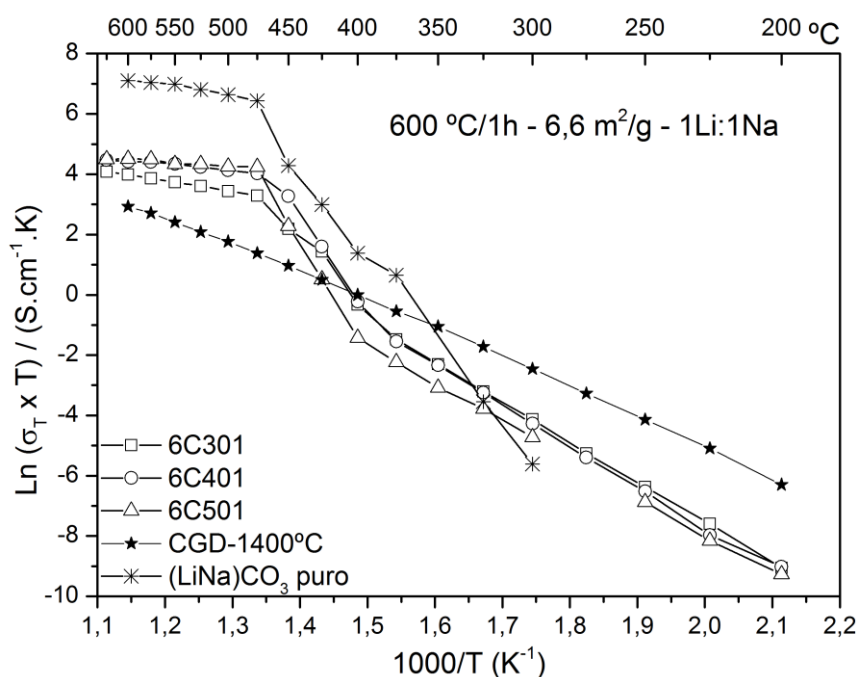


Figura 5.6: Condutividade total para as composições para a relação 1Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

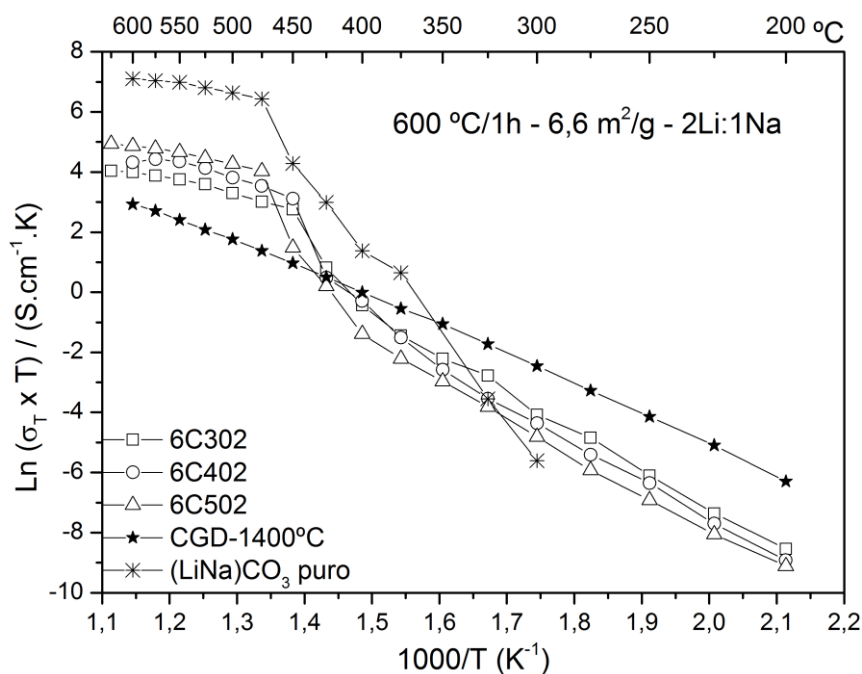


Figura 5.7: Condutividade total para as composições mantendo a relação 2Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

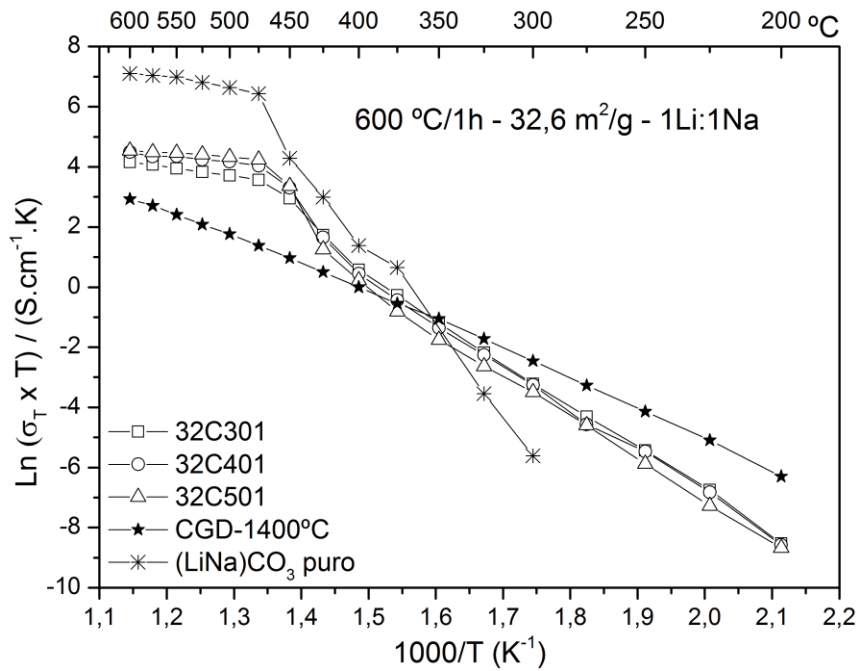


Figura 5.8: Condutividade total para as composições mantendo a relação 1Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 32,6 m²/g.

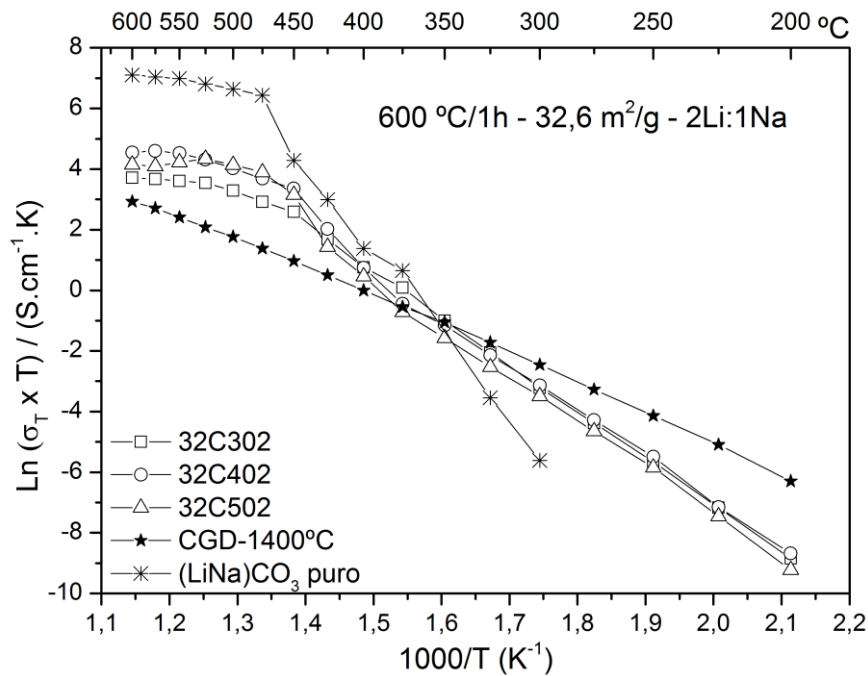


Figura 5.9: Condutividade total para as composições mantendo a relação 2Li:1Na, nas frações volumétricas de 30, 40 e 50 % de CM, com pó de partida de A_{sup} de 32,6 m²/g.

Comparando-se o comportamento de todas as curvas contendo adição de carbonato misto, preparadas pelo processo de mistura de óxidos, verificou-se que todas apresentaram o mesmo comportamento, isto é, apresentaram uma temperatura de transição entre 350 e 475 °C, na qual há um salto de condutividade elétrica. As amostras demonstraram um comportamento que é uma mistura das curvas de referência. De forma que para temperaturas abaixo da temperatura de transição, elas comportaram-se como a CGD-1400 °C, e acima da temperatura de transição, como a amostra de (LiNa)CO₃ puro. Todas as amostras testadas apresentaram condutividades superiores a da CGD-1400 °C e inferiores a de (LiNa)CO₃ puro.

A fração de 30 % em volume de CM foi a menos condutiva enquanto que as frações de 40 e 50 % foram as mais condutivas, independentemente da área superficial da CGD ou da quantidade de lítio utilizada. O comportamento das curvas e valores de condutividade estão de acordo com as curvas obtidas por Soares [75], mostrados na Figura 3.10.

Analisando as composições que utilizaram CGD com 6,6 m²/g (Figura 5.6 e Figura 5.7) com as processadas com CGD com 32,6 m²/g (Figura 5.8 e Figura 5.9) nota-se que praticamente não houve influência da área superficial do pó de partida na condutividade total das amostras, que por meio do processo convencional de mistura de óxidos obtiveram resultados semelhantes aos obtidos por processos químicos mais complexos, validando dessa forma o processo selecionado, uma vez que todas as amostras demonstraram comportamento elétrico de compósitos.

Na

Tabela 5.1 são comparados valores de energia de ativação calculados antes e depois da região de transição. Nota-se que as energias de ativação em baixas temperaturas para as composições com 6,6 m²/g foram mais próximas das obtidas por Soares [75], do que as com área superficial maior, ficando muito acima da CGD-1400 °C e muito abaixo do (LiNa)CO₃ puro. Contudo, as energias de ativação em altas temperaturas apresentaram uma maior variação nos valores, mas ainda muito mais baixas que a da CGD-1400 °C, indicando uma mudança no tipo de portador de carga, caracterizado pela formação do degrau nas curvas de condutividade total. Os valores de condutividade total

calculados nas temperaturas de 250 e 500 °C também ficaram muito próximos dos valores observados no trabalho de Soares [75].

Tabela 5.1: Energia de ativação das composições determinadas em temperaturas altas (AT) e baixas (BT) para sinterização de 600 °C, e valores de condutividade elétrica total nas temperaturas de 250 e 500 °C, relacionando proporção de Li:Na e concentração volumétrica da mistura de carbonatos com CGD com áreas superficiais de 6,6 e 32,6 m²/g, comparando com resultados obtidos no trabalho de Soares e colaboradores [75], para área superficial de 11,5 m²/g, onde CGO70, corresponde a 70 % volume de CGO e 30 % de carbonato.

Asup (m ² /g)	Li:Na	Amostra	Ea (eV) *		Condutividade Total (S/cm)	
			BT	AT	250 °C	500 °C
6,6	1:1	6C301	1,17	0,31	3,24E-06	4,03E-02
		6C401	1,16	0,10	2,81E-06	8,06E-02
		6C501	1,08	0,11	1,98E-06	9,15E-02
	2:1	6C302	1,11	0,43	4,28E-06	3,49E-02
		6C402	1,15	0,29	3,34E-06	5,83E-02
		6C502	1,07	0,35	1,89E-06	9,27E-02
32,6	1:1	32C301	1,23	0,23	8,37E-06	5,30E-02
		32C401	1,21	0,19	8,03E-06	8,38E-02
		32C501	1,20	0,13	5,35E-06	9,84E-02
	2:1	32C302	1,20	0,30	6,65E-06	3,47E-02
		32C402	1,28	0,15	7,90E-06	7,21E-02
		32C502	1,16	0,23	5,50E-06	8,12E-02
6,6	0	CGD-1400°C	0,82		3,04E-05	7,58E-03
-	Eutético	(LiNa)CO ₃	2,35	0,31	-	3,00E-01
11,5	Eutético	CGO50**	1,06	0,29	5,62E-07	4,27E-01
		CGO70**	1,09	0,38	1,26E-06	6,39E-02

* BT e AT corresponde a Ea em baixa e alta temperatura, respectivamente

** Valores encontrados na referência [75].

Como as amostras contendo adições de carbonatos foram eletricamente muito semelhantes, uma investigação para verificar se suas microestruturas também apresentaram semelhanças foi realizada. Na Figura 5.10 são comparadas imagens obtidas por contraste químico, para amostras fraturadas

de CGD com área superficial de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ com adições de 30, 40 e 50 % em volume de CM para proporções de 1Li:1Na e 2Li:1Na.

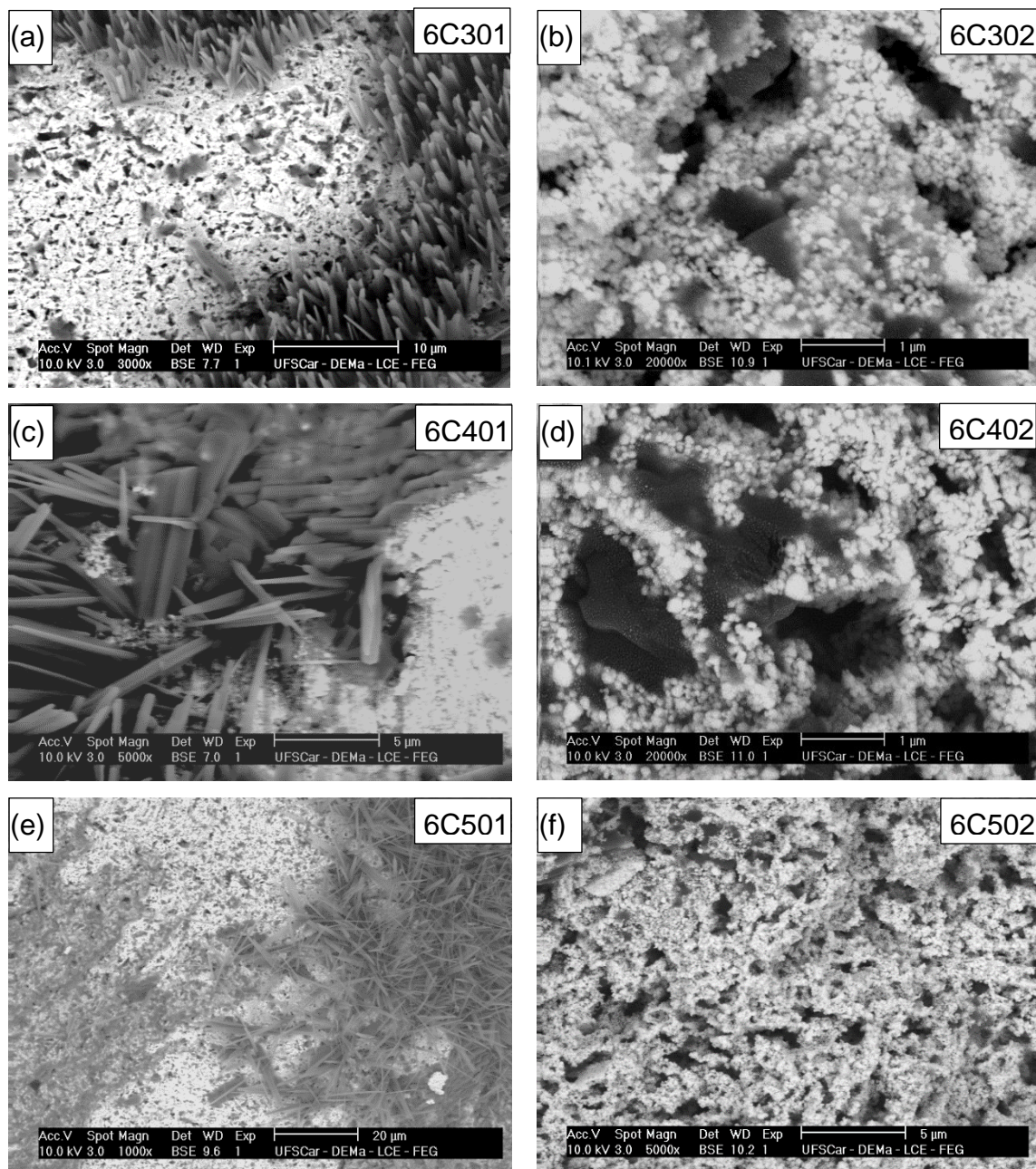


Figura 5.10: Micrografias de fratura das composições obtidas por contraste químico para CGD com $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$, para 30, 40 e 50 % em volume de carbonatos, para as relações de 1Li:1Na em (a), (c) e (e) e 2Li:1Na em (b), (d) e (f), respectivamente. Regiões claras correspondem a fase CGD e escuras a fase carbonato.

Observou-se que as amostras contendo a mesma relação de lítio para sódio apresentaram o mesmo comportamento microestrutural, isto é, regiões claras compostas pela fase CGD e regiões escuras compostas pela fase de carbonato misto. A fase de CM apresentou-se na forma de agulhas, que se projetavam para fora da matriz de céria. O mesmo comportamento foi observado para todas as frações de CM utilizadas. Quando a quantidade de lítio foi dobrada, a quantidade de fase CM foi reduzida em relação à da fase CGD, as estruturas aciculadas deram lugar a concentrações pontuais, dentro da matriz da céria, necessitando de ampliações maiores para a sua visualização.

Na Figura 5.11 foram feitas as mesmas comparações que as realizadas na Figura 5.10, só que para as amostras com CGD com área superficial de 32,6 m²/g. Foi possível observar que não houve diferenças na microestrutura para as amostras, independentemente da fração de carbonato misto ou da quantidade de lítio utilizada.

Todas as amostras apresentaram uma microestrutura composta por uma fase de carbonato misto na forma de agulhas e/ou recobrindo a superfície dos grãos de céria. A única exceção observada foi a amostra 32C502 (Figura 5.11 (f)), que apresentou comportamento semelhante aos das amostras de 6,6 m²/g para a relação de 2Li:1Na.

A Figura 5.12 compara as microestruturas aciculadas observadas para uma amostra representativa, no caso a 6C501, e para a amostra 6C302, na qual pode-se observar regiões na qual a fase carbonato misto aparece recobrindo os grãos do CGD. A situação apresentada na Figura 5.12 (b) é considerada a mais ideal do que a Figura 5.12 (a), por apresentar uma microestrutura com distribuição da quantidade de fase carbonato mais homogênea, semelhante à observada na literatura [75], quando comparado com a Figura 5.12 (a), onde houve regiões com excessiva concentração de fase de CM.

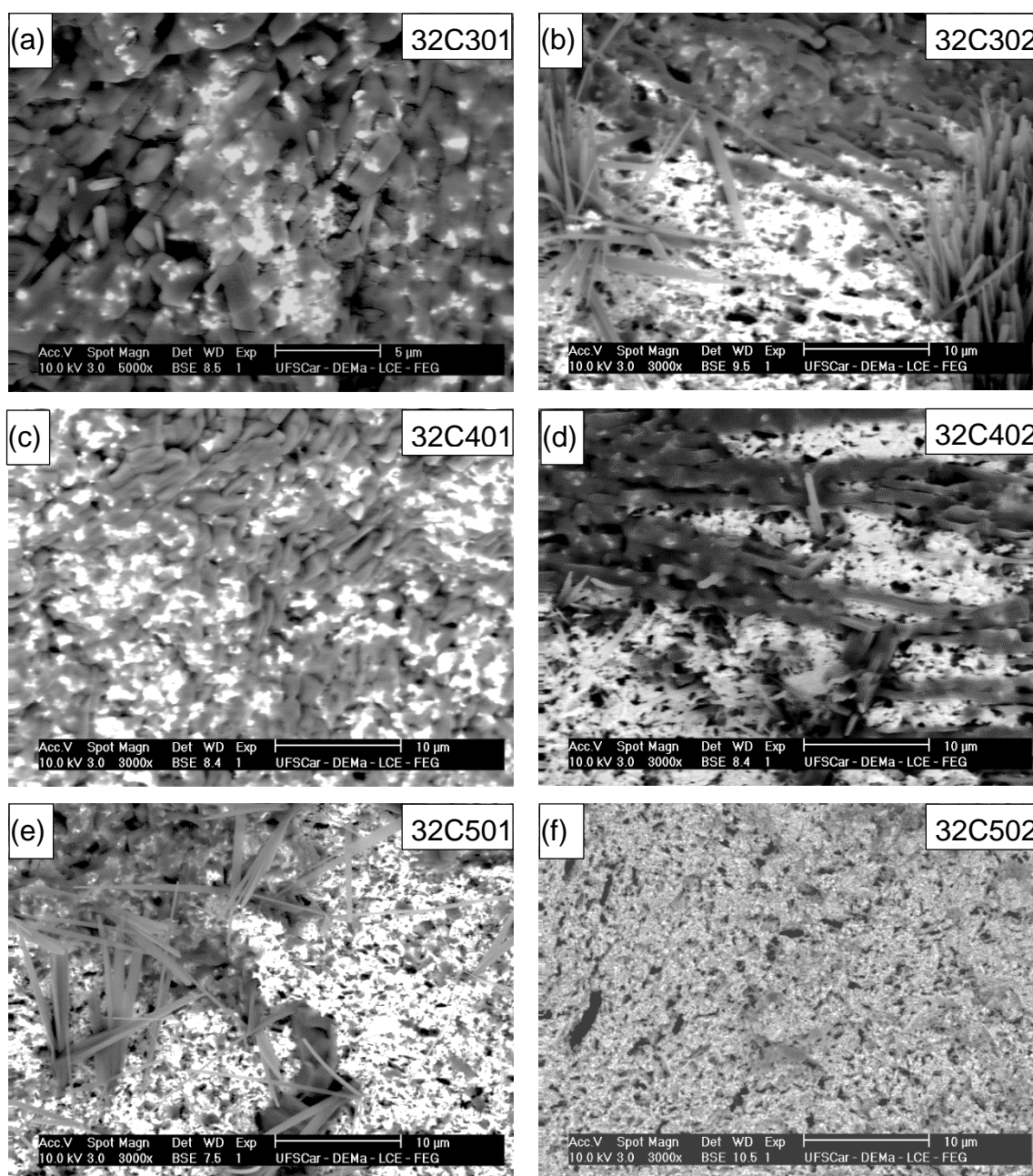


Figura 5.11: Micrografias de fratura das composições obtidas por contraste químico para CGD com $32,6 \text{ m}^2/\text{g}$, para 30, 40 e 50 % em volume de carbonatos, para as relações de 1Li:1Na em (a), (c) e (e), respectivamente e 2Li:1Na em (b), (d) e (f). Regiões claras correspondem a fase CGD e escuras a fase carbonato.

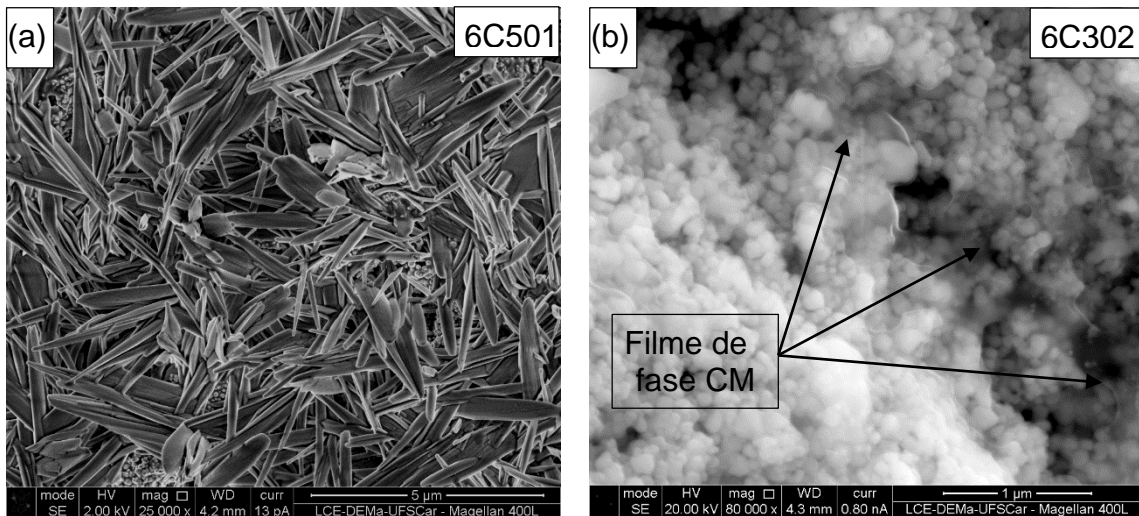


Figura 5.12: Comparação entre microestruturas (a) formada agulhas de fase de carbonato misto e (b) filme de fase carbonato misto percolando a fase CGD.

Em vista do que foi apresentado, os testes com as diferentes adições de frações de carbonato misto, diferentes quantidades de lítio para diferentes áreas superficiais de céria dopada com gadolínia, mostraram que foi possível reproduzir o comportamento elétrico dos compósitos formados por CGD-CM. Em temperaturas de medidas acima de 500 °C praticamente não houve diferenças entre as quantidades de carbonato misto utilizada, ou da relação de Li:Na. A área superficial da CGD também não mostrou qualquer influência na condutividade elétrica, mas sim na forma e distribuição do carbonato misto na fase CGD. A preparação das composições seguindo o processo de mistura de óxidos mostrou-se eficiente na obtenção dos compósitos. Contudo, como já descrito anteriormente, a literatura com trabalhos sobre a aplicação de carbonatos em temperaturas elevadas é muito deficiente ou inexistente. Neste sentido, visando contribuir com a literatura, foram estudados os efeitos de adições de carbonato de sódio e de carbonato misto na céria dopada com gadolínia, em temperaturas elevadas de sinterização.

5.2 Efeito dos carbonatos na estrutura e microestrutura da CGD

5.2.1 Estrutura

Na Figura 5.13 podem ser observados os difratogramas de raios X para as amostras das composições de CGD com e sem carbonato de sódio e carbonato misto, homogeneizados em meio com álcool e com água, sinterizadas em temperatura de 900 °C, que são representativos para todas as outras temperaturas de sinterização. Os difratogramas de raios X das demais temperaturas de sinterização estão apresentadas no Apêndice A.

A análise dos difratogramas mostra que a única fase detectada foi $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, na fase cúbica do tipo da fluorita, conforme a ficha JCPDS 75-0162, sem nenhum vestígio de qualquer fase residual baseada em sódio ou lítio, indicando que estes carbonatos coexistem com a CGD na forma amorfa, conforme já reportado pela literatura [29,72,79,94].

Todos os difratogramas passaram por um tipo de refinamento simples, utilizando o *software OriginLab 8.6*®, na qual uma função do tipo *Voigt* foi utilizada para determinar ângulos 2θ de difração, a partir dos quais foram calculados os valores dos parâmetros de rede para cada amostra em cada temperatura de sinterização, fazendo uma média dos valores obtidos para os cinco picos mais intensos. Para o cálculo, foram utilizadas as equações (4.3) e (4.4) e os índices de Miller (hkl) correspondentes aos planos de difração dos picos mais intensos foram utilizados os da ficha JSCPDS 75-0162.

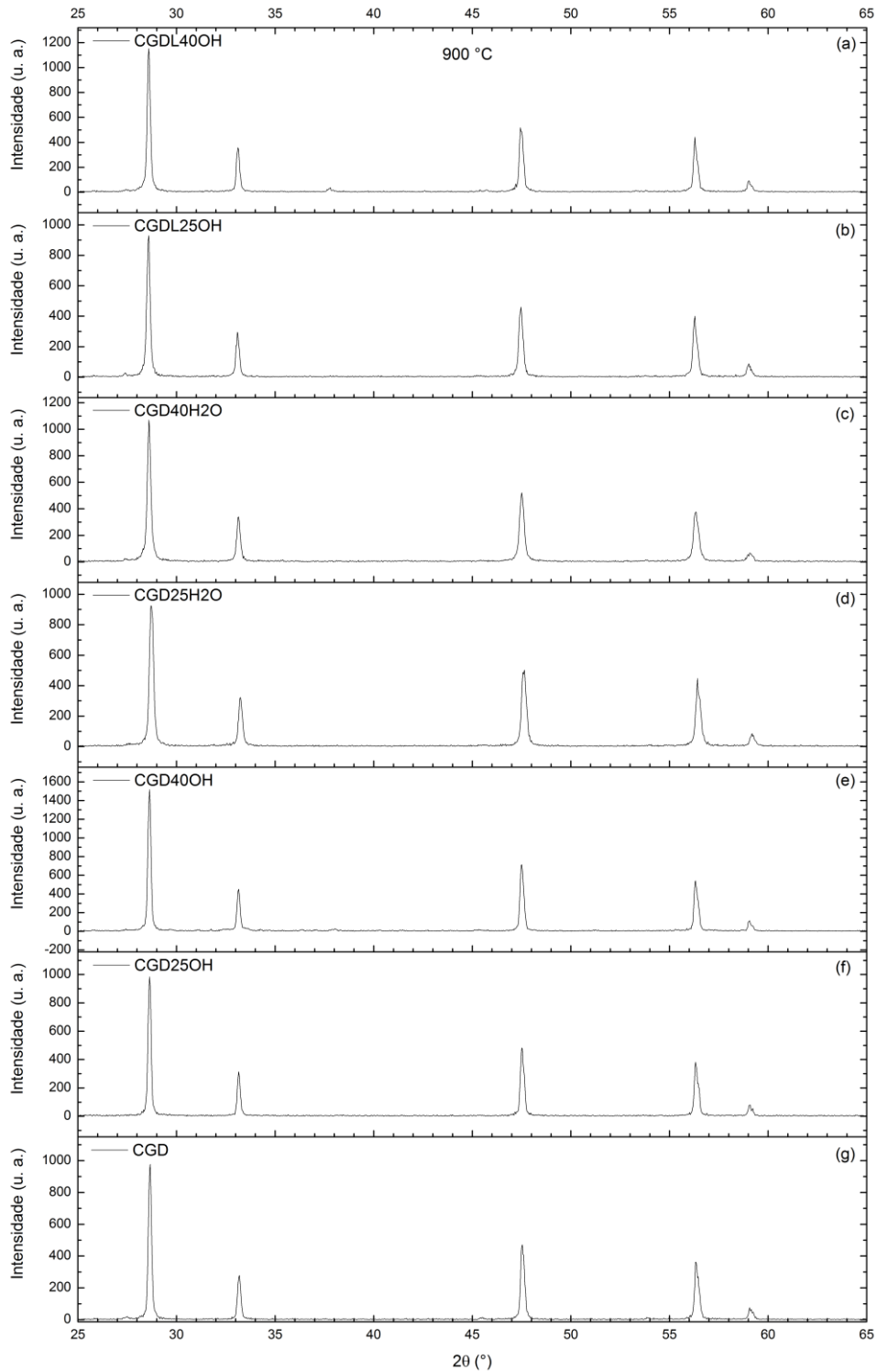


Figura 5.13: Difratogramas de raios X para as amostras CGD com e sem CS e CM sinterizadas a 900 °C/1 h.

A Figura 5.14 compara os valores médios dos parâmetros de rede calculados para as diferentes composições em função da temperatura de

sinterização. Na Tabela 5.2 foram listados os valores dos parâmetros de rede médios bem como seus respectivos erros.

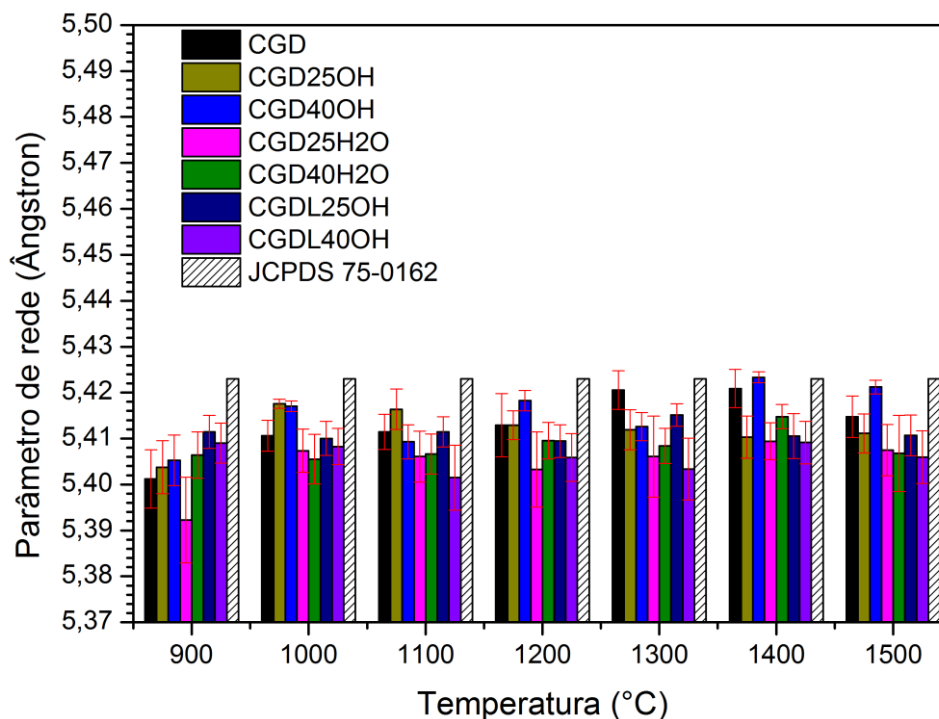


Figura 5.14: Comparação entre os parâmetros de rede em função da temperatura de sinterização para as amostras de CGD com e sem CS e CM.

Tabela 5.2: Parâmetro de rede em função da temperatura de sinterização para as amostras de CGD com e sem CS e CM.

Temperatura (°C)	Parâmetro de rede (Å)						
	CGD	CGD25OH	CGD40OH	CGD25H2O	CGD40H2O	CGDL25OH	CGDL40OH
900	5,401 ± 0,006	5,404 ± 0,006	5,405 ± 0,006	5,392 ± 0,009	5,406 ± 0,005	5,411 ± 0,004	5,409 ± 0,004
1000	5,411 ± 0,003	5,418 ± 0,001	5,417 ± 0,005	5,407 ± 0,005	5,406 ± 0,005	5,410 ± 0,004	5,408 ± 0,004
1100	5,411 ± 0,004	5,416 ± 0,004	5,409 ± 0,005	5,406 ± 0,006	5,407 ± 0,004	5,411 ± 0,003	5,401 ± 0,007
1200	5,413 ± 0,007	5,413 ± 0,003	5,418 ± 0,008	5,403 ± 0,008	5,410 ± 0,004	5,409 ± 0,004	5,406 ± 0,005
1300	5,421 ± 0,004	5,412 ± 0,004	5,413 ± 0,003	5,406 ± 0,009	5,408 ± 0,004	5,415 ± 0,002	5,403 ± 0,007
1400	5,421 ± 0,004	5,410 ± 0,005	5,423 ± 0,004	5,409 ± 0,004	5,415 ± 0,003	5,411 ± 0,005	5,409 ± 0,005
1500	5,415 ± 0,004	5,411 ± 0,004	5,421 ± 0,009	5,407 ± 0,006	5,407 ± 0,008	5,411 ± 0,004	5,406 ± 0,006

Os resultados mostram que todos os parâmetros de rede obtidos ficaram abaixo do valor de 5,423 Å (ficha JCPDS 75-0162), assim como para outros valores reportados pela literatura para a CGD com a mesma porcentagem atômica de gadolínio usado nesse trabalho, com valores de 5,424 Å [95,96], e

5,425 Å [97]. O valor do parâmetro de rede para a céria pura é de 5,389 Å (ficha JCPDS 075-0076) e a CGD matéria-prima, como recebida, apresentou parâmetro de rede de $5,418 \pm 0,001$ Å. Isso indica que a temperatura utilizada não foi suficiente para a completa formação da solução sólida, uma vez que o raio iônico do Gd^{3+} é maior que o do Ce^{4+} (Tabela 5.3) e, que quando este entrasse na rede da céria iria proporcionar um aumento no seu parâmetro de rede. Com isso em mente pode-se propor duas suposições que podem explicar o que está acontecendo quando o carbonato de sódio e o carbonato de lítio são adicionado a CGD:

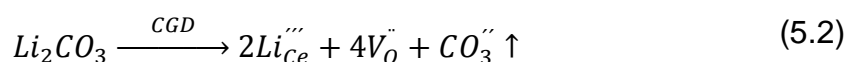
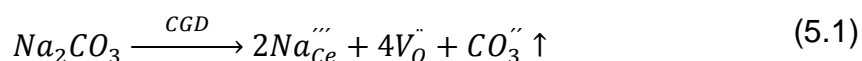
i) Os íons Na^+ e Li^+ não formam solução sólida e ficam na forma de uma segunda fase, ligados ao íon CO_3^{2-} . A formação de uma segunda fase preferencial no contorno de grão faria com que o Gd permanecesse no interior do grão, contudo os parâmetros de rede calculados em sua maioria, não mostram valores próximos a 5,423 Å, o que indica que a solução sólida do Gd na céria não foi completa, isto porque durante a sinterização fases líquidas são formadas na temperatura de 851 °C pela fusão do carbonato de sódio, do carbonato de lítio a 723 °C e do carbonato misto de sódio e lítio a 499 °C com composição do ponto eutético. A fase líquida formada poderia facilitar a saída do Gd por lixiviação, o que levaria a diminuição no parâmetro de rede observado.

Tabela 5.3: Valores de raio iônico para dopantes utilizados na céria [46].

Íon	Raio iônico para número de coordenação 8 (Å)
Ce^{4+}	0,97
Ce^{3+}	1,14
Gd^{3+}	1,05
Li^+	0,92
Na^+	1,18
O^{2-}	1,38
CO_3^{2-}	1,76

ii) Os íons de Na^+ e Li^+ entram na rede da CGD. O carbonato de sódio e o carbonato de lítio podem entrar na rede da CGD conforme as equações de formação de defeitos (5.1) e (5.2), respectivamente, onde para cada dois átomos de Na, quatro vacâncias são formadas para manter a neutralidade

elétrica da rede. A entrada do sódio na posição de rede do Ce causaria um aumento no parâmetro de rede devido a diferença nos raios iônicos dos dois elementos, conforme listado na Tabela 5.3. A mesma quantidade de vacâncias é formada para cada dois átomos de Li, contudo a distorção deverá ser menor, devido ao raio iônico do Li^+ ser menor do que o do Ce^{4+} . Contudo, avaliando-se os parâmetros de rede calculados, nenhuma das composições apresentou um valor superior ao de 5,423 Å, indicativo da entrada íon Na^+ na rede cristalina da céria, que se houvesse ocorrido, retornaria valores e parâmetro de rede superiores ao da CGD com solução sólida completa de Gd.



A análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostrando o contraste químico das amostras fraturadas das composições, podem ajudar a corroborar as duas suposições, sendo a mais provável a primeira hipótese. Uma comparação sobre o efeito da adição dos carbonatos em temperaturas de sinterização entre 900 e 1500 °C nas composições são mostradas na Figura 5.15 à Figura 5.21. Nas imagens em que há diferença de contraste, as regiões claras nas imagens correspondem às regiões de maior massa atômica, no caso a CGD e, às regiões escuras, com massa atômica menor, as áreas ricas em sódio. A Figura 5.15 corresponde as microestruturas da CGD na qual não há contraste químico para efeito de comparação.

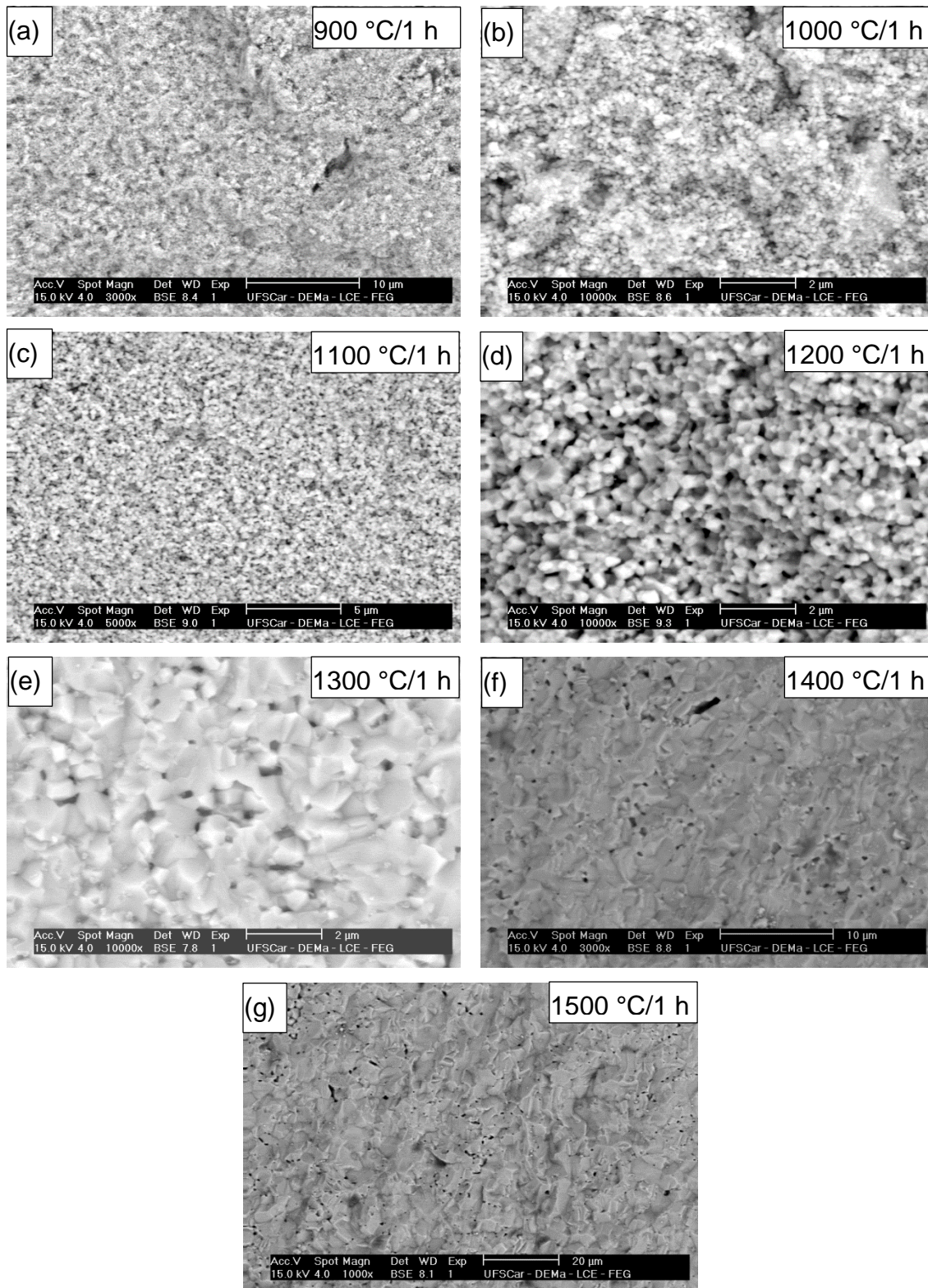


Figura 5.15: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

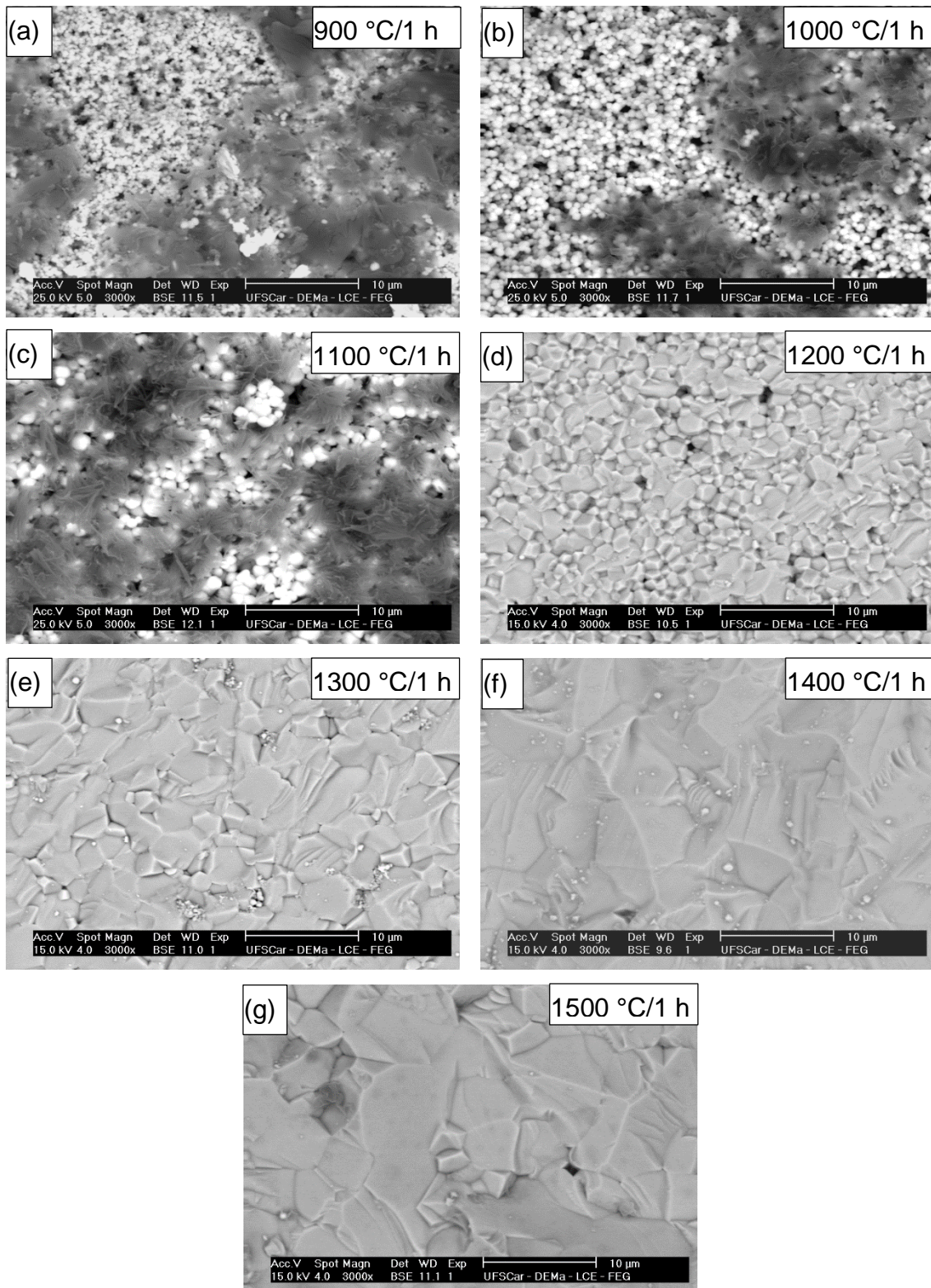


Figura 5.16: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD25OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

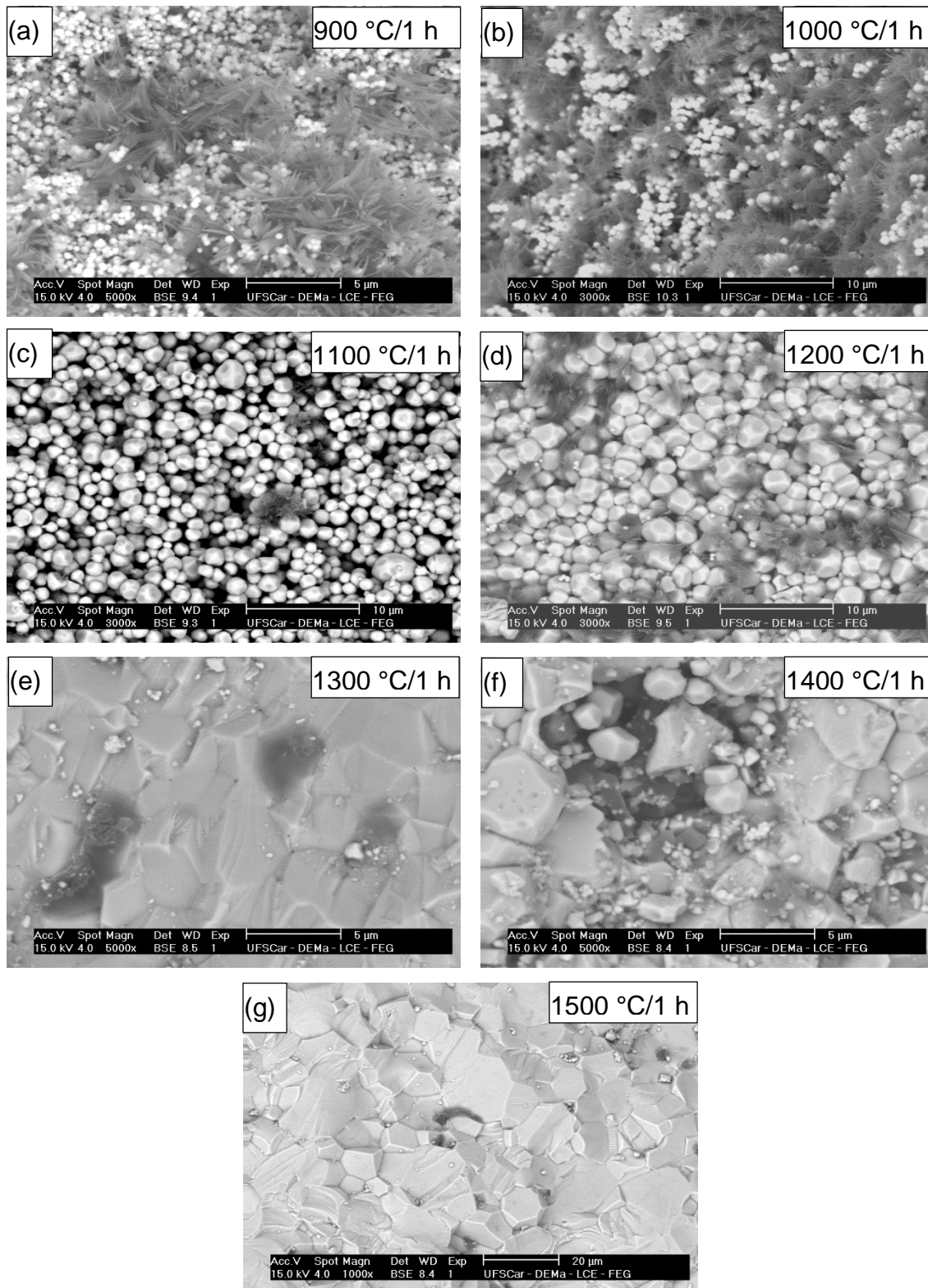


Figura 5.17: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD40OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

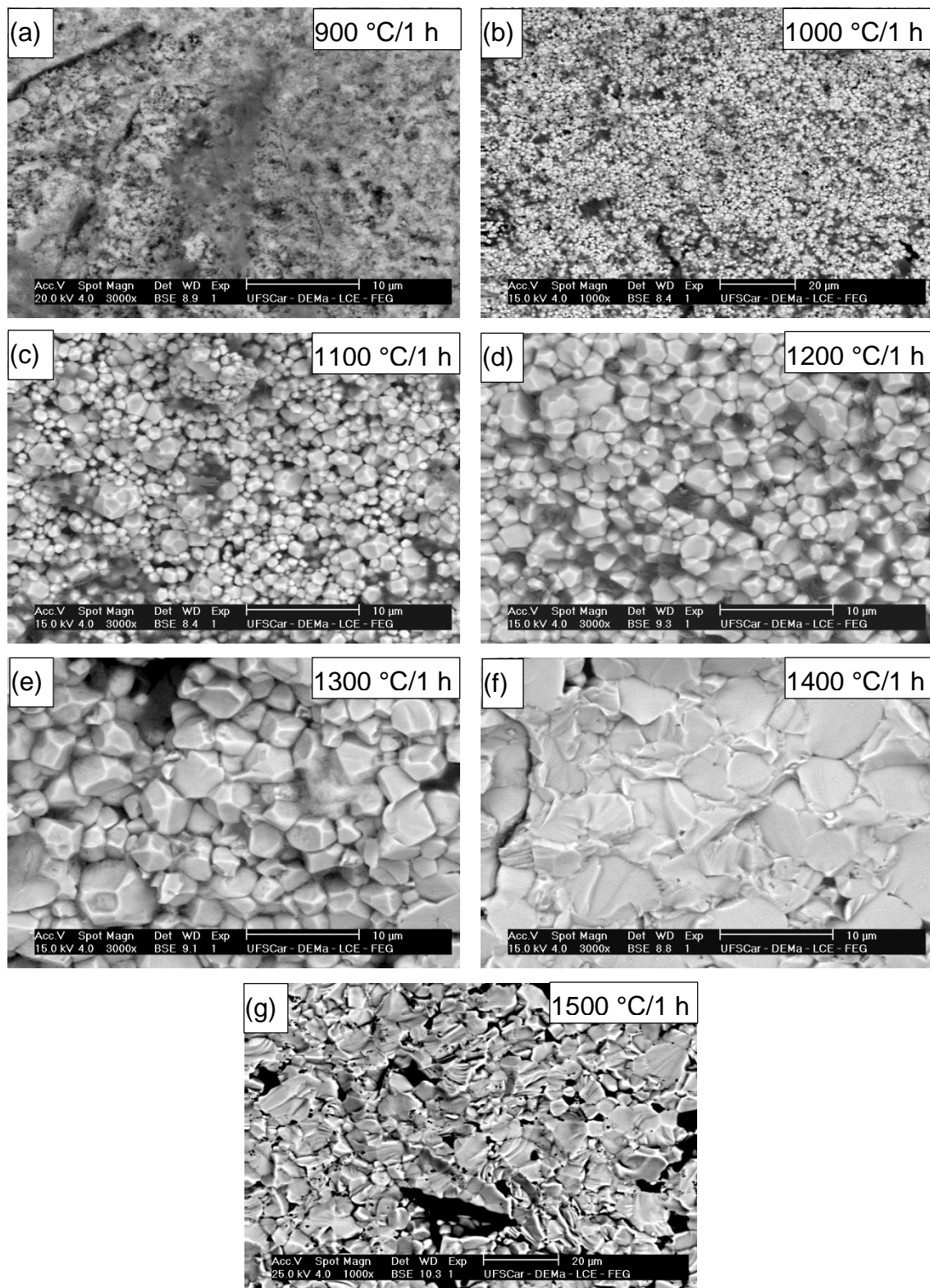


Figura 5.18: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD25H2O sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

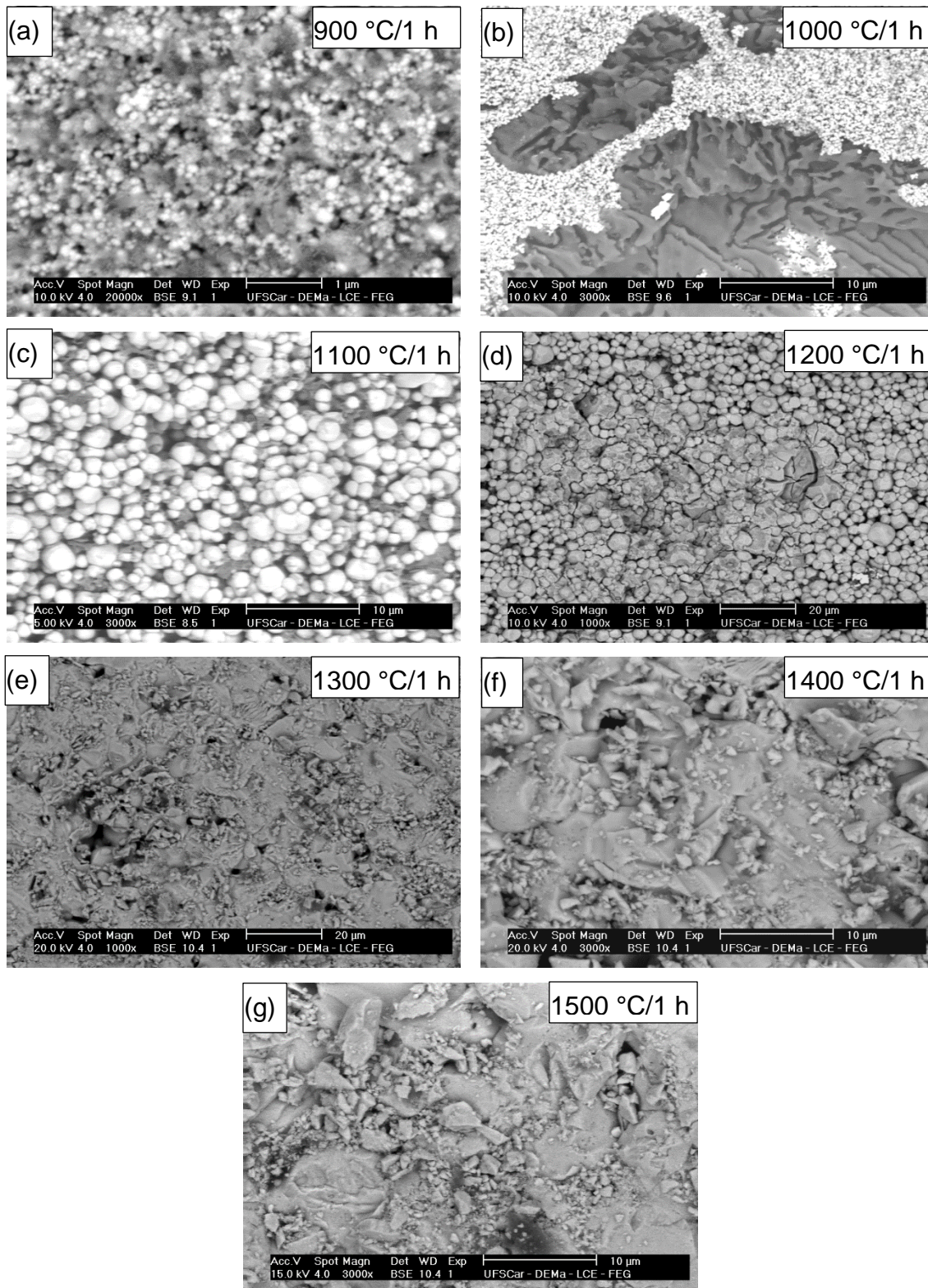


Figura 5.19: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGD40H2O sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

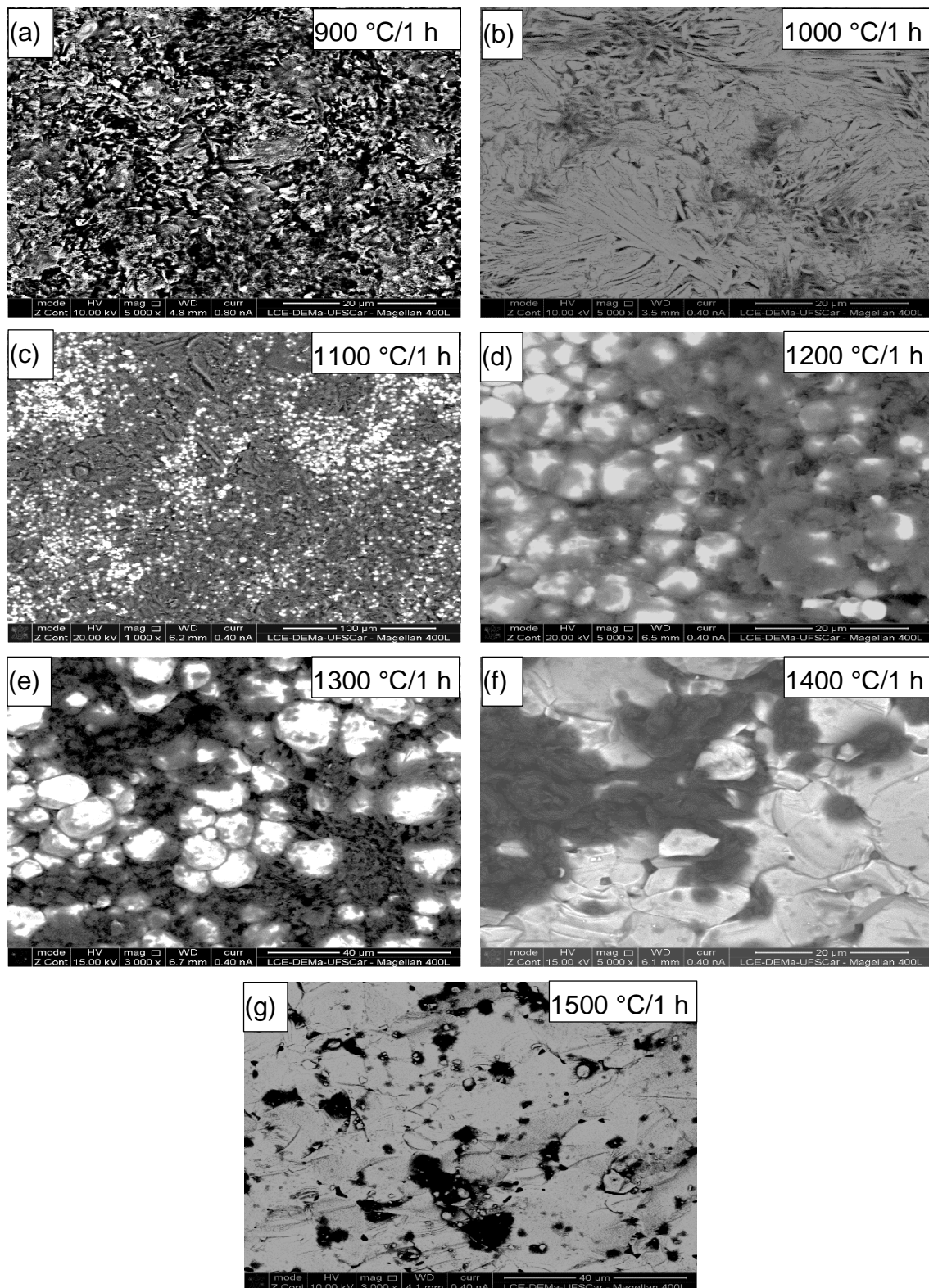


Figura 5.20: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGDL25OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

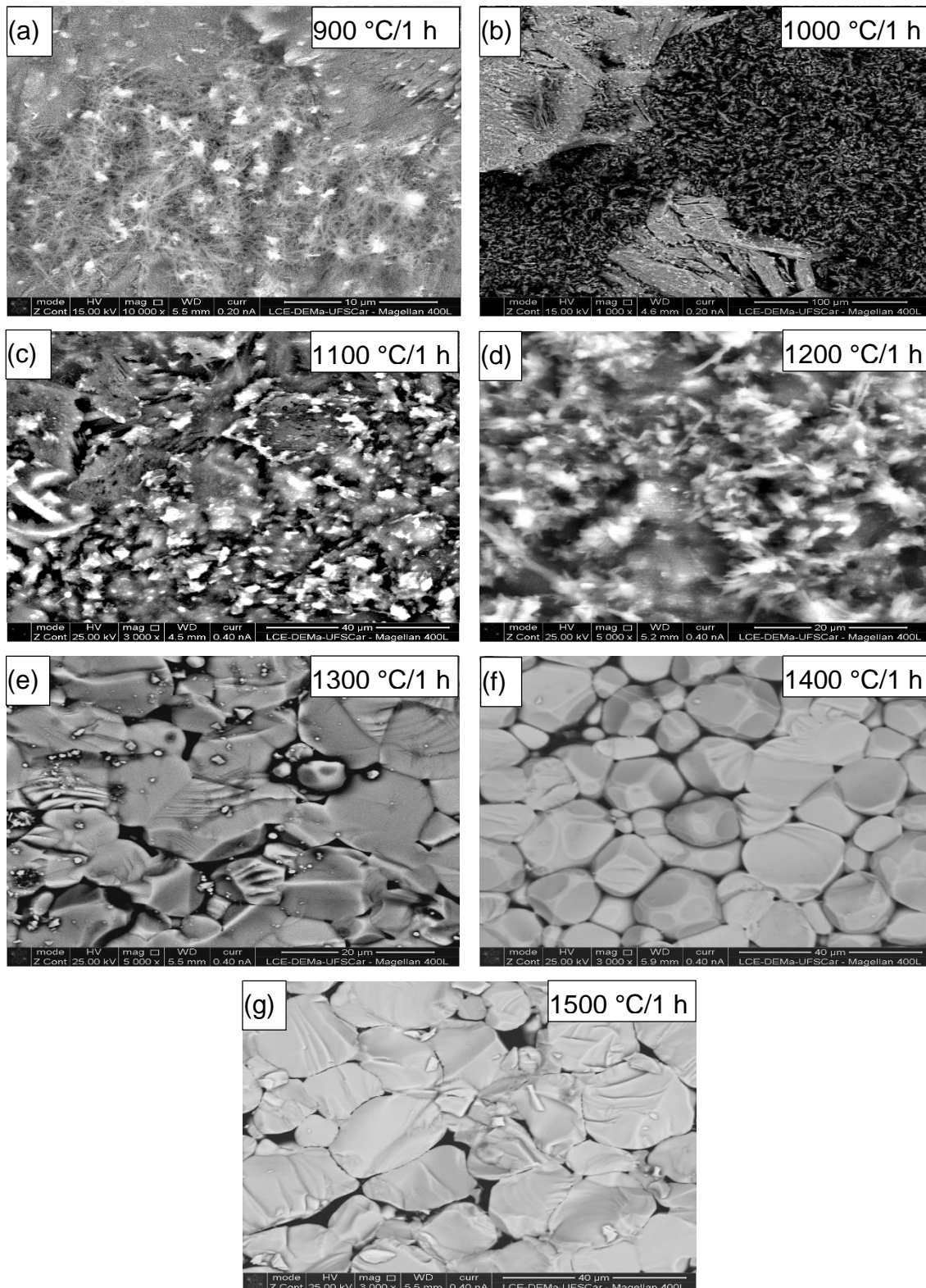


Figura 5.21: Imagens obtidas por contraste químico por meio de MEV das amostras fraturas da composição CGDL40OH sinterizada a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d), 1300 °C (e), 1400 °C (f) e 1500 °C (g).

A evolução morfológica da composição CGD em função da temperatura de sinterização está ilustrada na Figura 5.15, onde pode-se notar que não há qualquer diferença de contraste químico de composição, indicando que o Gadolínio encontra-se solubilizado na estrutura da céria, sem formar uma fase distinta, e também que nenhuma outra fase diferente foi observada. Entre as temperaturas de 1300 °C e 1400 °C foi observado um aumento do parâmetro de rede da CGD, chegando próximo do valor de 5,423 Å, o que significa que a temperatura de sinterização foi suficiente para a aumentar a solubilidade do Gd^{3+} na céria e, conseqüentemente levando a um aumento nos tamanhos médios dos grãos devido à maior mobilidade do contorno de grão com a criação de vacâncias de oxigênio. Na temperatura de 1500 °C foi observada a uma redução do parâmetro de rede da CGD, indicando que o Gd^{3+} pode estar saindo da rede da céria e indo segregar no contorno de grão.

Analisando a região transversal das amostras fraturadas por microscopia de varredura por contraste químico das amostras de CGD com adição de carbonatos, sem qualquer tipo de ataque térmico ou polimento, foi possível verificar a coexistência de duas fases simultaneamente. Para a amostra CGD25OH as duas fases coexistem praticamente na mesma proporção até a temperatura de 1200 °C, Figura 5.16 (d), a partir da qual a fase carbonato de sódio reduz drasticamente, passando a existir acumulada pontualmente nos contornos dos grãos, possivelmente nos pontos triplos, conforme ilustrado na Figura 5.22. O parâmetro de rede também passa a ficar constante a partir de 1200 °C, com valor de 5,412 Å considerando o erro para cada temperatura. Abaixo dessa temperatura o parâmetro de rede calculado foi maior que o da CGD nas mesmas temperaturas, indicando que além de estar formando uma segunda fase, o sódio também entrou em solução sólida, causando expansão da rede cristalina. A partir de 1200 °C a CGD25OH passa a demonstrar uma morfologia semelhante à da CGD sinterizada na temperatura de 1500 °C, indicando que com a diminuição da quantidade de fase carbonato de sódio a partir dessa temperatura.

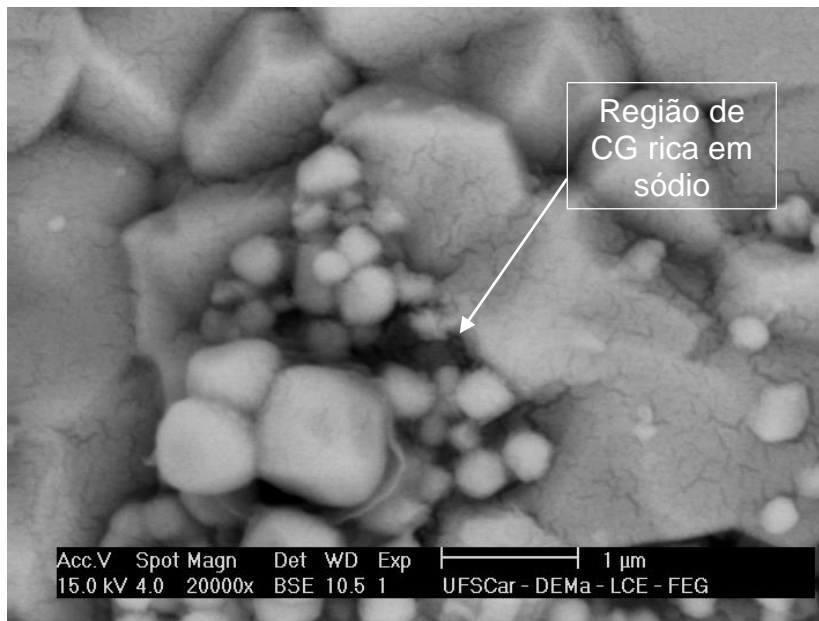


Figura 5.22: Imagem de MEV para amostra fraturada de CGD25OH-1200 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão rica em sódio.

Ao se aumentar a fração volumétrica de carbonato de sódio na CGD para 40 % em volume observou-se uma redução da temperatura crítica para 1000 °C, temperatura na qual ainda há coexistência das duas fases simultaneamente nas mesmas proporções, por meio de avaliação visual da imagem de MEV da Figura 5.16 (b). A quantidade de fase CN presente nos contornos de grãos foi maior que a observada na amostra CGD25OH, sendo coerente com o aumento da quantidade da fase CS, como ilustrado na Figura 5.23. O parâmetro de rede da CGD40OH apresentou variação sistemática com a temperatura de sinterização, chegando até a alcançar o valor da ficha JCPDS 75-0162. Tanto a CGD25OH como a CGD40OH apresentaram um parâmetro de rede maior que da CGD na temperatura de 1000 °C, o que pode indicar que nesta situação as duas situações propostas para a adição do CS acontecem simultaneamente, ou seja, parte do carbonato de sódio forma uma segunda fase separada e outra parte dissocia-se permitindo ao Na^+ entrar em solução sólida na rede da céria.

As composições usando água como meio de homogeneização (CGD25H2O e CGD40H2O) apresentaram comportamento semelhante, com a coexistência das duas fases, sendo a fase carbonato presente em grande

quantidade até a temperatura de 1000 °C, onde a Figura 5.19 (b) exemplifica essa condição. Acima desta temperatura, os grãos passam a crescer e a fase CS diminui, ficando concentrada em regiões no contorno de grão, conforme ilustrado na Figura 5.24. Os parâmetros de rede calculados para as duas composições foram semelhantes, dentro da margem de erro, para as mesmas temperaturas de sinterização, sendo praticamente menores ou no máximo iguais aos da CGD. A única exceção foi na temperatura de 900 °C, onde o parâmetro de rede da CGD25H2O foi quase igual ao da céria pura. Comparando-se a morfologia das composições com as mesmas frações volumétricas de sódio, mas alterando-se o meio de homogeneização, nota-se que o uso de água como meio causou mudanças na morfologia dos grãos, incentivando o crescimento dos mesmos, possivelmente por alterações no raio de curvatura dos contornos de grão, causado por mudanças no equilíbrio entre as pressões parciais do interior do grão em relação à da atmosfera do forno. Além de uma certa fragilidade dos grãos, deixando-os muito quebradiços ao serem manipulados mesmo para as amostras sinterizadas nas temperaturas mais elevadas. Enquanto que nas composições que foram homogeneizadas com álcool uma maior resistência foi observada.

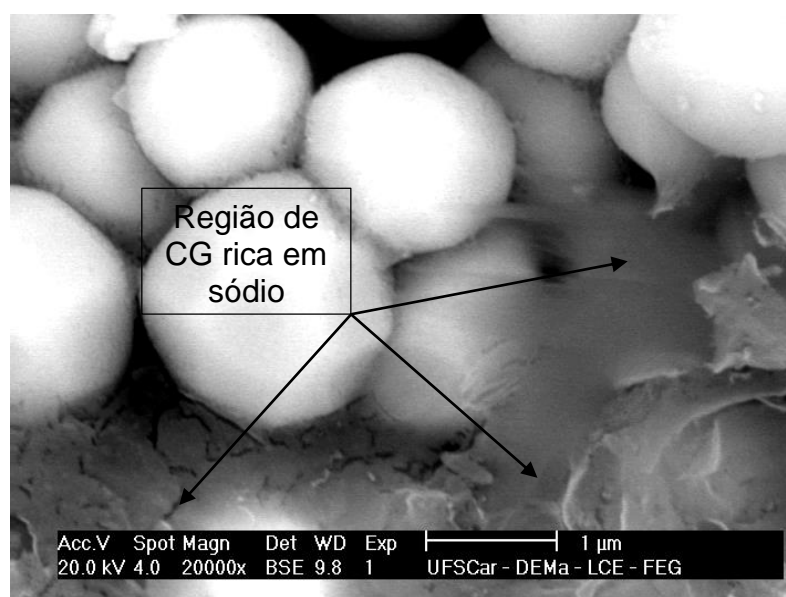


Figura 5.23: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGD40OH-1100 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio.

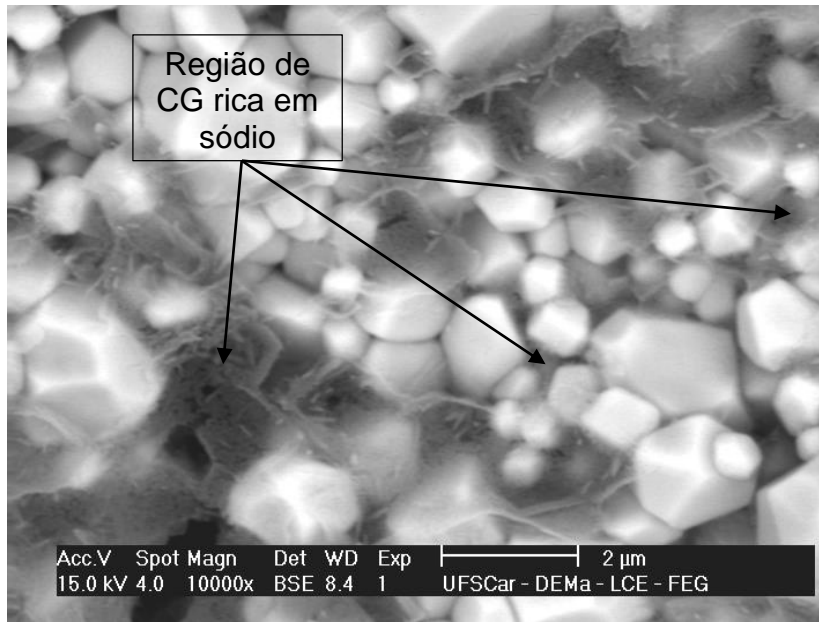


Figura 5.24: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGD40H2O-1000 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio.

Quando o carbonato de lítio é misturado com o carbonato de sódio e esta mistura adicionada a CGD, a presença da fase carbonato misto coexiste com a CGD mesmo para temperatura de 1500 °C. Para a amostra CGDL25OH não há uma temperatura na qual possa se afirmar que a fase carbonato misto permaneça somente em solução sólida ou como segunda fase, sendo mais provável que a mesma tenha ficado como segunda fase. O parâmetro de rede da CGDL25OH varia muito pouco com a temperatura não ultrapassando os valores obtidos para a CGD nas mesmas temperaturas, o que pode confirmar isto, pois não é observada nenhuma expansão na rede da CGD. Contudo quando a quantidade de carbonato misto aumenta para 40 % em volume, é possível observar uma temperatura na qual ocorre uma mudança de morfologia na amostra CGDL40OH. Até a temperatura de 1200 °C a fase carbonato misto recobre quase a toda a fase CGD, em algumas regiões só alguns pontos brancos são possíveis de serem identificados. A partir de 1300 °C o comportamento da morfologia é semelhante as demais composições, onde são observadas fases residuais nos pontos triplos dos contornos de grãos, além de

crescimento exagerado dos grãos. A Figura 5.25 ilustra a concentração da fase CM nos contornos de grãos.

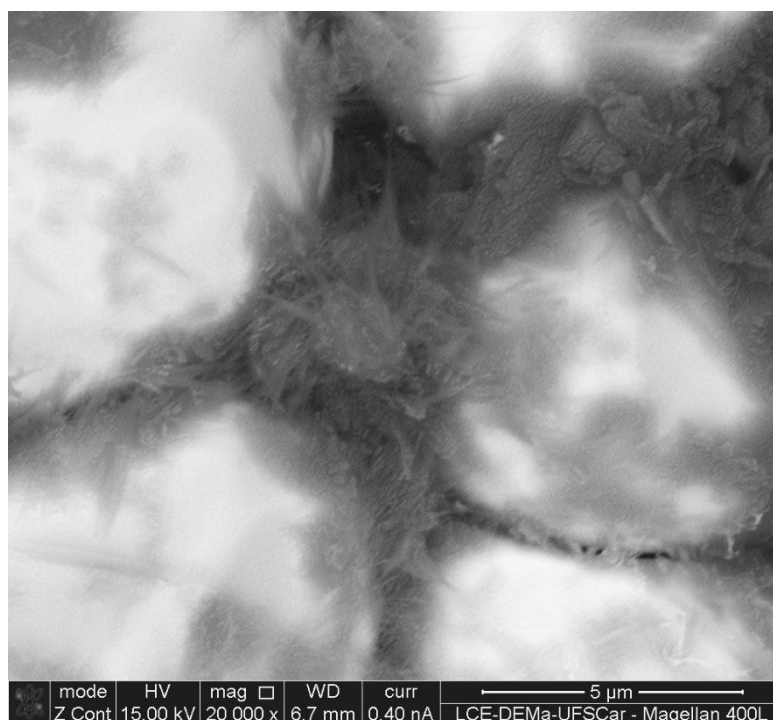


Figura 5.25: Imagem de MEV obtida por contraste químico para amostra fraturada de CGDL25OH-1300 °C, mostrando detalhe para região de contorno de grão escuras ricas em sódio.

Nicholas [45] em seu trabalho usando diferentes dopantes na forma de nitratos, mostrou que dopantes que apresentam o valor absoluto da inclinação de Vegard muito maior que zero não entram na estrutura do cristal, induzindo uma fase líquida com baixa solubilidade no grão. O lítio apresenta uma inclinação de Vegard de -56×10^{-5} , não entrando na rede da CGD, enquanto que o sódio com inclinação de Vegard de 1×10^{-5} é bastante solúvel no grão da CGD, podendo entrar na sua rede cristalina. Existe a possibilidade de que com a entrada de sódio em solução sólida pode ser utilizada como um aditivo para tentar impedir a redução da céria, porque quando o Ce^{4+} se reduz para Ce^{3+} uma expansão na estrutura cristalina é observada, devido ao aumento do raio iônico de 0,97 para 1,14 Å. O uso de co-dopagem é uma técnica extensamente estudada para estabilizar quimicamente a céria [40,81,98-100], com a função de

produzir uma prévia expansão da estrutura com a adição de um segundo dopante, de forma que uma futura expansão de volume ficaria reprimida, podendo até suprimir a reação de redução da céria [101].

Buscando identificar os efeitos na microestrutura da CGD durante a sinterização pela adição dos carbonatos, foram avaliadas características físicas como: densidades, porosidade aparente, retração diametral, perda ao fogo.

5.2.2 Efeito dos carbonatos na sinterização

Da mesma forma que nas imagens de MEV das amostras fraturadas, na Figura 5.26 são mostradas as imagens da CGD sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1500 °C, para efeito de comparação com as demais composições contendo adições de carbonatos. Foi possível observar pelas imagens das amostras fraturadas na Figura 5.15 que a sinterização se dá no estado sólido, e as imagens por contraste químico não mostraram a presença de qualquer outra fase. Nas imagens das amostras polidas e atacadas foram observados contornos de grãos limpos, isto é, sem qualquer tipo de segregação que pudesse ser diferenciado nas imagens utilizando contraste químico.

A sinterização no estado sólido que acontece com a CGD segue os três estágios de sinterização, mas estes se confundem durante a sinterização, não apresentando um ponto determinando para delimitar seu início ou fim, portanto acabando coexistindo ao mesmo tempo, isto é, em regiões enquanto está ocorrendo a formação de pescoços em outras, os poros já podem estar sendo eliminados. No primeiro estágio, ocorre o rearranjo das partículas de pó e a formação de um pescoço, isto é, uma forte ligação entre os pontos de contato com das partículas. A densidade relativa da CGD alcança valores de 70 % da densidade real logo a 900 °C, devido ao maior empacotamento das partículas, contudo, não consegue desenvolver completamente os dois últimos estágios. A partir de 1200 °C a CGD passa apresentar uma mistura do estágio intermediário, no qual ocorre retração e redução da porosidade da amostra, com a formação e contornos de grãos com o crescimento dos grãos as custas dos grãos menores, e do último estágio, na qual ocorre o fechamento e eliminação dos poros, sendo que em 1400 °C a CGD chega a valores de

porosidade aberta próximos de zero. A partir de 1400 °C a concentração de vacâncias contidas nos contornos de grãos torna a difusão através destes muito mais rápida, o que acaba impedindo que os poros sejam eliminados na mesma velocidade com que os contornos de grãos se movem, devido a diferença do raio de curvatura, gerando uma porosidade residual nos contornos de grãos.

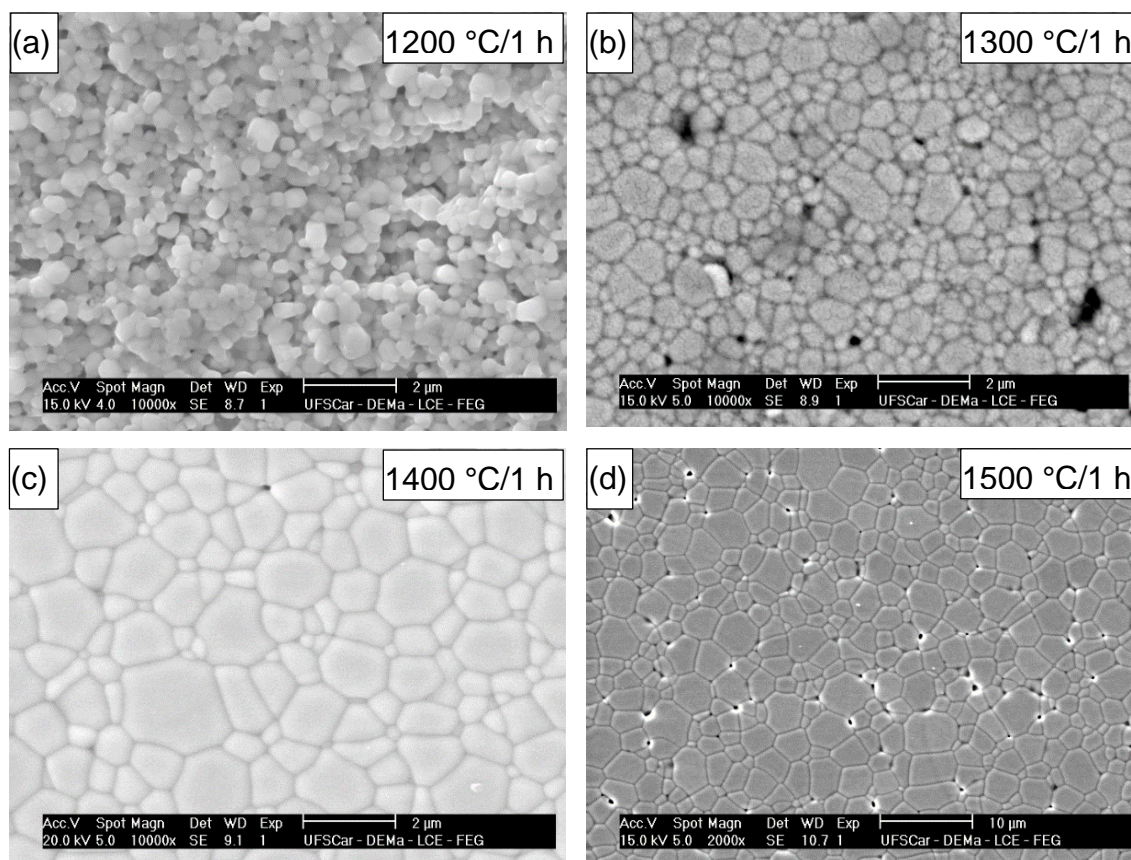


Figura 5.26: Micrografias de superfície polida e termicamente atacada de CGD sinterizadas nas temperaturas de 1200 (a), 1300 (b), 1400 (c) e 1500 °C (d).

As microestruturas desenvolvidas pela CGD na Figura 5.15 e Figura 5.26 são muito semelhantes ao exemplo de microestrutura desenvolvida durante os estágios de sinterização no estado sólido da Figura 2.9. Na Tabela 5.4 foram relacionadas as principais características físicas observadas para a CGD para as temperaturas de sinterização adotadas. Nota-se que a porosidade aparente reduz com o aumento da temperatura de sinterização e

que a máxima retração diametral ocorre nas temperaturas em que há maior densificação, 1300 e 1400 °C. A perda ao fogo, isto é a quantidade de massa perdida durante o processo térmico é praticamente constante com valor de 1,7 %. O tamanho médio dos grãos também aumenta com a temperatura, contudo, só foi possível calcular os tamanhos cujas microestruturas foram favoráveis ao processo de tratamento de imagem feito pelo *software ImageJ* devido à dificuldade de se determinar as fronteiras de cada contorno de grão e se os grãos observados pertenciam ao mesmo plano no qual estavam sendo observados, em função da baixa densificação alcançada, como por exemplo, a diferença de microestrutura entre a Figura 5.26 (b) e (c).

Quando carbonatos são adicionados à CGD uma fase líquida é formada seja pela fusão individual do carbonato de sódio na temperatura de 851 °C ou por causa do ponto eutético do carbonato de sódio e lítio à 499 °C. O processo de sinterização passa a ocorrer em presença de fase líquida, apresentando, dessa forma, diferenças na cinética e termodinâmica de difusão de matéria.

Tabela 5.4: Propriedades físicas para a amostra CGD.

Composição	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)	Porosidade (%)	Retração diametral (%)	Tamanho médio de grão (µm)	Perda ao Fogo (%)
CGD	900	5,32 ± 0,06	73	25,5 ± 0,3	4,4 ± 0,7	- ± -	1,29 ± 0,04
	1000	5,90 ± 0,04	81	18,2 ± 3,0	4,7 ± 0,4	- ± -	1,30 ± 0,08
	1100	5,96 ± 0,05	82	17,2 ± 0,7	8,3 ± 0,3	- ± -	1,59 ± 0,08
	1200	6,59 ± 0,06	91	5,9 ± 1,0	11,3 ± 0,3	- ± -	1,69 ± 0,02
	1300	6,96 ± 0,01	96	0,9 ± 0,2	13,7 ± 0,0	0,9 ± 0,1	1,76 ± 0,04
	1400	6,98 ± 0,02	96	0,0 ± 0,0	13,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,70 ± 0,01
	1500	6,91 ± 0,02	95	0,6 ± 0,8	12,7 ± 0,0	4,3 ± 0,6	1,70 ± 0,03

Para facilitar a visualização dos efeitos dos carbonatos na CGD, as composições serão comparadas entre si primeiramente, fixando o meio de homogeneização, variando a temperatura de sinterização para os dois teores de carbonatos adotados. Após isso, uma abordagem mais geral será feita com todas as composições e meios em função da temperatura de sinterização.

5.2.2.1 Efeito do carbonato de sódio utilizando álcool como meio de homogeneização.

Na Figura 5.27 são comparadas as imagens de MEV de amostras polidas e atacadas sinterizadas em temperaturas maiores que 1200 °C, das composições contendo 25 e 40 % em volume de carbonato de sódio. Pode se notar a ausência de qualquer segunda fase rica em sódio, diferente do que foi observado nas imagens fraturadas (Figura 5.16 e Figura 5.17) em temperaturas inferiores a 1200 °C, onde foi possível observar uma segunda fase nos contornos de grãos, o que pode indicar que o carbonato de sódio quando homogeneizado em álcool junto com a CGD pode produzir uma fase líquida transiente que existe durante o processo de sinterização, sendo absorvida pela CGD na forma de solução sólida ou sendo eliminada na forma de gasosa.

O principal efeito notado é que apesar de apresentar uma densificação de aproximadamente 78 % da densidade real, a CGD25OH-1200 °C já passa a apresentar uma microestrutura muito semelhante à da CGD sinterizadas em temperaturas de 1400 e 1500 °C. A CGD40OH só vai apresentar microestrutura semelhante a partir de 1300 °C. Outro fato visível de ser notado é o efeito do carbonato de sódio no crescimento dos grãos, que aumenta com o aumento da quantidade de carbonato para as temperaturas de 1400 e 1500 °C, chegando a valores de $8,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$ e $13,9 \pm 1 \mu\text{m}$, para CGD25OH-1500 °C e CGD40OH-1500 °C, respectivamente, comparados ao da CGD ($4,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$) na mesma a temperatura de sinterização. Na Tabela 5.5 são comparados os demais valores dos tamanhos médios dos grãos para as temperaturas de sinterização entre 1200 e 1500 °C, assim como as principais características físicas das composições contendo carbonato de sódio homogeneizado em álcool.

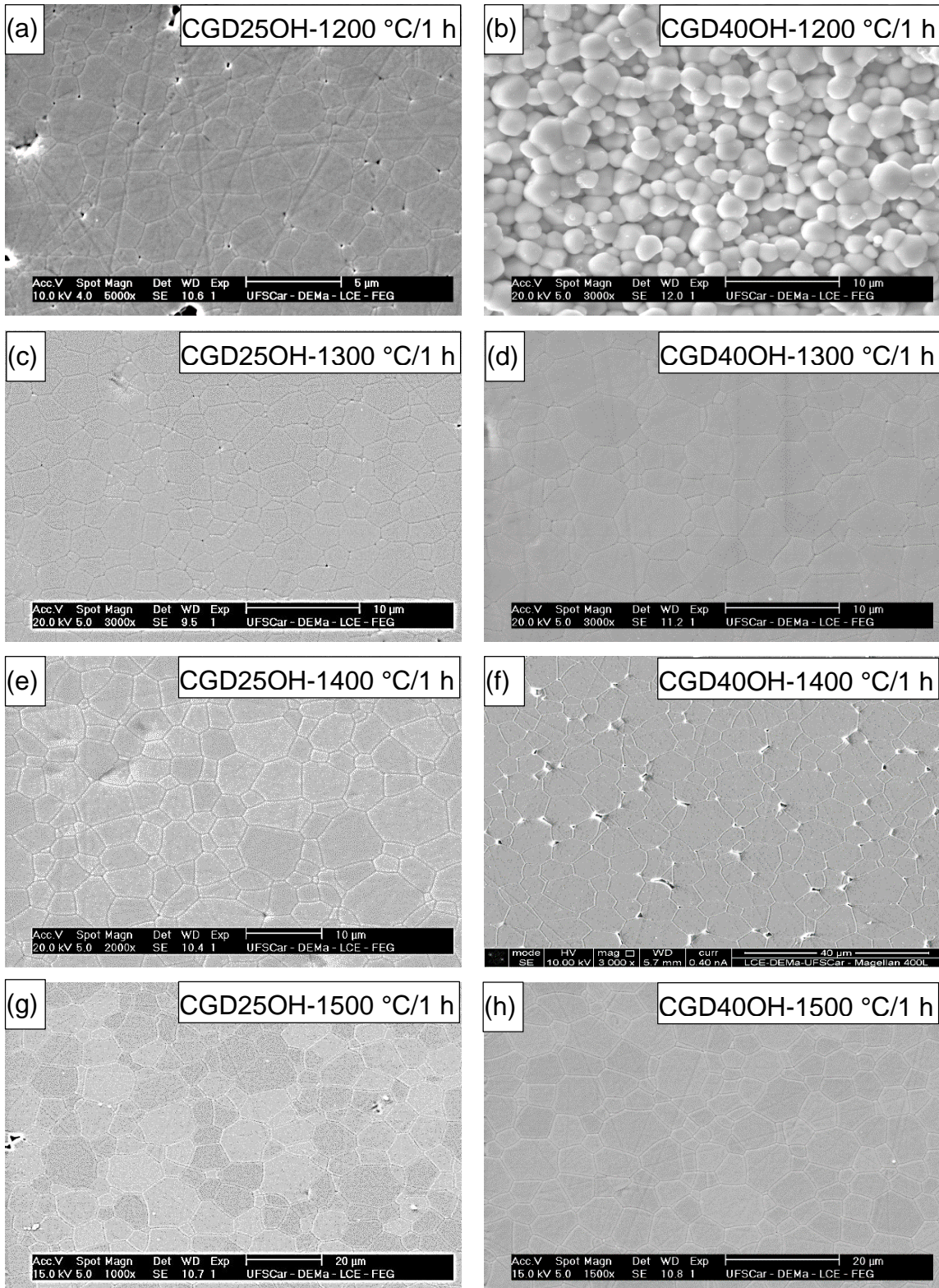


Figura 5.27: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGD25OH e CGD40OH sinterizadas em temperaturas entre 1200 a 1500 °C/1 h.

Tabela 5.5: Propriedades físicas para as composições CGD25OH e CGD40OH.

Composição	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)	Porosidade (%)	Retração diametral (%)	Tamanho médio de grão (µm)	Perda ao Fogo (%)
CGD25OH	900	4,68 ± 0,03	65	24,6 ± 0,3	6,0 ± 0,2	- ± -	3,43 ± 0,04
	1000	5,55 ± 0,03	77	9,0 ± 0,3	12,1 ± 0,0	- ± -	4,80 ± 0,1
	1100	6,07 ± 0,03	84	4,9 ± 0,1	14,7 ± 0,0	- ± -	6,5 ± 0,2
	1200	6,93 ± 0,03	96	1,1 ± 0,3	20,1 ± 0,4	3,0 ± 0,2	11,7 ± 0,4
	1300	7,00 ± 0,02	97	0,6 ± 0,5	21,2 ± 0,2	4,1 ± 0,3	13,14 ± 0,04
	1400	6,61 ± 0,07	91	2,8 ± 2	19,5 ± 0,4	6,7 ± 0,4	13,28 ± 0,02
	1500	6,82 ± 0,03	94	0,7 ± 0,8	20,3 ± 0,2	8,2 ± 0,4	13,18 ± 0,05
CGD40OH	900	4,17 ± 0,03	58	22,5 ± 0,5	7,9 ± 0,4	- ± -	6,39 ± 0,05
	1000	4,93 ± 0,02	68	7,9 ± 0,7	13,0 ± 0,2	- ± -	8,1 ± 0,1
	1100	5,19 ± 0,03	72	7,9 ± 0,5	15,7 ± 0,2	- ± -	10,8 ± 0,1
	1200	5,91 ± 0,03	82	5,9 ± 0,2	20,7 ± 0,4	3,3 ± 0,4	16,6 ± 0,4
	1300	6,82 ± 0,05	94	2,0 ± 0,8	25,8 ± 0,7	4,5 ± 0,2	22,7 ± 0,4
	1400	7,08 ± 0,01	98	0,8 ± 0,4	27,2 ± 0,2	10,3 ± 0,6	24,09 ± 0,06
	1500	6,92 ± 0,09	95	1,4 ± 1,0	27,0 ± 0,5	13,9 ± 1,0	23,7 ± 0,2

Pode se notar que para ambas as composições a porosidade aparente e a retração diametral são dependentes da densidade relativa obtida, sendo que quanto maior a porcentagem de densificação teórica alcançada, menor a porosidade aparente e a maior a porcentagem da retração diametral. Observa-se também que a porcentagem de perda ao fogo estabiliza para temperaturas acima de 1300 °C com valores ~13 % para CGD25OH e ~23 % para CGD40OH. Estes valores se aproximam das relações em massa das quantidades de carbonato de sódio adicionado, relativas as proporções volumétricas de 25 e 40 %, para 10 e 20 % em massa, para CGD25OH e CGD40OH, respectivamente.

5.2.2.2 Efeito do carbonato de sódio utilizando água como meio de homogeneização.

Quando se compara as mesmas quantidades de carbonato de sódio adicionado a CGD, mas agora, usando a água como meio de homogeneização, nota-se uma mudança microestrutural gritante, como mostrado na comparação entre as composições CGD25H₂O e CGD40H₂O na Figura 5.28. Uma microestrutura totalmente diferente da CGD, CGD25OH e CGD40OH foi observada. Pode-se observar o efeito *coarsening* dos grãos até a temperatura de 1300 °C, só apresentando definição de contornos de grãos a partir de

1400 °C. Além disso, uma segunda fase remanescente rica em sódio está presente em todas as temperaturas de sinterização.

Na Tabela 5.6 estão relacionadas as propriedades físicas para as composições CGD25H2O e CGD40H2O. A densificação relativa obtida não ultrapassou os 93 % de densificação para nenhuma das composições homogêneas com água. A porosidade aparente observada foi maior na amostra CGD40H2O do que na CGD25H2O. A retração diametral e perda ao fogo variam muito pouco para as duas composições, a partir da temperatura de sinterização de 1200 °C, para a CGD25H2O e 1300 °C para CGD40H2O, demonstrando comportamentos semelhantes.

Tabela 5.6: Propriedades físicas para as composições CGD25H2O e CGD40H2O.

Composição	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)	Porosidade (%)	Retração diametral (%)	Perda ao Fogo (%)
CGD25H2O	900	4,56 ± 0,03	63	32,2 ± 0,4	4,0 ± 0,3	0,3 ± 0,1
	1000	5,57 ± 0,07	77	24,7 ± 1,0	10,3 ± 0,2	5,1 ± 0,1
	1100	5,94 ± 0,08	82	19,6 ± 1,0	12,8 ± 0,4	8,0 ± 0,3
	1200	6,47 ± 0,02	89	4,6 ± 0,7	16,4 ± 0,2	10,5 ± 0,2
	1300	6,62 ± 0,04	91	1,1 ± 0,3	17,2 ± 0,4	10,9 ± 0,2
	1400	6,56 ± 0,04	91	2,4 ± 0,4	16,7 ± 0,4	11,5 ± 0,1
	1500	6,66 ± 0,06	92	1,2 ± 0,7	17,5 ± 0,3	11,7 ± 0,1
CGD40H2O	900	3,97 ± 0,01	55	27,5 ± 0,5	4,0 ± 0,3	3,9 ± 0,2
	1000	4,19 ± 0,02	58	29,7 ± 0,4	6,9 ± 0,2	3,0 ± 0,1
	1100	4,88 ± 0,04	67	21,7 ± 0,6	12,6 ± 0,3	8,8 ± 0,3
	1200	5,58 ± 0,05	77	16,0 ± 2,0	18,9 ± 0,8	15 ± 1
	1300	6,40 ± 0,06	88	2,0 ± 0,4	22,7 ± 0,3	19,22 ± 0,04
	1400	6,77 ± 0,07	93	4,6 ± 0,9	22,9 ± 0,0	20,4 ± 0,3
	1500	6,61 ± 0,02	91	7,1 ± 0,3	22,9 ± 0,3	22 ± 2

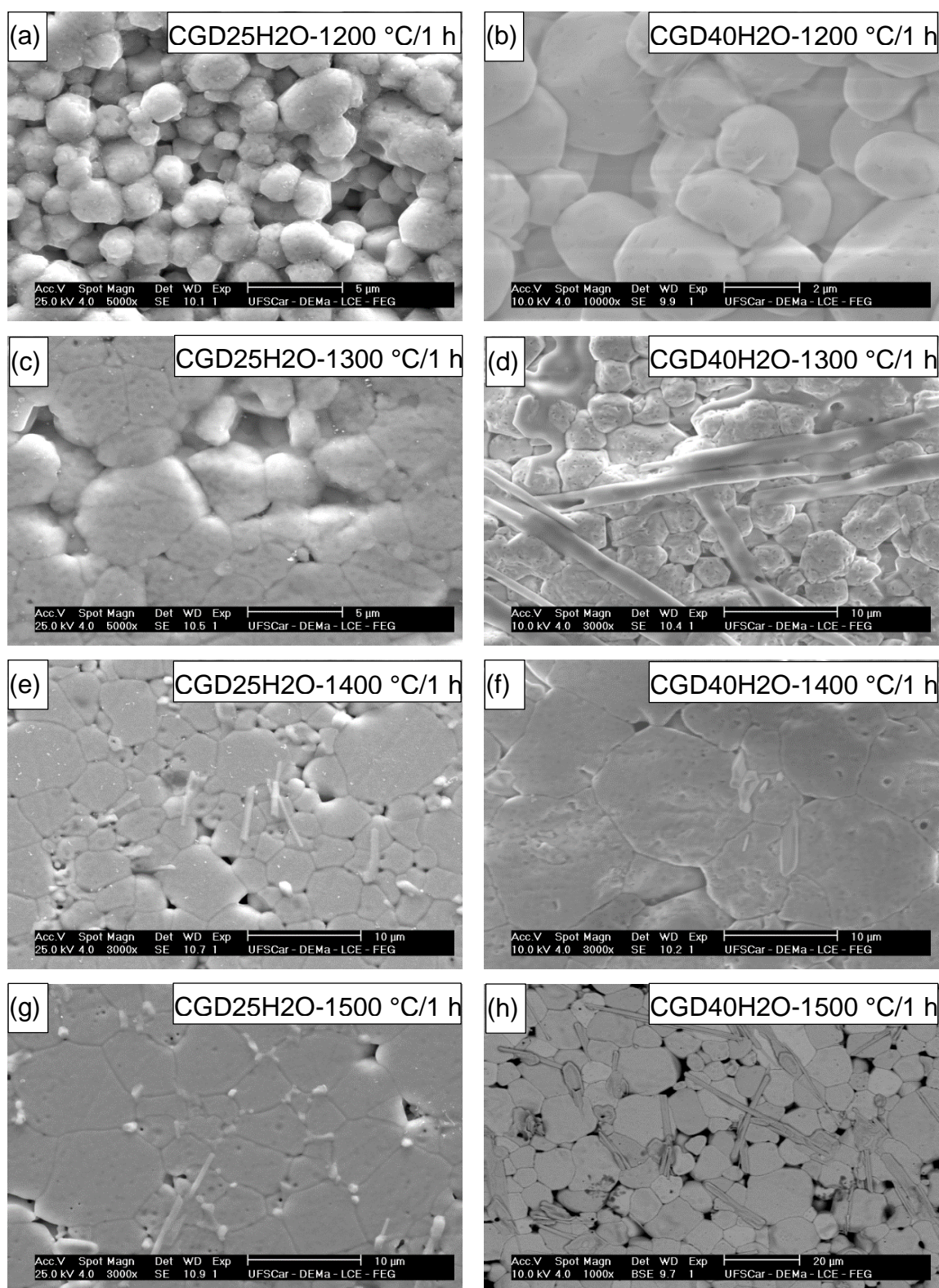


Figura 5.28: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGD25H2O e CGD40H2O sinterizadas em temperaturas entre 1200 a 1500 °C/1 h.

5.2.2.3 Efeito do carbonato de sódio e lítio utilizando álcool como meio de homogeneização.

O uso de carbonato de sódio e lítio afetou a cinética de crescimento de grãos da mesma forma que nas composições contendo somente carbonato de sódio. Na Figura 5.29 à Figura 5.31 são comparadas imagens de MEV por contraste químico das composições CGDL25OH e CGDL40OH, nas temperaturas de 900 a 1500 °C, nas quais pode se notar a evolução da fase carbonato misto existente em grande quantidade na temperatura de 900 °C, passando a reduzir, até a ser encontrada aprisionada em alguns pontos triplos a 1500 °C. Nas composições em temperaturas acima de 1400 °C foi observada uma contaminação de Alumínio em alguns pontos triplos, não sendo possível identificar a origem da contaminação, se da fonte de carbonato de lítio, das pastas de polimento ou do forno.

A Tabela 5.7 resume as principais características físicas avaliadas para as composições contendo carbonato misto. A densificação máxima obtida não ultrapassou os 95 % de densificação, contudo, este valor foi alcançado em temperaturas de sinterização de 1200 e 1300 °C para a amostra CGDL40OH. A amostra CGDL25OH somente obteve densificação inferior a 93 %, na temperatura de 1400 °C. Os tamanhos médios dos grãos para a amostra CGDL40OH dobra de tamanho para temperaturas acima de 1400 °C quando comparado com a CGDL25OH, da mesma forma que a porosidade aparente aumenta nessa faixa de temperatura. Sendo que a porosidade renascente se restringiu somente nos contornos de grão. Com exceção das temperaturas de 900 e 1000 °C de sinterização a retração diametral foi muito semelhante para as duas composições, sendo menor para a CGDL25OH nas temperaturas mencionadas devido a menor quantidade de líquido formado em função da menor quantidade de carbonato misto utilizada. A perda ao fogo observada foi um pouco maior para a CGDL40OH devido a maior quantidade de carbonato misto utilizada.

A partir de agora uma visão geral das propriedades físicas será abordada comparando todas as composições, temperaturas de sinterização e meio de homogeneização.

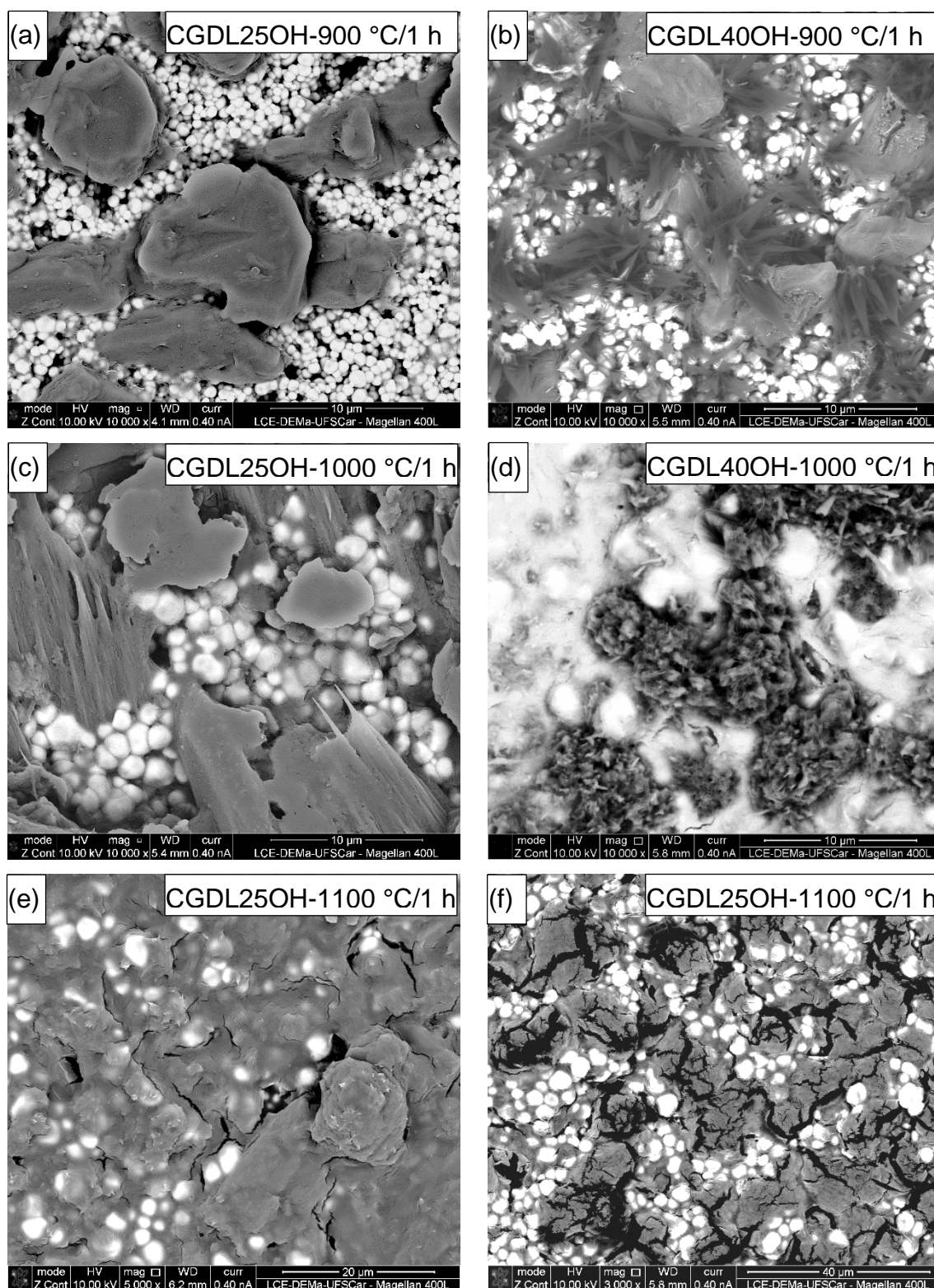


Figura 5.29: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas em temperaturas entre 900 a 1100 °C/1 h.

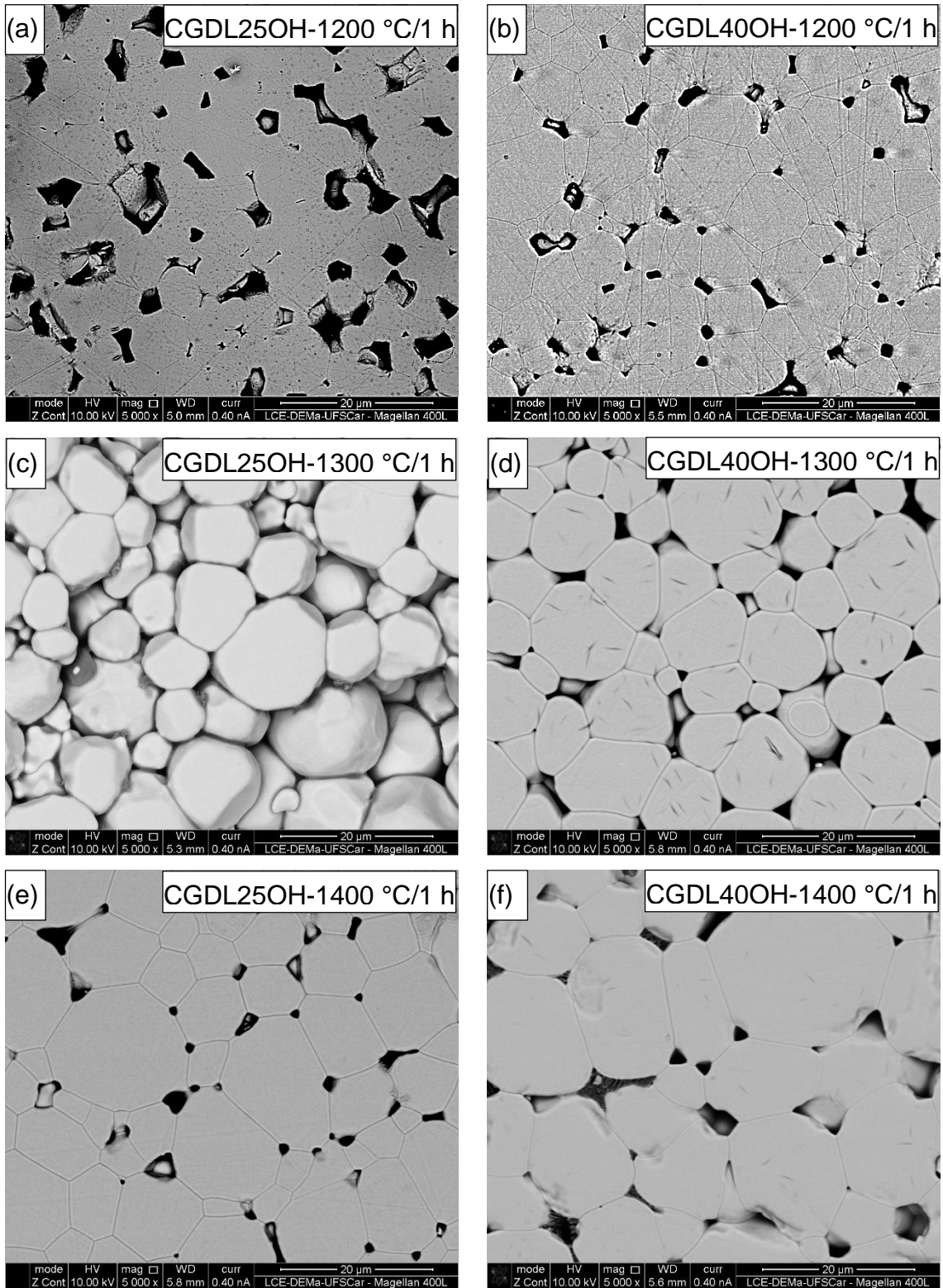


Figura 5.30: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1400 °C/1 h.

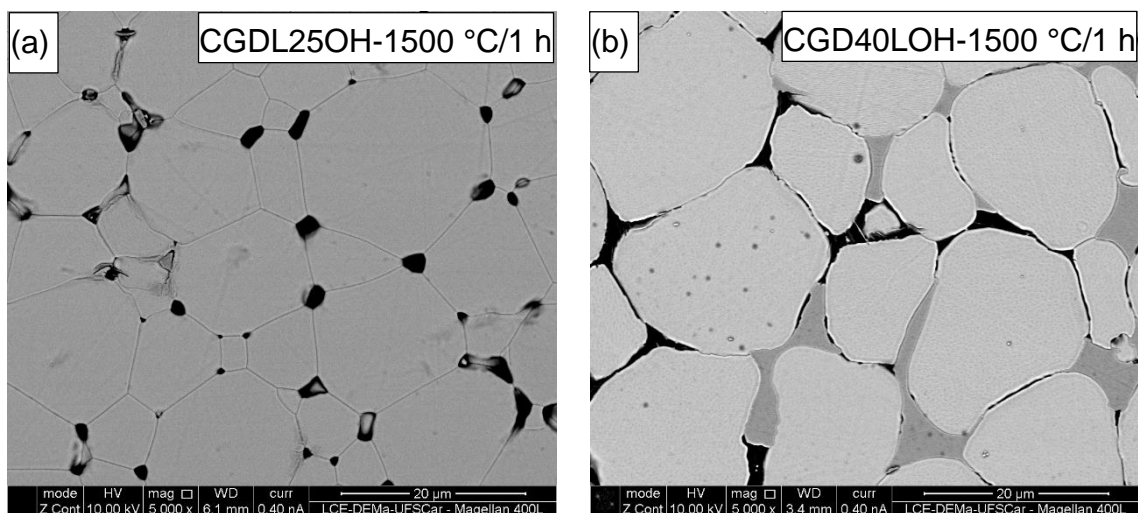


Figura 5.31: Imagens de MEV para amostras polidas e atacadas termicamente para as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas na temperatura de 1500 °C/1 h.

Tabela 5.7: Propriedades físicas para as composições CGDL25OH e CGDL40OH.

Composição	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Densificação (%)	Porosidade (%)	Retração diametral (%)	Tamanho médio de grão (µm)	Perda ao Fogo (%)
CGDL25OH	900	3,97 ± 0,01	55	27,5 ± 0,5	4,0 ± 0,3	- ± -	3,08 ± 0,03
	1000	4,19 ± 0,02	58	29,7 ± 0,4	6,9 ± 0,2	- ± -	3,77 ± 0,02
	1100	4,88 ± 0,04	67	21,7 ± 0,6	12,6 ± 0,3	- ± -	4,2 ± 0,2
	1200	5,58 ± 0,05	77	16,0 ± 2,0	18,9 ± 0,8	1,8 ± 0,6	5,9 ± 0,4
	1300	6,40 ± 0,06	88	2,0 ± 0,4	22,7 ± 0,3	8,1 ± 0,0	6,2 ± 0,4
	1400	6,77 ± 0,07	93	4,6 ± 0,9	22,9 ± 0,0	7,5 ± 0,4	10,3 ± 0,1
	1500	6,61 ± 0,02	91	7,1 ± 0,3	22,9 ± 0,3	9,5 ± 0,4	10,3 ± 0,3
CGDL40OH	900	5,13 ± 0,05	71	5,6 ± 0,1	11,3 ± 0,2	- ± -	5,12 ± 0,02
	1000	5,39 ± 0,04	74	4,6 ± 0,4	14,0 ± 0,2	- ± -	7,3 ± 0,1
	1100	6,46 ± 0,01	89	2,2 ± 0,3	21,8 ± 0,2	- ± -	14 ± 2
	1200	6,91 ± 0,07	95	0,9 ± 0,4	23,3 ± 0,2	6,2 ± 0,3	16,9 ± 0,7
	1300	6,89 ± 0,04	95	1,5 ± 0,6	23,7 ± 0,2	7,3 ± 0,2	17,6 ± 0,3
	1400	6,80 ± 0,05	94	3,6 ± 0,5	23,7 ± 0,5	13,3 ± 0,8	17,8 ± 0,1
	1500	6,79 ± 0,02	94	0,6 ± 0,5	22,8 ± 0,3	14,4 ± 0,6	13,5 ± 0,4

5.2.2.4 Discussão do efeito dos carbonatos nas propriedades físicas da CGD: visão geral.

Na Figura 5.32 são comparadas as curvas de densificação das composições estudadas sinterizadas entre 900 e 1500 °C, obtidas a partir da equação (4.1). A densidade relativa foi obtida utilizando como densidade teórica a densidade da CGD, 7,244 g/cm³, obtida a partir da ficha cristalográfica

JCPDS 75-0162. As curvas mostram que a adição de carbonato de sódio não foi eficiente para reduzir a temperatura de sinterização céria dopada com gadolínia. O que se esperava era que com a fusão do carbonato de sódio a 851 °C, ocorresse um ganho na densificação com a presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização. Mas o observado foi que apenas algumas composições em temperaturas específicas de sinterização que apresentaram um ganho de densificação quando comparada a CGD com 96 % de densificação a 1300 °C.

Dentre todas as composições estudadas, a que melhor resultado demonstrou levando em consideração os carbonatos como aditivos de sinterização, tendo como critérios, a maior porcentagem de densificação para a menor temperatura de sinterização, gerando menos porosidade residual, foi a amostra contendo carbonato de sódio e lítio que apresentou densificação teórica de 95 % para a CGDL40OH na temperatura de 1200 °C. Seguidas das composições contendo carbonato de sódio, homogeneizados com álcool, com 97 % de densificação para a CGD25OH-1300 °C e 98 % de densificação para a CGD40OH-1400 °C. Os piores resultados de densificação obtidos foram para as composições contendo 25 e 40 % em volume de carbonato de sódio utilizando como meio de homogeneização a água, cujas densificações não ultrapassaram os 93 %. Os valores máximos de densificação obtidos neste trabalho ficaram muito abaixo dos resultados obtidos por Nicholas [45], nos quais a temperatura de sinterização da $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ reduziu para próximo de 900 °C, com a adição de 3 e 5 % em mol de nitrato de lítio com densificação de 96,2 e 95,8 %, respectivamente. Para a adição de 3 e 5 % em mol de nitrato de sódio a densificação obtida foi de 92,9 e 98,1 %, respectivamente, sendo que as temperaturas nas quais estas densificações foram obtidas não foram citadas pelo autor.

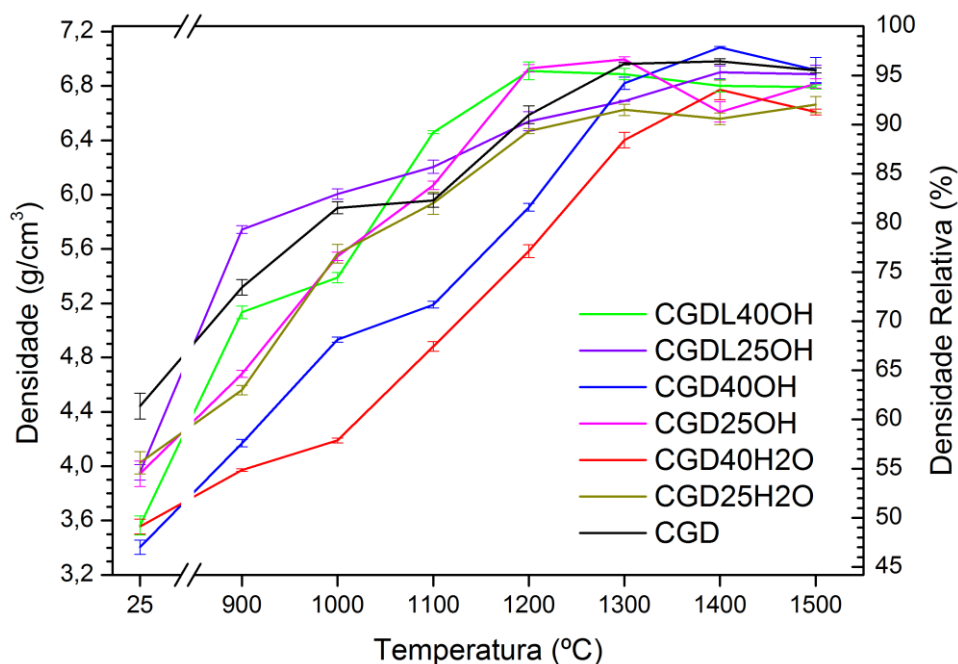


Figura 5.32: Densidades obtidas a partir do Princípio de Arquimedes para as amostras nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.

A porosidade remanescente nos corpos de prova foi diferente para os dois meios de homogeneização. A Figura 5.33 relaciona a porosidade aparente das composições para cada temperatura de sinterização. Como porosidade aparente podemos entender os poros interconectados remanescentes após o processo de sinterização. A porosidade fechada, ou seja, sem conexão com outros poros próximos não é considerada nesse caso. Observou-se uma tendência na porosidade aparente das composições contendo carbonatos homogeneizados com álcool, apresentando valores menores que o da CGD em baixas temperaturas de sinterização, passando a reduzir mais ainda, até um valor mínimo, passando então a aumentar novamente. A temperatura de mínimo observada ficou entre 1300 °C e 1400 °C. Novamente as composições com carbonato de sódio homogeneizadas com água apresentaram os piores resultados também para a porosidade aparente, com exceção da temperatura de sinterização de 1300 °C, na qual se iguala as demais composições. O aumento da porosidade aberta pode estar associado com o processo de desinterização das amostras sinterizadas. Este fenômeno ocorre pelo

crescimento dos poros devido ao aumento da pressão de gases contidos no seu interior, levando a redução da densificação da amostra.

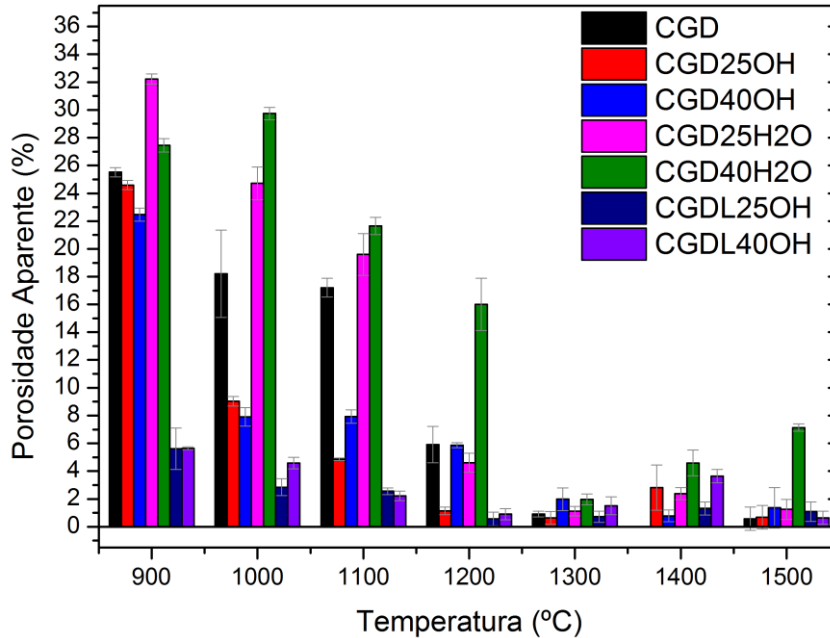


Figura 5.33: Porosidade aparente das amostras estudadas nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.

O efeito da adição dos carbonatos na microestrutura da CGD pode ser visualizado pela diferença nos tamanhos médios dos grãos obtidos relacionados na Figura 5.34. As composições CGD25H2O e CGD40H2O foram descartadas devido a presença de uma segunda fase exsudada sobre a superfície prejudicou a definição das fronteiras dos contornos de grãos. De forma que se observou uma tendência dos grãos crescerem mais para as maiores frações de carbonatos (40 % em volume) nas temperaturas de 1400 e 1500 °C, sendo o carbonato misto o que apresentou influência no crescimento dos grãos, apresentando grãos com tamanhos 3 vezes maiores que os da CGD na temperatura de 1500 °C.

A diferença na forma de sinterização das composições estudadas pode ser notada também no comportamento da retração dos corpos de prova, como ilustrado na Figura 5.35. A CGD apresenta uma retração diametral máxima de 14 % na temperatura de 1000 °C e em seguida mantendo uma retração de aproximadamente 13 % até a temperatura de 1500 °C. As composições

contendo carbonatos apresentaram uma retração muito maior que a da CGD. As amostras contendo a adição de 40 % em volume de carbonatos foram aquelas que apresentaram as maiores retrações diamétricas, sendo a CGD40OH a que mais apresentou retração para temperaturas acima de 1300 °C, apresentando praticamente o dobro da retração da CGD em 1400 °C. A CGDL40OH foi a que apresentou maior retração abaixo temperatura de 1200 °C.

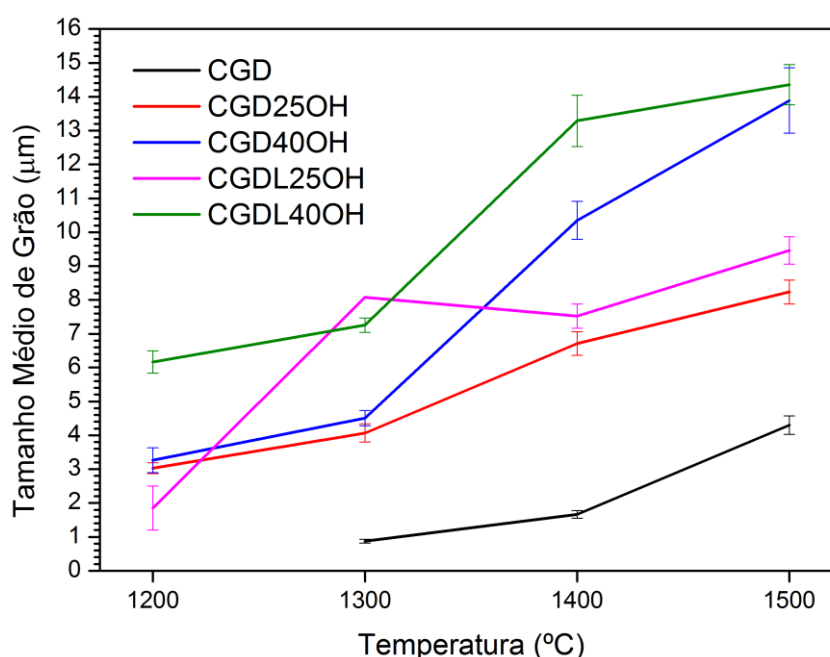


Figura 5.34: Tamanhos médios de grãos obtidos para as composições processadas com álcool, em temperaturas de sinterizadas entre 1200 e 1500 °C/1 h.

Em vista do que foi apresentado até o momento, há uma grande diferença nas características físicas entre carbonato de sódio homogeneizado com água ou com álcool. As diferenças na densificação e porosidade foram evidentes. Estas diferenças podem estar relacionadas com o ângulo de molhamento da fase líquida que é formada durante a sinterização, que vai estar atuando diretamente na relação entre as energias superficiais envolvidas entre as fases sólido/líquido/vapor.

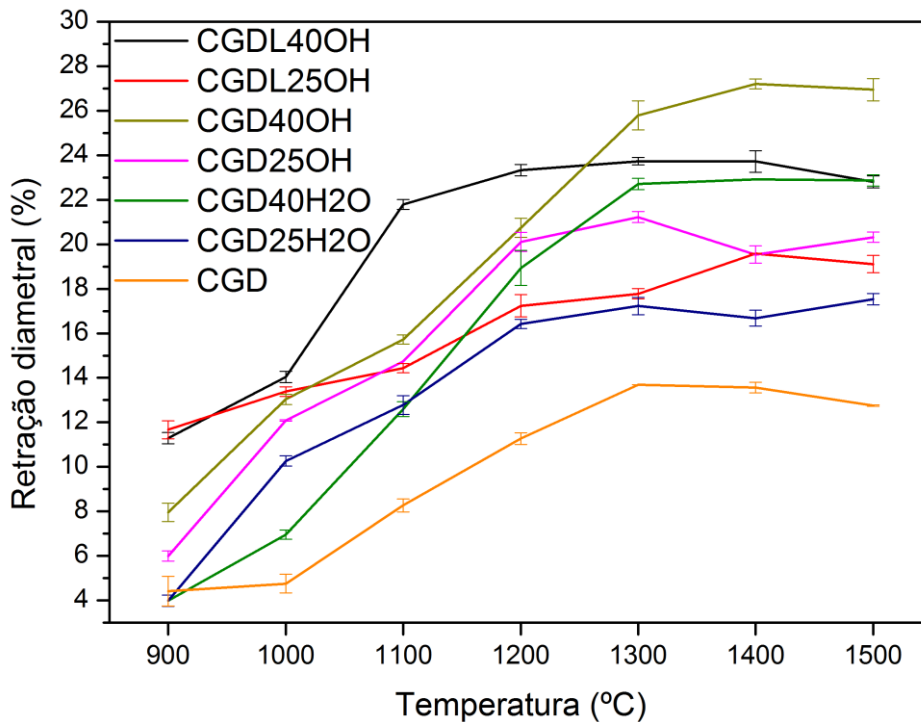


Figura 5.35: Retração diametral das amostras estudadas nas temperaturas de sinterizadas de 900 a 1500 °C.

Visando entender os diferentes efeitos causados nas propriedades físicas da CGD pela adição de carbonato de sódio e também pelo uso de dois diferentes meios de homogeneização, um ensaio para estimar o ângulo de molhamento foi realizado, utilizando um goniômetro que permite adquirir o ângulo de molhamento, formado pela fusão do material de estudo (carbonatos) sobre um substrato do material (CGD) que se deseja avaliar a capacidade de ser molhado ou não pelo líquido.

Na Figura 5.36 estão esquematizadas imagens ilustrando o ensaio de molhamento da superfície do substrato de CGD pela fusão de uma pastilha de carbonato de sódio homogeneizada em álcool isopropílico ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$) em quatro temperaturas diferentes. Na Figura 5.36 (a) é mostrada uma pastilha de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$ na temperatura de 851 °C, temperatura teórica de fusão do carbonato. Nesta temperatura não foi observada a fusão imediata da pastilha de carbonato, isto pode estar relacionado ao fato de que, primeiro, estamos tratando uma amostra cerâmica, que apresenta uma inércia térmica para a completa homogeneização da temperatura de toda a pastilha seja obtida,

devido ao aquecimento do forno se dar através de uma rampa em processo contínuo, sem patamares até a temperatura limite de ensaio, sem a estabilização da temperatura num valor específico; segundo, o termopar responsável pela medida da temperatura ficava situado abaixo da base metálica que serve de apoio para o substrato de CGD, o que pode proporcionar erros na medida de temperatura, devido as diferenças de capacidade calorífica entre o metal e o substrato.

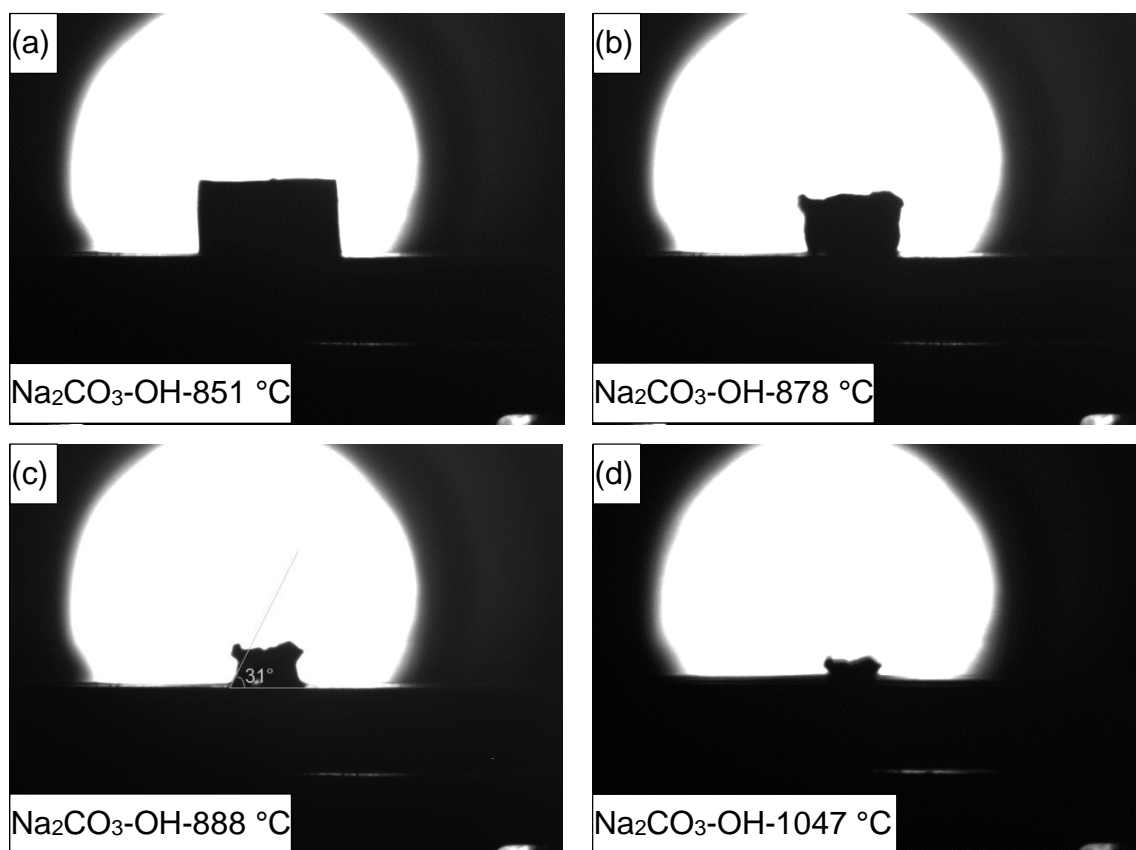


Figura 5.36: Etapas de molhamento do $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$ em substrato de CGD.

A medida que a temperatura aumenta em poucos graus, a pastilha começa a perder forma e a reduzir seu volume, um ângulo menor que 90° entre a pastilha e o substrato é formado (Figura 5.36 (b) e (c)). Pode se observar que um aumento na espessura do substrato na temperatura de $1047\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que o líquido formado molha a superfície do substrato e permanece sobre o mesmo, sem sofrer ebulição (Figura 5.36 (d)). Contudo, devido a irregularidade da forma da pastilha nos seus cantos superiores, a aquisição automática dos

ângulos de molhamento não foi possível, sendo o ângulo de molhamento determinado manualmente utilizando as ferramentas de tratamento de imagem do *software Image J*. Dessa forma, foi obtido um ângulo de molhamento médio de $31 \pm 5^\circ$, valores obtidos entre a faixa de temperaturas de 888 a 1047 °C.

Quando o mesmo ensaio foi repetido, agora para a o carbonato de sódio homogeneizado com a água ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$), como representado na Figura 5.37, um ângulo médio de molhamento de $34 \pm 3^\circ$ foi obtido para a faixa de temperatura de 852 a 1042 °C.

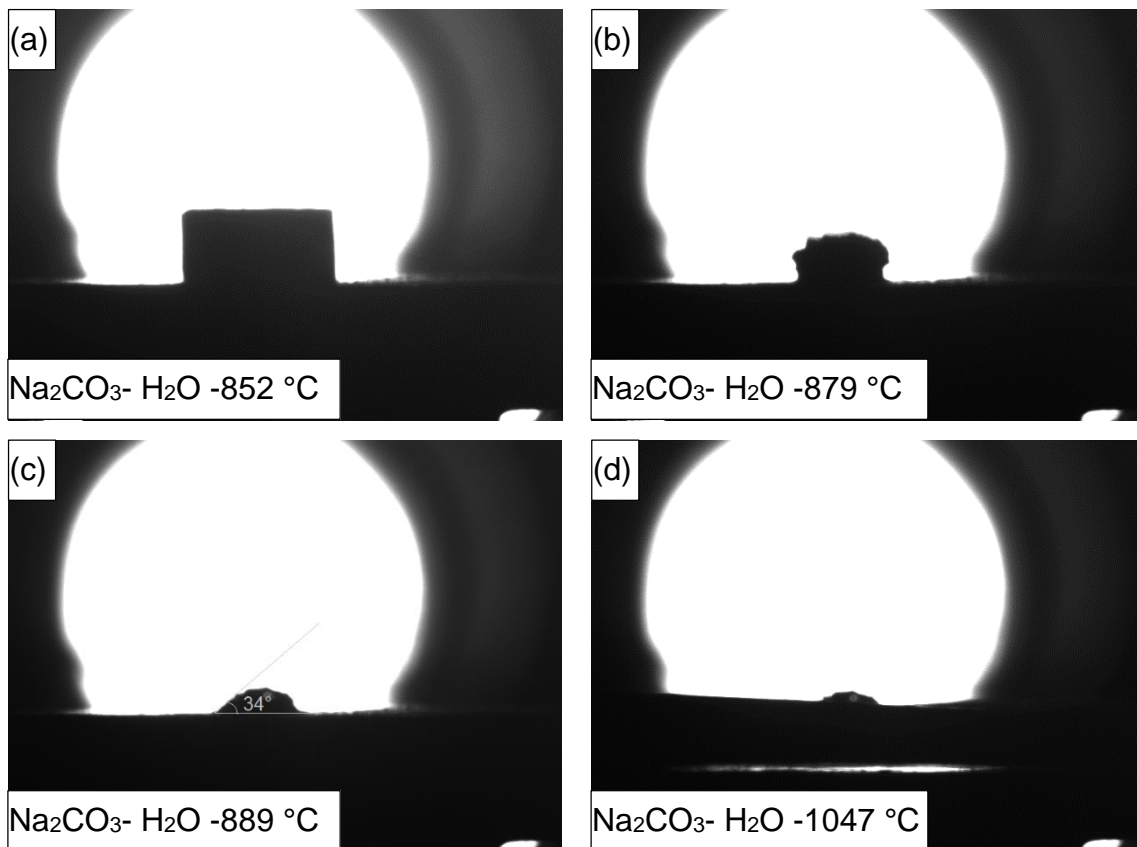


Figura 5.37: Etapas de molhamento do $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ em substrato de CGD.

A diferença observada entre os dois materiais, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, foi que no $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a quantidade de líquido formada no final do ensaio foi maior que para $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$, além de que pode se observar uma espécie de curvatura formada na superfície do resíduo de carbonato de sódio restante do ensaio. Sendo esta côncava para a pastilha de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$ e convexa a pastilha de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, indicando que o tipo de meio utilizado para

homogeneizar pode estar alterando a pressão parcial, de forma que átomos sobre uma superfície convexa são menos fortemente ligados aos seus vizinhos do que átomos de uma superfície côncava, levando a uma fuga para a fase gasosa, o que resulta em uma pressão parcial mais elevada [34].

Na Figura 5.38 estão relacionadas as etapas nas quais uma pastilha de carbonato misto homogeneizado em álcool isopropílico ($\text{LiNaCO}_3\text{-OH}$) foi aquecida. O ângulo médio de molhamento obtido para o $\text{LiNaCO}_3\text{-OH}$ foi de $29 \pm 2^\circ$ na faixa de temperatura entre 501 e 533 °C. O ensaio foi interrompido na temperatura de 543 °C devido a completa fusão do carbonato misto. Uma curvatura convexa do líquido foi observada seguido do molhamento completo da superfície do substrato. Não foi observado um aumento na linha de base do substrato pela formação de líquido sobre a superfície como o observado nas amostras contendo carbonato de sódio. O que pode indicar que o carbonato misto foi sendo absorvido pelo substrato de CGD à medida era fundido, indicando que a molhabilidade do carbonato misto foi menor que a do $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

O ensaio do ângulo de molhamento mostrou que todos os carbonatos testados apresentaram valores de θ inferiores a 90° , proporcionando o molhamento da superfície do substrato de CGD. De acordo com a equação (2.31), que relaciona as energias superficiais com o ângulo de molhamento, quanto menor o valor de θ , mais o líquido molha a superfície e para que isso ocorra, as energias de superfície sólido-líquido e líquido-vapor devem ser reduzidas para que a energia sólido-vapor aumente [60,61,64]. O líquido formado espalhou-se de forma radial sobre a superfície do substrato, sendo que as amostras de carbonato de sódio demonstram praticamente o mesmo raio de espalhamento, com valor de 10 mm, enquanto que o carbonato misto apresentou a metade do raio do espalhamento do carbonato de sódio, conforme ilustrado na

Figura 5.39. Esta diferença pode estar relacionada com quantidade de líquido que é formada e, também, com a viscosidade desse líquido, que vai apresentar maior ou menor facilidade de penetrar nos poros da CGD. A Tabela 5.8 resume os valores de θ obtidos, bem como os raios de espalhamentos de

líquido formado pela fusão dos carbonatos sobre a superfície do substrato de CGD.

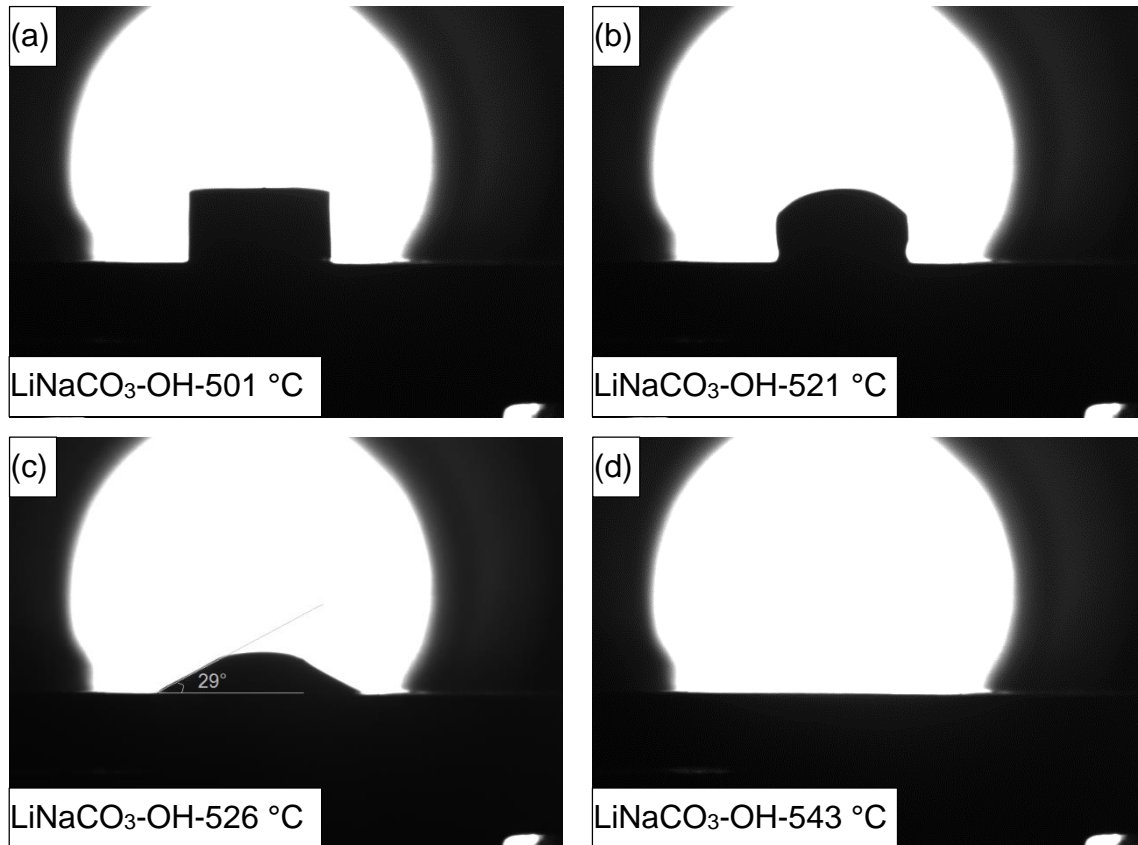


Figura 5.38: Etapas de molhamento do $\text{LiNaCO}_3\text{-OH}$ em substrato de CGD.

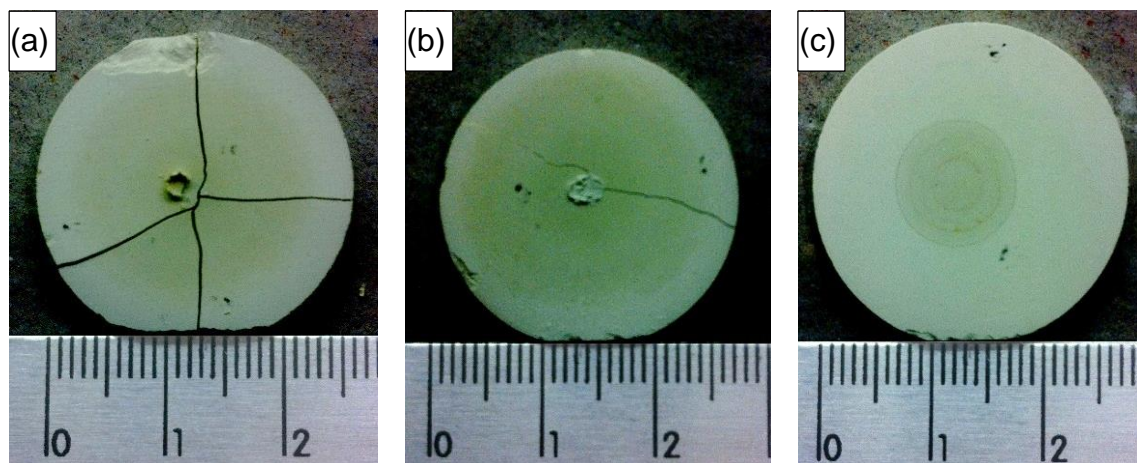


Figura 5.39: Substratos de CGD após ensaio de ângulo de molhamento com (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-OH}$, (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ e (c) $\text{LiNaCO}_3\text{-OH}$

Tabela 5.8: Ângulo de molhamento e raio de espalhamento para os carbonatos.

Amostra	Ângulo de molhamento médio (°)	Raio de espalhamento (mm)
Na ₂ CO ₃ -OH	31 ± 5	10,0 ± 0,2
Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	34 ± 3	10,7 ± 0,3
LiNaCO ₃ -OH	29 ± 2	5,5 ± 0,1

Quando as composições contendo 40 % em volume de carbonato de sódio sinterizadas a 1500 °C foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão, foi observado um contorno de grão limpo sem a presença de uma segunda fase para CGD40OH-1500 °C, como demonstrado na Figura 5.40, que agrupa imagens de MET obtidas por campo claro e campo escuro. O espectro de energia dispersiva (EDS) de raios X desta amostra (Figura 5.52), de uma área selecionada da imagem obtida por campo escuro (Figura 5.52 (b)) apresenta somente os elementos presentes na CGD: Ce, Gd e O. Nenhum pico referente ao Na foi observado no espectro de EDS e em nenhum dos outros EDS realizados em outras posições da amostra CGD40OH-1500 °C. Os picos de Cu exibidos são provenientes da grade de cobre usada como suporte para a amostra para MET.

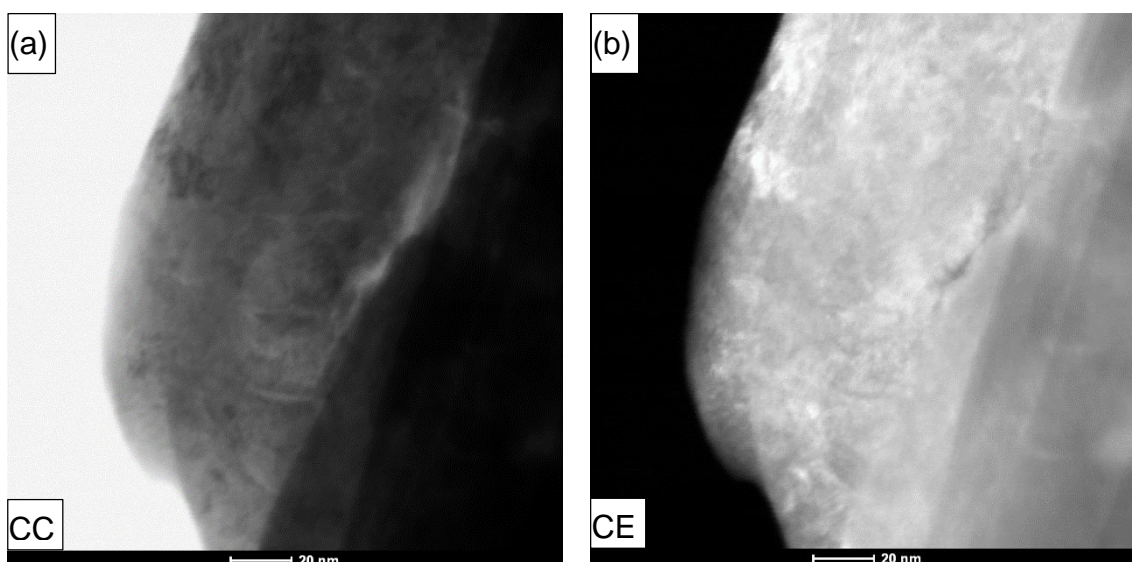


Figura 5.40: MET para CGD40OH-1500 °C: (a) campo claro (CC) e (b) campo escuro (CE).

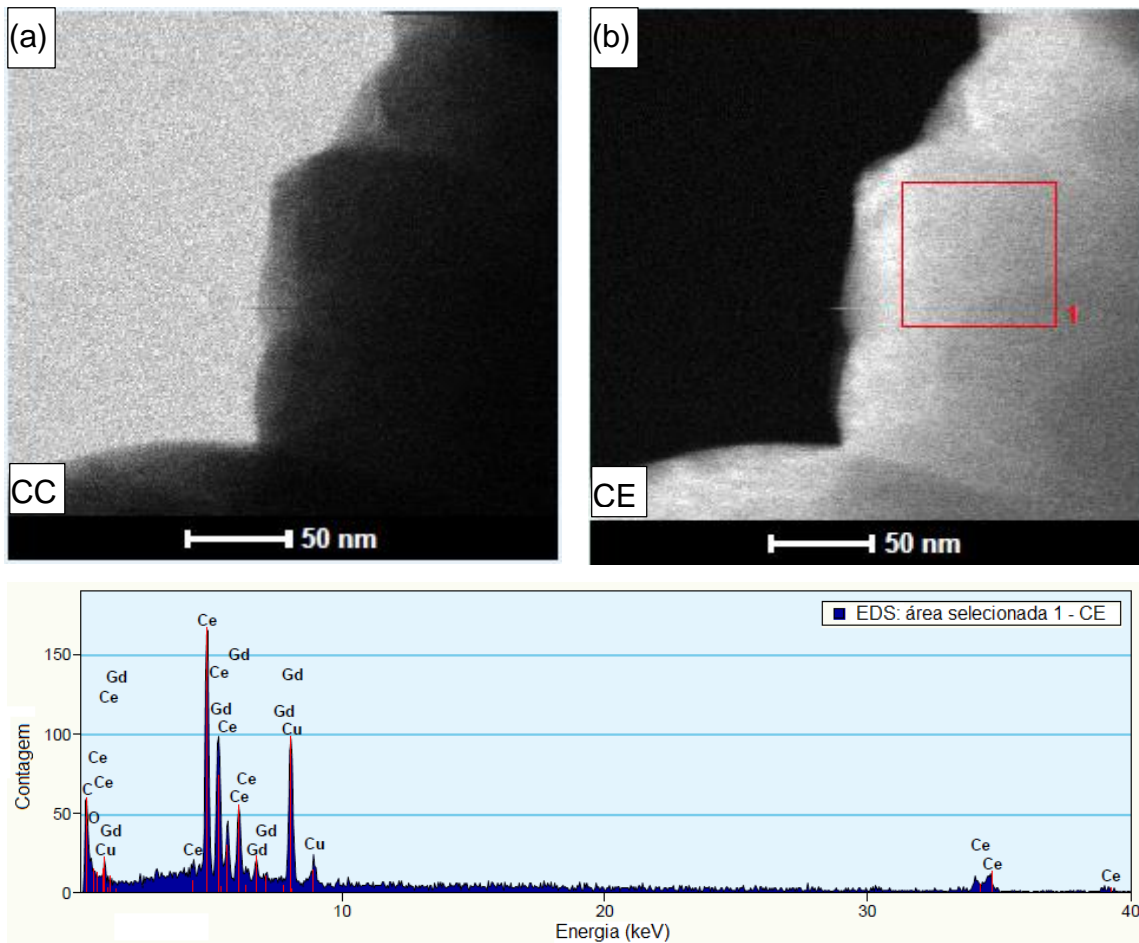


Figura 5.41: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGD40OH-1500 °C em campo escuro (CE).

Quando a amostra GD4OH2O-1500 °C foi analisada por MET (Figura 5.42) observou-se a presença de uma segunda fase nos contornos de grão e nos pontos triplos (Figura 5.42 (c) e (d)). A análise por EDS (Figura 5.43) mostrou, além da presença dos elementos da CGD, picos de Na e de Si. O pico de Na possui energia muito próxima da energia do Ce, como relacionado na Tabela 5.9, somada a baixa contagem proporcionada pelo tamanho reduzido do feixe para a magnificação utilizada, acabou dificultando a separação dos mesmos, em função da maior contagem do Ce em relação ao Na.

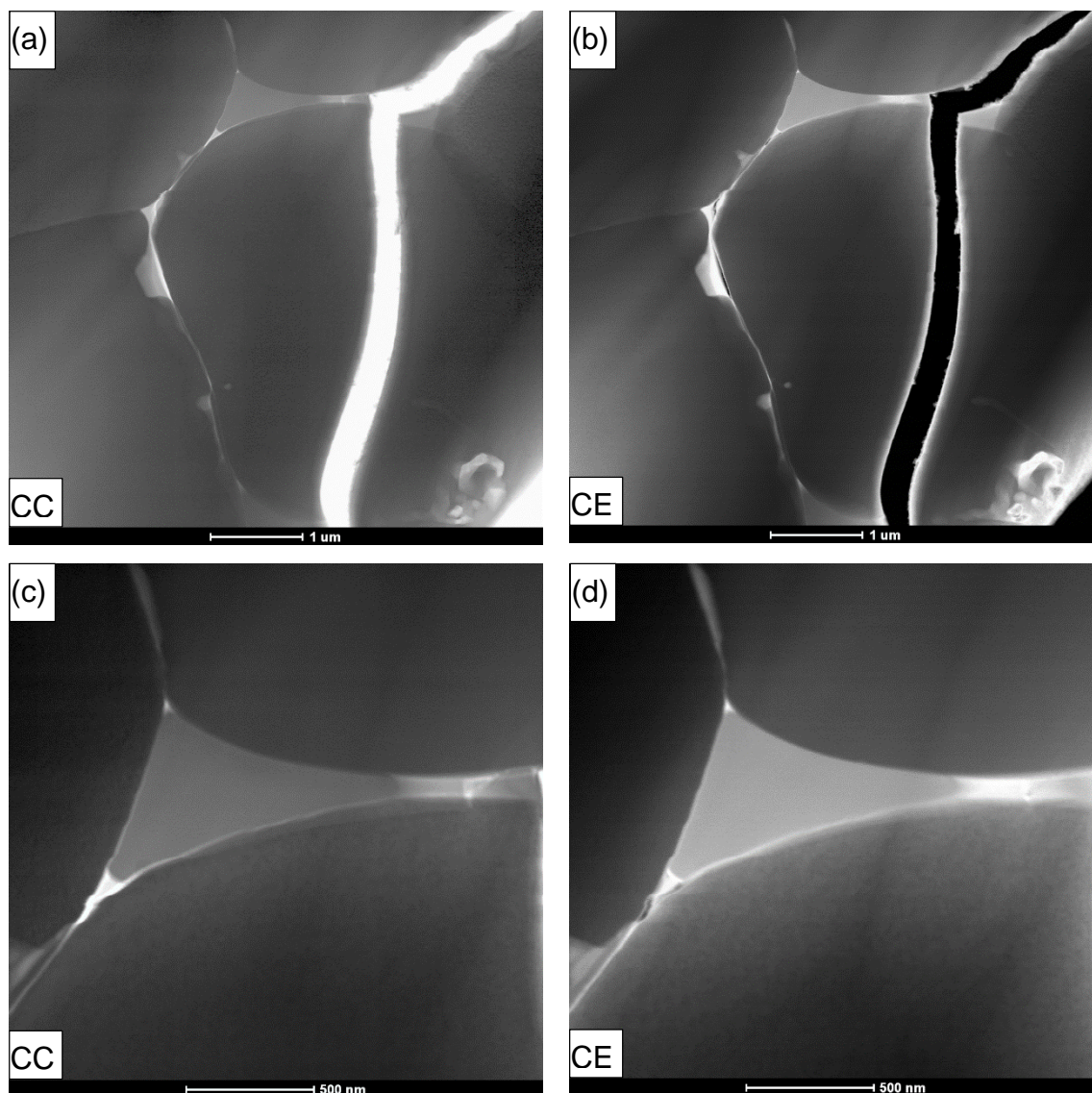


Figura 5.42: MET para CGD40H₂O-1500 °C: (a) e (c) campo claro (CC) e (b) e (d) campo escuro (CE).

Tabela 5.9: Valores de energia para os elementos atômicos para análise por EDS [102].

Elemento	Camada	Energia (keV)
Na	K α	1,041
Ce	L α	4,650
	M	0,883
Gd	L α	6,056
	M	1,185
O	K α	0,525
Si	K α	1,739
C	K α	0,277

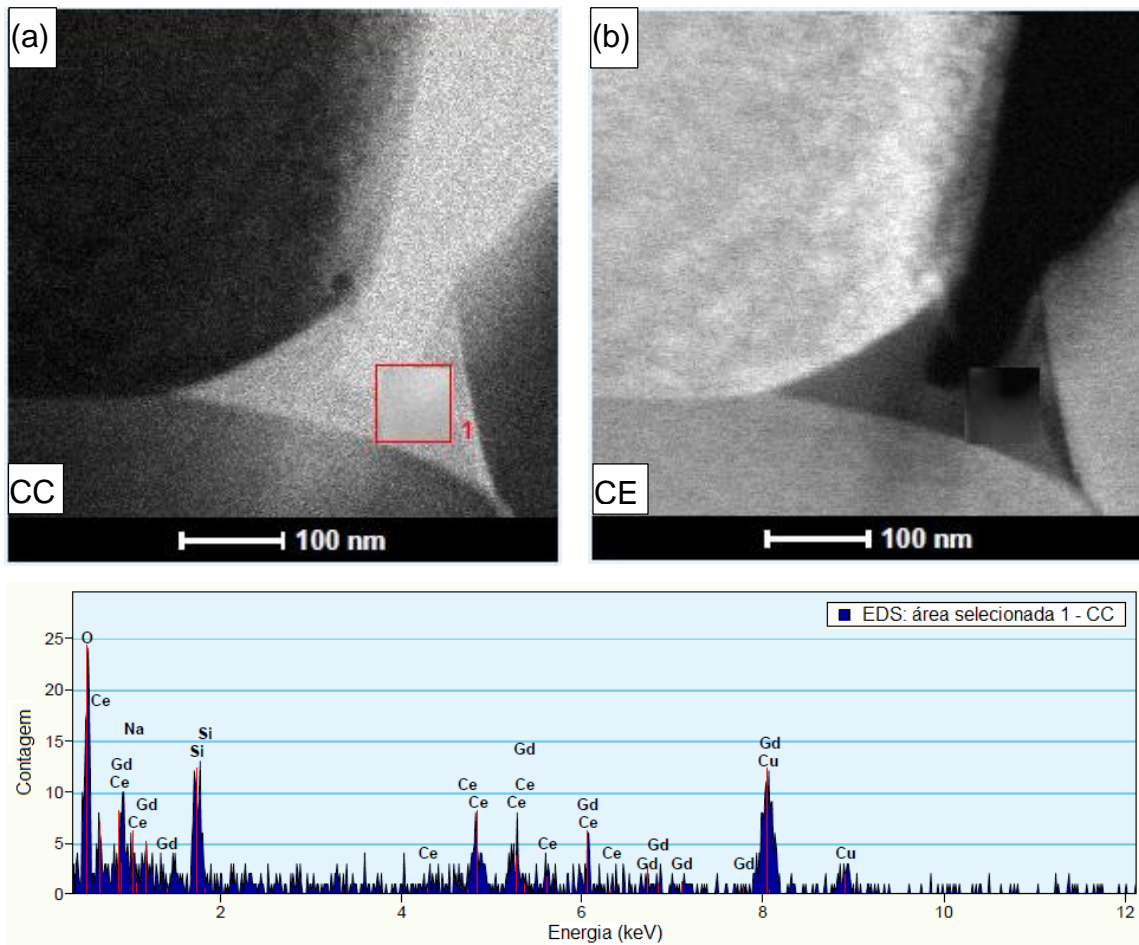


Figura 5.43: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGD40H2O-1500 °C em campo escuro (CC).

Como a análise por EDS da Figura 5.43 não fica claro se a presença de Si é exclusiva da fase contida no ponto triplo, foi utilizado o recurso de análise por EDS em linha, na qual são analisados somente os elementos contidos nesta linha, como representado na Figura 5.44.

A Figura 5.44 traz as informações das contagens dos elementos selecionados (Ce, Gd, Si e Na) em função do comprimento da linha traçada (800 nm) sobre o ponto triplo. Pode se notar pelos espectros individuais de EDS para cada elemento que a contagem de Ce caiu enquanto a contagem de Gd, Si e Na aumenta na região concentrada no intervalo de 400 a 700 nm, região que compreende a segunda fase, no interior do ponto triplo. Isto indica que ocorreu uma segregação de dopantes para a região de contorno de grão e pontos triplos. A segregação de uma fase silicosa nos contornos de grãos é

conhecida para materiais de baixa pureza, que apresentam SiO_2 em sua composição [7,103], como é o caso do Na_2CO_3 e Li_2CO_3 com 99,5 % e 99 % de pureza, respectivamente, utilizados neste trabalho. Contudo, as outras composições processadas com esses carbonatos não apresentaram esta contaminação, utilizando álcool como meio de homogeneização. O que levanta a hipótese de que a água destilada pode ter sido a fonte de silício.

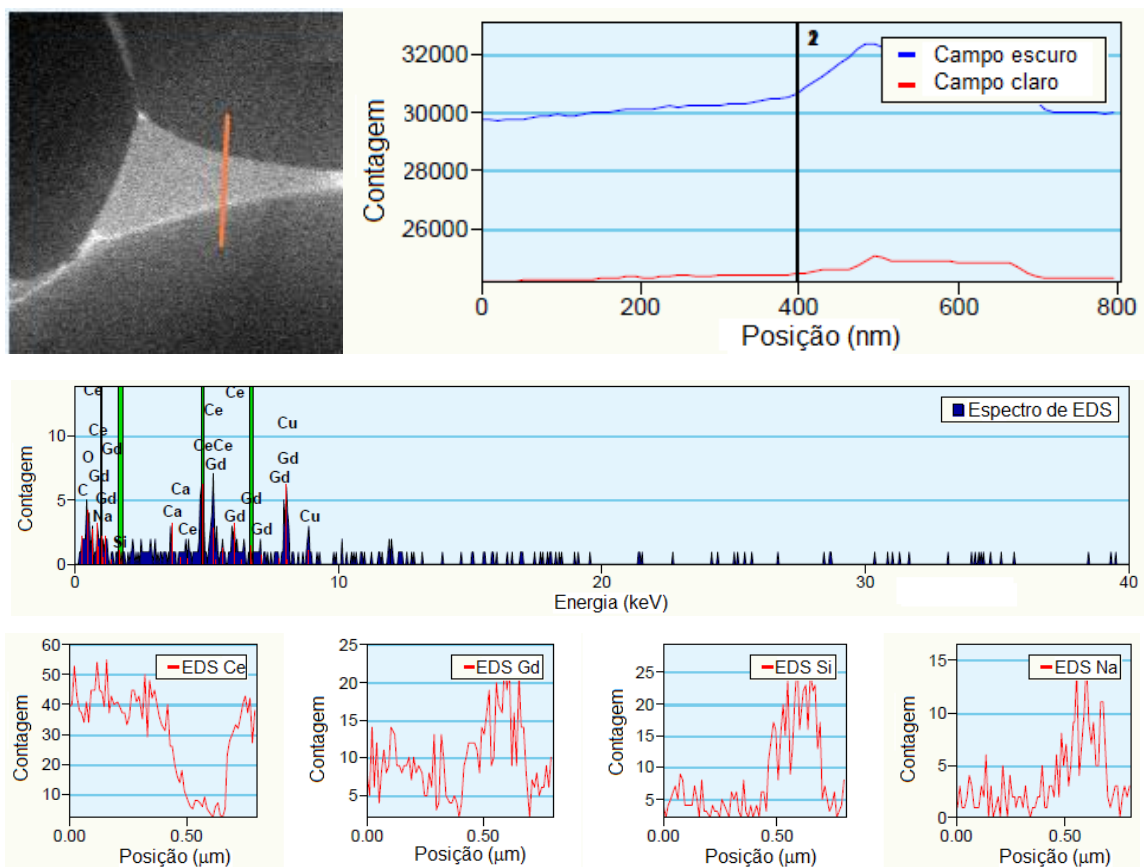
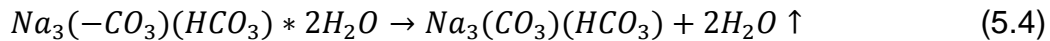
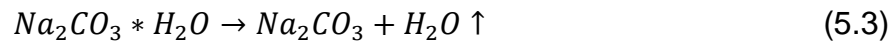


Figura 5.44: Espectro de energia dispersiva em linha sobre a região de ponto triplo da amostra CGD40H2O-1500 °C para uma imagem obtida por campo claro.

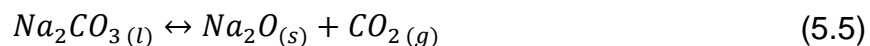
Comparando-se as duas composições CGD40OH e CGD40H2O verifica-se uma grande diferença nas suas microestruturas, densificações, tamanhos médios de grãos e agora também, graças a microscopia de transmissão, a presença de uma segunda fase contendo Silício nas regiões de interfaces dos contornos de grãos para as composições que utilizaram água como meio de homogeneização.

Visando entender de que forma a água deve estar reagindo com o carbonato de sódio de forma diferente que o álcool isopropílico, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho (EIV), calorimetria de varredura diferencial (CVD) e termogravimetria (TG) para tentar verificar quais produtos foram formados das reações do carbonato de sódio com álcool e com água.

Na Figura 5.45 estão relacionadas as curvas de CVD-TG no aquecimento para as composições CGD40OH e CGD40H2O e também para efeito de referência a amostra CGD e a matéria-prima Na₂CO₃. A curva de CVD do carbonato de sódio apresenta um pico endotérmico correspondente ao seu ponto de fusão na temperatura de 850 °C. Outro pico endotérmico à 106 °C também é observado e está relacionado com a eliminação de H₂O adsorvida, mesmo sendo anidro, é raro o carbonato de sódio não apresentar pequenas quantidades de água adsorvida, pelo fato de ser higroscópico, podendo se decompor de duas formas, conforme as equações (5.3) e (5.4) [104].



A porcentagem de perda de massa para o Na₂CO₃ foi aproximadamente 16 %, referente a decomposição térmica do Na₂CO₃ até a temperatura de 1000 °C, que não é completa. Esta decomposição ocorre em duas etapas, conformes as equações (5.5) e (5.6), sendo a equação (5.5) extremamente lenta e a que controla toda a reação [105]. A presença de Na₂O não foi detectada por difração de raios X no material remanescente, após o final do ensaio, sendo somente, observado Na₂CO₃, de acordo com o observado por Kim e Lee [105]. Isto foi creditado à alta taxa da reação mostrada na equação (5.6) em relação a reação da equação (5.5).



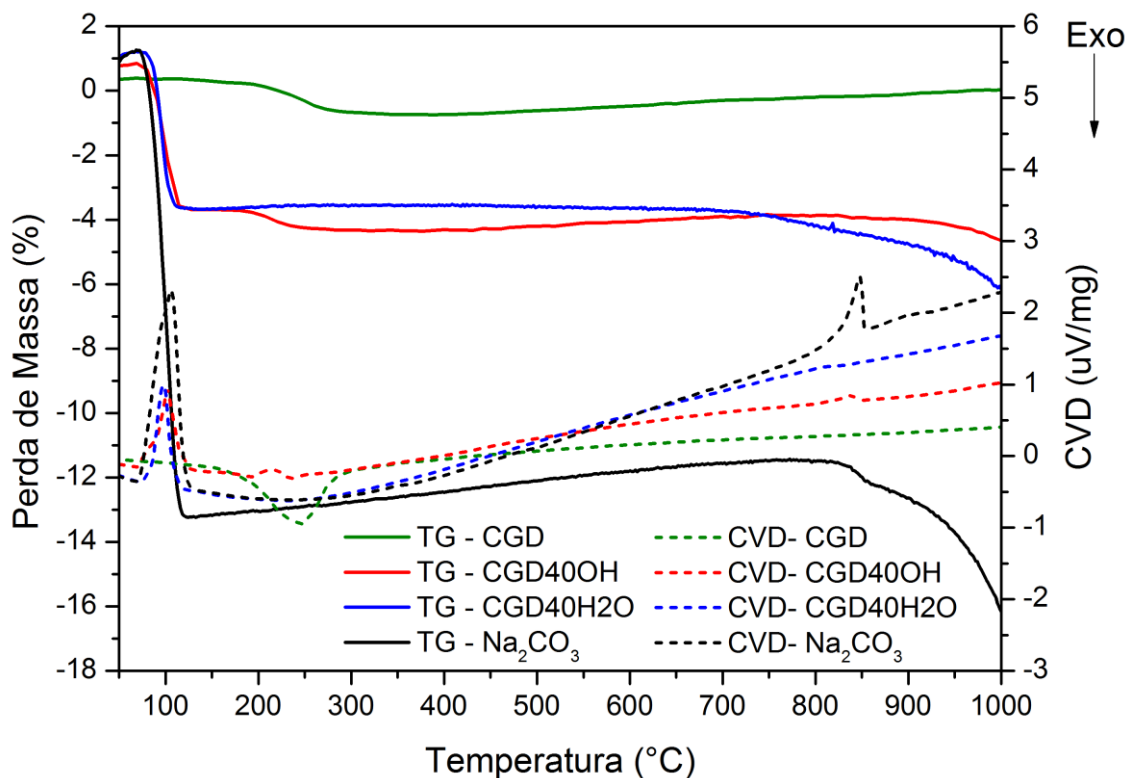


Figura 5.45: Curvas de CVD-TG para as composições CGD, CGD40OH, CGD40H2O e para o carbonato de sódio.

Passando a análise para a curva de CVD-TG para CGD, nota-se que a mesma não apresenta picos endotérmicos indicando a absorção de água em temperaturas próximas a 100 °C, contudo um pico exotérmico é observado na temperatura de 248 °C, referente a eliminação do PVB, utilizado como ligante. A perda de massa registra para a CGD foi cerca de 0,74 %, segundo a curva de TG.

Comparando-se as duas composições CGD40OH e CGD40H2O nota-se que a CGD40H2O é a que tem comportamento mais semelhante ao do carbonato de sódio, com perda de massa de cerca de 6 % à 1000 °C. A amostra CGD40OH apresenta perda de massa menor, com 5 %, além de apresentar dois picos endotérmicos, um à 839 °C, correspondente a fusão do carbonato de sódio e um à 206 °C que pode estar relacionada a uma transição

de fase vítrea [79]. A princípio sendo a única diferença observada entre as duas composições.

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite observar a vibração de grupos químicos específicos em comprimentos de onda característicos para cada grupo funcional. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais, causadas pelo movimento ao longo do eixo de ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui; ou deformações angulares, na qual ocorrem variações nos ângulos de ligação entre os átomos, sem proporcionar alteração na ligação entre os mesmos [90].

Na Figura 5.46 são comparados os espectros no infravermelho das composições que foram homogeneizadas com água e com álcool, foram escolhidas as amostras com maior porcentagem volumétrica de carbonato de sódio para garantir uma boa contagem de luz infravermelha transmitida através da amostra ensaiada e, também porque independentemente da quantidade de carbonato de sódio adicionado as composições homogeneizadas com água, o efeito de polarização foi o mesmo observado. Alguns picos característicos foram destacados na Figura 5.46 (c), os quais correspondem a comprimentos de ondas de vibração de ligações químicas específicos:

- Ponto A em 3448 cm^{-1} : correspondente a vibração de alongamento do grupo hidroxila (O–H) [106];
- Ponto B em 2362 e 2341 cm^{-1} : correspondente a deformação axial assimétrica do CO_2 [107];
- Ponto C em 1697 cm^{-1} : correspondente a deformação axial do grupo (C=O) de carboxilato dímero [90];
- Ponto D em 1465 cm^{-1} : correspondente a deformação angular do grupo (C–O–H) [90];
- Ponto E em 849 cm^{-1} : correspondente a angular fora do plano do grupo hidroxila (O–H) [90];

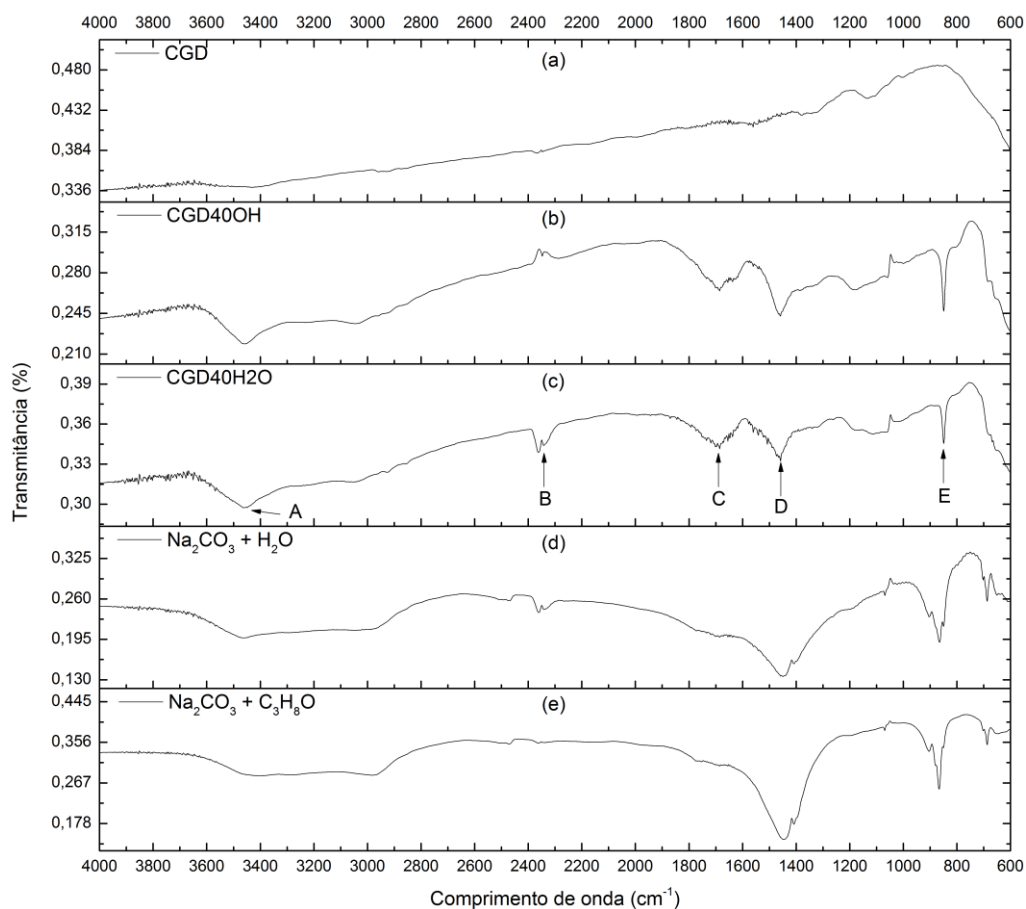
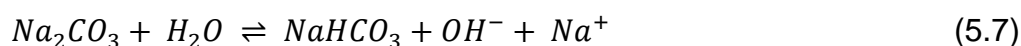
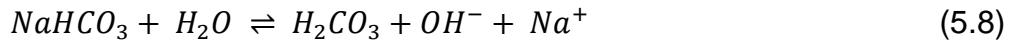


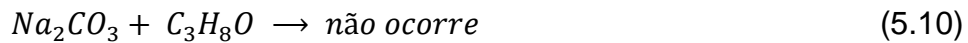
Figura 5.46: Espectros no infravermelho comparando (a) CGD, (b) CGD40OH, (c) CGD40H2O, carbonato de sódio com água em (d) e com álcool isopropílico em (e).

A principal diferença observada nos espectros no infravermelho das amostras CGD40OH e CGD40H2O, Figura 5.46 (b) e (c), respectivamente, foi a presença dos picos referentes a deformação axial assimétrica do CO_2 , observado apenas na amostra CGD40H2O, assinalado pelo ponto B da Figura 5.46 (c), e na amostra de carbonato de sódio com água, Figura 5.46 (d). A presença do gás carbônico indica que ocorreu a dissociação do carbonato de sódio na presença de água. Para entender a formação do gás carbônico, devemos considerar os dois meios de homogeneização, a reação de hidratação do carbonato de sódio ocorre até o completo consumo do carbonato, sendo descritas nas reações (5.7) à (5.9).





A reação do carbonato de sódio com o álcool isopropílico está descrita na reação (5.10). Esta reação não ocorre devido ao fato do carbonato de sódio ser uma base forte e o álcool um ácido fraco, sendo esse último incapaz de dissociar o carbonato de sódio, devido a diferença entre a constante de acidez das duas espécies químicas [108].



A constante de acidez ou constante de dissociação, K_a , é proporcional a concentração dos íons formados, portanto, quanto maior o valor de K_a mais ionizado é o ácido, conseqüentemente maior sua força. A constante de acidez normalmente é expressa em escala logarítmica de pK_a , onde $pK_a = -\log K_a$. A constante de acidez determina para que lado o equilíbrio químico de uma reação será deslocado. Para ácidos muito fortes o K_a tende para o infinito e o equilíbrio é deslocado para a direita, enquanto que para ácidos muito fracos, K_a tende para zero, deslocando o equilíbrio para a esquerda, sentido dos reagentes. Nos casos intermediários, os ácidos encontram-se parcialmente dissociados e o valor de K_a , dependerá da força do ácido considerado [108]. O álcool isopropílico possui um pK_a de 16,5 para o H da hidroxila [109,110], e o carbonato de sódio, um pK_a de 6,37 [111] e a água um valor de 15,7 [110]. Quando o carbonato de sódio está na presença de álcool isopropílico, o H da hidroxila não tem força suficiente para dissociá-lo, enquanto que na presença de água, a dissociação ocorre.

Dessa forma, considerando as informações fornecidas pelas curvas de CVD-TG e EIV para as composições CGD40OH e CGD40H2O, podemos assumir que ocorre decomposição térmica do Na_2CO_3 durante o aquecimento, de maneiras diferentes devido ao meio em que foi homogeneizado junto com a CGD:

- CGD40OH: o carbonato de sódio não reage com álcool isopropílico, apresentando decomposição térmica conforme as equações (5.5) e (5.6) e uma transição vítrea na temperatura de 206 °C. O EIV não mostra deformação referente a vibração do CO₂. O produto final da decomposição é Na₂O.
- CGD40H2O: o carbonato de sódio reage com a água durante o processo de homogeneização, conforme descrito nas reações de (5.7) à (5.9), fases de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio coexistem, e picos correspondentes a vibração de CO₂ são observados por EIV. A decomposição térmica leva a formação como produto o NaOH.

A estabilidade tanto do Na₂CO₃ quanto do NaOH em temperaturas elevadas está relacionada na Figura 5.47, onde a curva de pressão de decomposição do carbonato de sódio apresenta os menores valores de pressão de decomposição, comparados aos outros carbonatos. Da mesma forma a decomposição do hidróxido de sódio em temperaturas elevadas mostra-se estável. Ambos apresentam pressão de decomposição da ordem de 1×10^{-5} atm., sendo que quanto menor for a pressão de decomposição, mais estável é o composto.

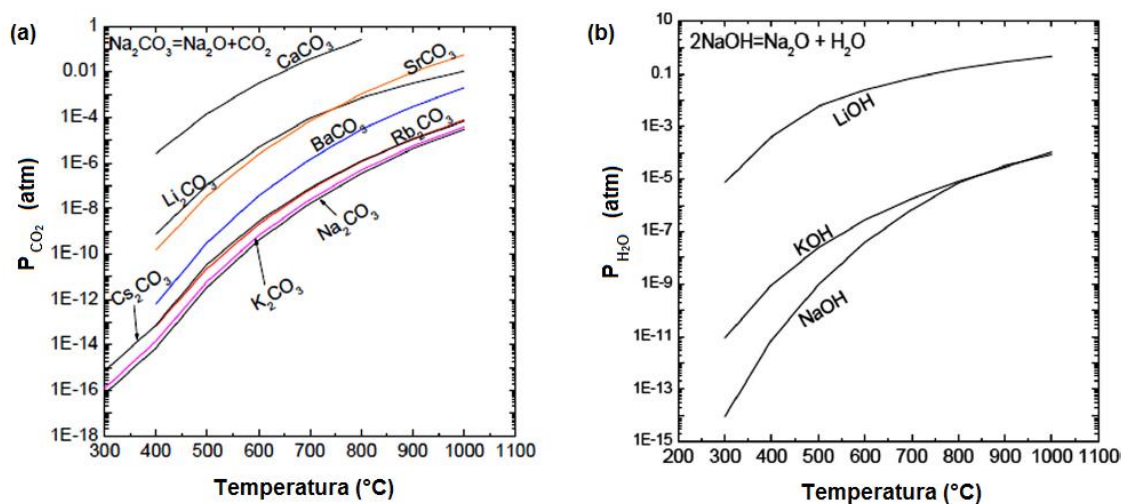


Figura 5.47: Pressão de decomposição do CO₂ para vários carbonatos em (a) e em (b) decomposição para hidróxidos em função da temperatura. Adaptado de [22].

Para finalizar a análise das microestruturas por MET, iniciadas antes da abordagem das diferenças observadas pelos diferentes meios de homogeneização, na Figura 5.48 estão relacionadas as imagens obtidas por campo claro e campo escuro para a amostra CGDL25OH, sinterizada a 1500 °C. Pode se notar a presença de uma segunda fase recobrindo a superfície do contorno de grão (Figura 5.48 (a) e (b)). Da mesma forma, a mesma segunda fase é observada no interior dos pontos triplos dos contornos de grãos, assim como, ocupando a interface entre os contornos de grãos, (Figura 5.48 (c) e (d)).

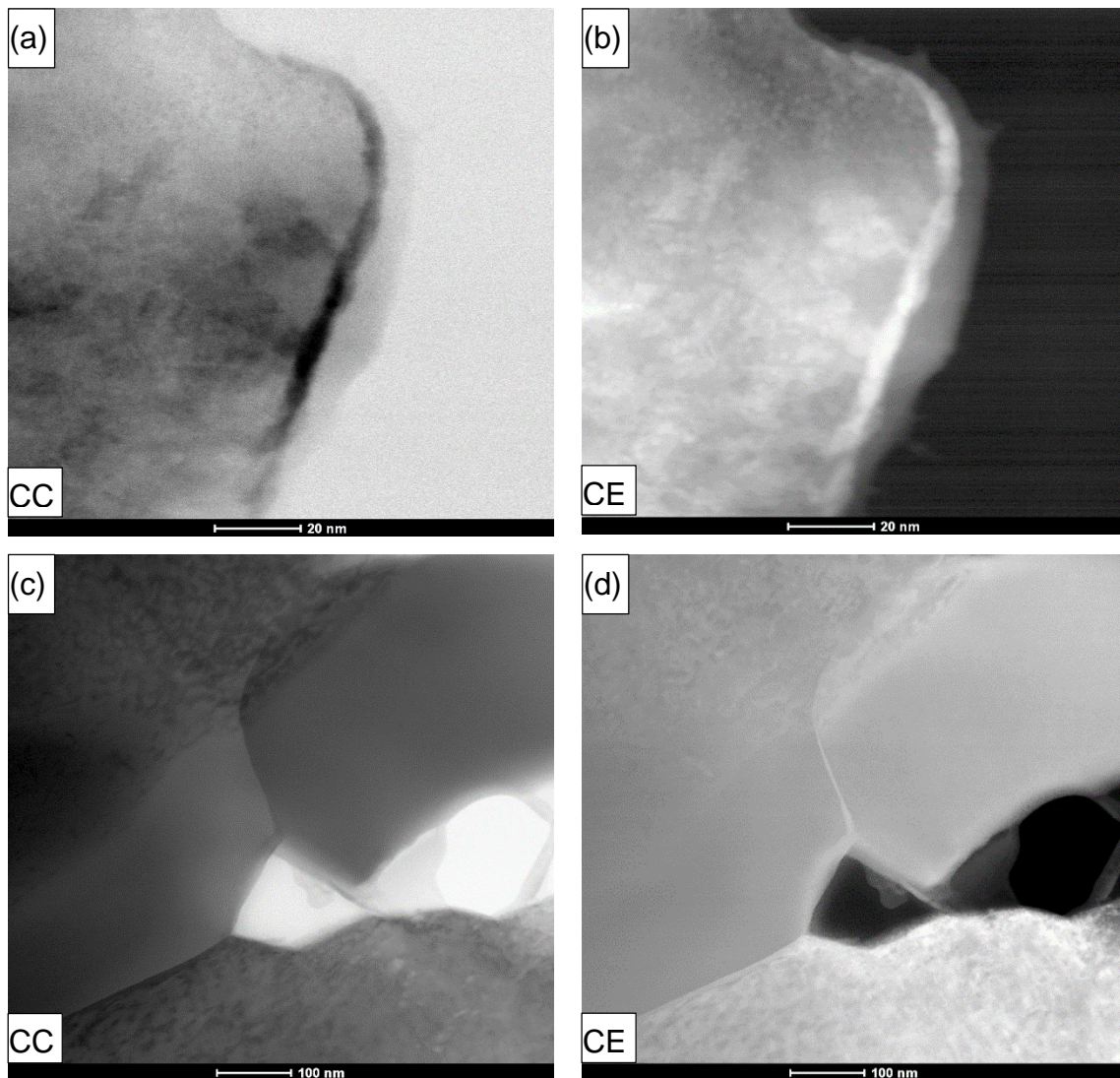


Figura 5.48: MET para CGDL25OH-1500 °C: (a) e (b) detalhe para uma segunda fase cobrindo o contorno de grão e, (c) e (d) nos pontos triplos. Campo claro (CC) e campo escuro (CE).

A análise por EDS de diferentes posições da amostra CGDL25OH-1500 °C revelou dificuldade de se encontrar contagem suficiente para que o pico de energia de Na se sobressaísse do pico de energia do Ce, ficando dentro da faixa de ruído, quando leituras foram realizadas nas regiões de interior do grão (Figura 5.49) e nas imediações da segunda fase situada na interface dos contornos de grãos. Foram observadas contaminações de alumínio em alguns pontos da microestrutura das imagens por MET (Figura 5.50), da mesma forma que nas imagens por MEV.

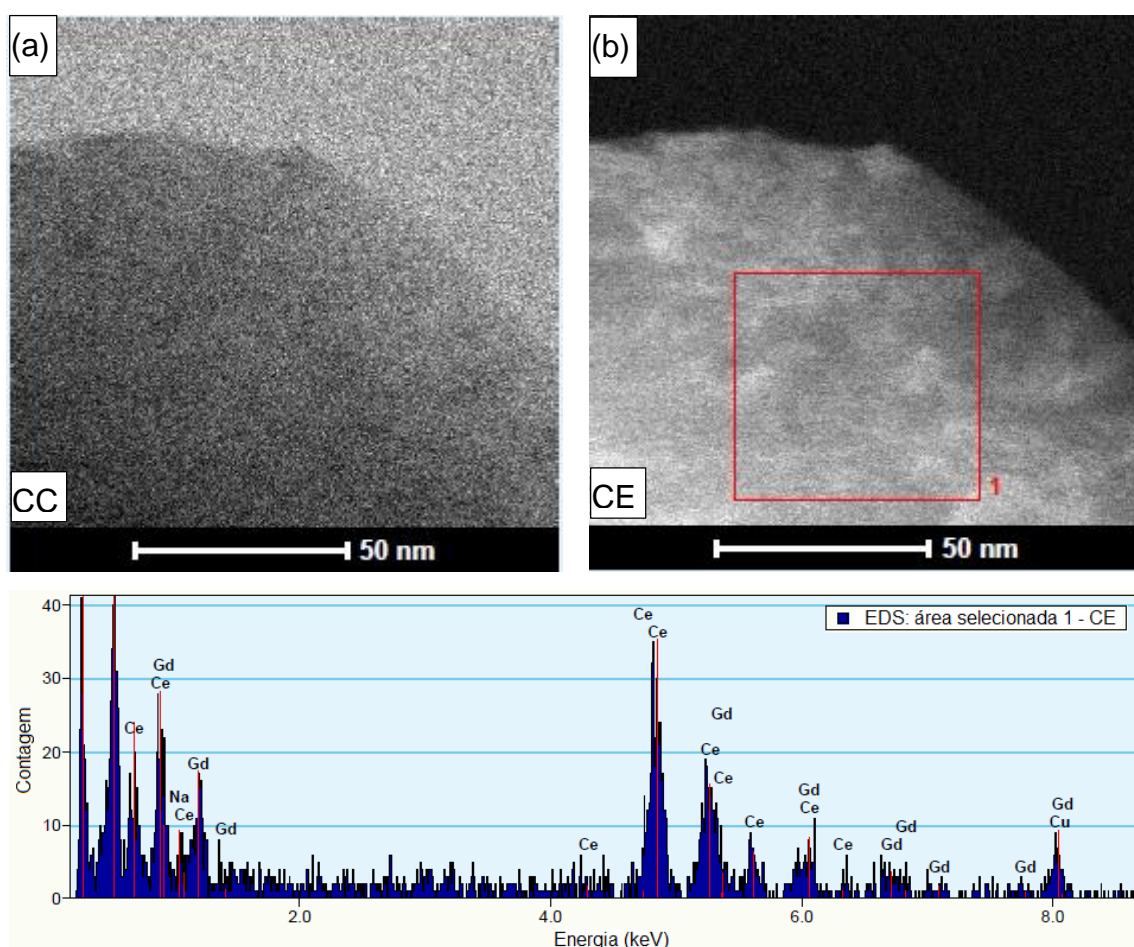


Figura 5.49: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGDL25OH-1500 °C em campo escuro (CE) no interior de grão.

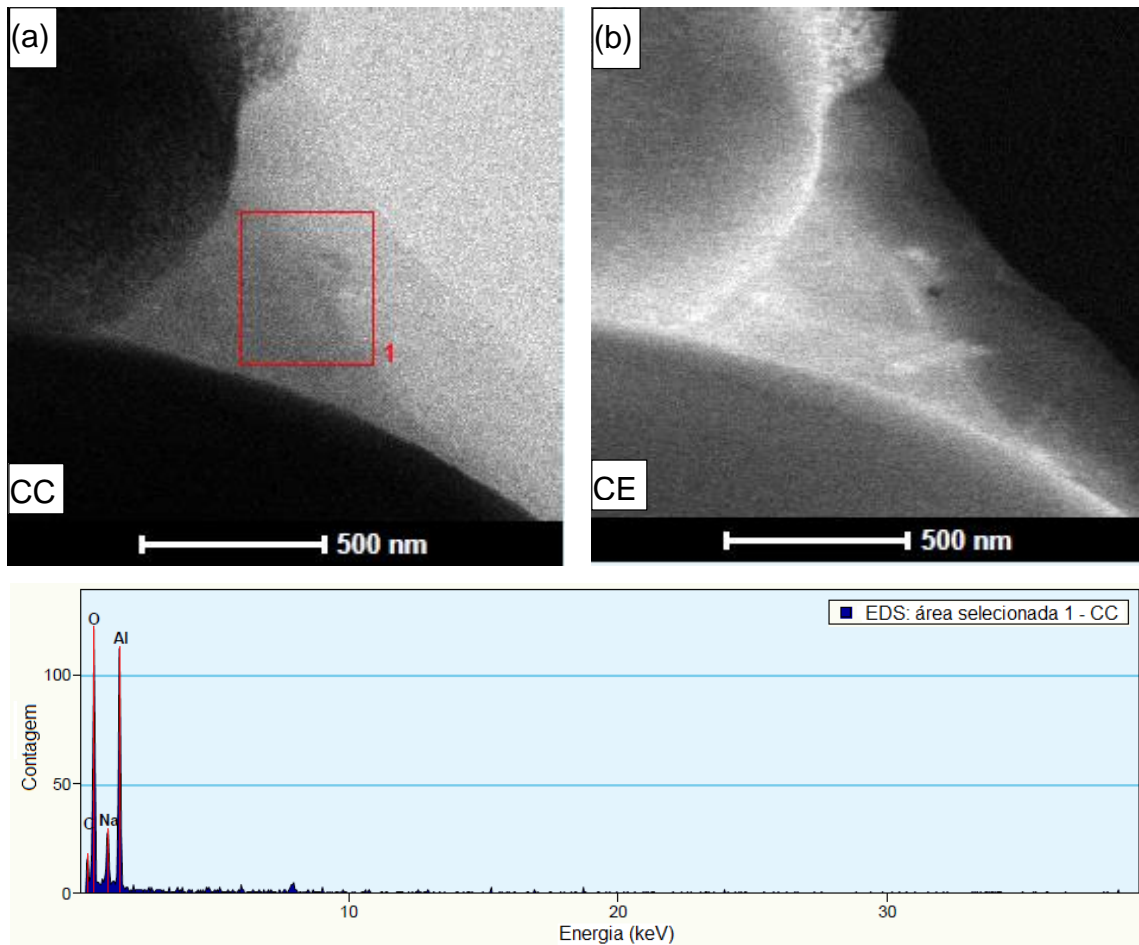


Figura 5.50: Espectro de energia dispersiva para uma área selecionada da amostra CGDL25OH-1500 °C em campo escuro (CC) na região de contorno de grão.

Um mapeamento em linha de uma destas regiões de interface entre os contornos de grão, como mostrado na Figura 5.51, indica que Al fica concentrado preferencialmente na região central da segunda fase, sem a presença dos demais elementos da CGD. O Na fica concentrado nas regiões entre as regiões de fronteira entre a fase CGD e a segunda fase, segundo os espectros de EDS individuais para cada elemento analisado.

Não foi possível observar a presença de lítio em nenhuma das análises de EDS realizadas, devido às limitações técnicas dos equipamentos de detectores de EDS, em função da faixa de energia mínima do elemento atômico, que o equipamento consegue identificar. No caso o equipamento só possui resolução para detectar a energia do carbono.

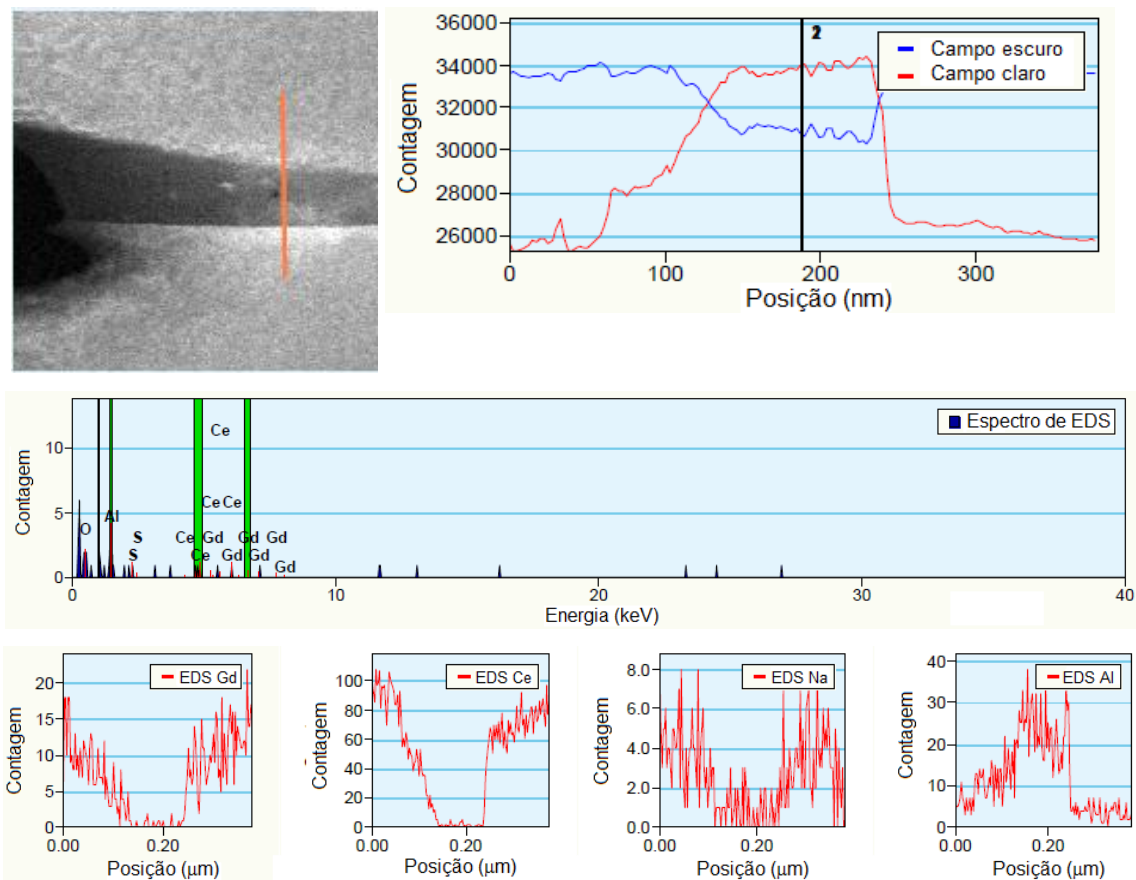


Figura 5.51: Espectro de energia dispersiva em linha sobre a região de ponto triplo da amostra CGDL40OHO-1500 °C para uma imagem obtida por campo claro.

5.3 Caracterização elétrica de amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 900 °C

5.3.1 Efeito da temperatura de sinterização na condutividade elétrica da CGD

Visando estabelecer os efeitos das adições de carbonatos nas propriedades elétricas da CGD em diferentes temperaturas de sinterização, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância. O objetivo era determinar quaisquer mudanças no comportamento elétrico dos grãos e dos contornos de grãos ou interfaces, por meio da avaliação das resistências e capacitâncias obtidas utilizando um diagrama complexo de impedância.

Na Figura 5.52 é apresentado um diagrama de impedância $-Z'' \times Z'$ para um circuito RC, na qual os semicírculos representam as contribuições resistivas

para o grão, contorno de grão e eletrodo. Os números assinalados correspondem ao logaritmo na base 10 das frequências de medida, de forma a facilitar a leitura e não causar poluição visual do diagrama. Por exemplo, 6 corresponde a uma frequência de medida de 1×10^6 Hz, e o mesmo vale para as demais marcações. A finalidade das marcações das frequências de medida é delimitar o início e o fim de cada contribuição resistiva, além de possibilitar a quantificação da cinética do mecanismo de condução ativado pela frequência de indução de campo elétrico causado pela variação de corrente elétrica.

As contribuições de cada componente do circuito RC para a CGD são bem definidas, sendo a contribuição referente ao grão situada em altas frequências, entre 1×10^7 Hz à 1×10^5 Hz, a contribuição referente ao contorno de grão em frequências intermediárias, entre 1×10^5 Hz à 1×10^3 Hz, e o efeito da resistividade do eletrodo para valores abaixo de 1×10^3 Hz. Estes valores serão usados como referências para avaliar futuros efeitos dos carbonatos nestas frequências de medida.

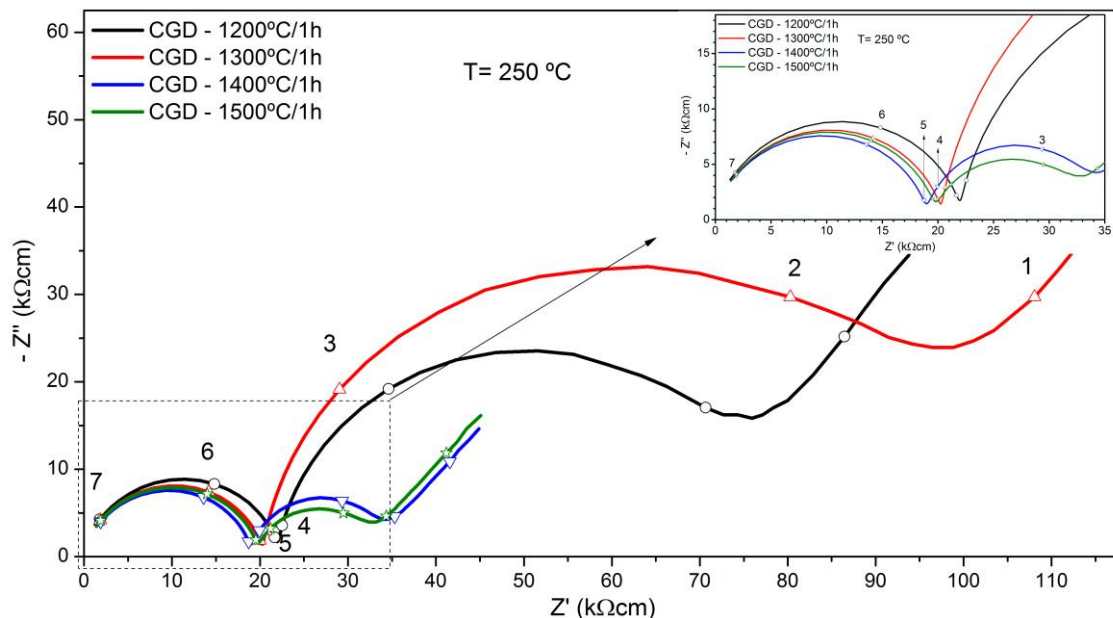


Figura 5.52: Espectros de impedância para a amostra CGD na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.

Os espectros de impedância da CGD mostram uma redução da resistividade total para a mesma temperatura de medida, com o aumento da

temperatura de sinterização, coerente com a aumento dos tamanhos médios dos grãos e a redução da densidade de contornos de grão, conforme observado, a resistividade dos contornos de grãos se reduz nas temperaturas de 1400 e 1500 °C, em relação à relação ao observado para as menores temperaturas, 1200 e 1300 °C.

A obtenção dos parâmetros para o cálculo da condutividade de cada semicírculo foi feita utilizando o *software ZView*® Versão 3.0, utilizando um circuito RC semelhante ao idealizado pela Figura 2.5, com a diferença, que foi adicionada mais um componente RC referente a contribuição do eletrodo, para reduzir erros na obtenção dos parâmetros que permitem calcular a capacitância de cada componente que compõem o circuito. Com os valores de resistência e capacitância de cada contribuição do espectro de impedância foram obtidas curvas do tipo Arrhenius para a condutividade elétrica total (Figura 5.53), condutividade do grão (Figura 5.54), condutividade do contorno de grão macroscópica (σ_{cg}^{macro}) e microscópica (σ_{cg}^{micro}) (Figura 5.55), para a amostra CGD nas temperaturas de sinterização entre 1200 e 1500 °C.

As amostras CGD-1400 °C e CGD-1500 °C foram as que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica total a 250 °C, sendo praticamente idênticas, $3,04 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e $3,18 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente, coerentes com as densificações alcançadas, 96 % e 95 %, respectivamente, e energias de ativação de 0,82 e 0,81 eV, respectivamente, quando comparadas com as composições sinterizadas em menores temperaturas, como relacionado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para a amostra CGD.

Amostra	Temp. (°C)	Condutividades (S/cm) - 250 °C				Energia de Ativação (eV)				Propriedades Físicas			
		Grão	CG-Macro	Total	CG-Micro	Grão	CG-Macro	Total	CG-Micro	% DT	% PA	dg (µm)	a (Å)
CGD	1200	4,57E-05	2,02E-05	1,40E-05	1,26E-08	0,82	1,00	0,88	0,93	91	5,9	-	5,413
	1300	4,99E-05	1,40E-05	1,09E-05	0,66E-08	0,85	0,95	0,89	0,90	96	0,9	0,87	5,421
	1400	5,26E-05	7,20E-05	3,04E-05	4,56E-08	0,81	0,96	0,82	0,89	96	0,0	1,66	5,421
	1500	5,05E-05	8,62E-05	3,18E-05	6,02E-08	0,82	0,94	0,81	0,89	95	0,6	4,30	5,415

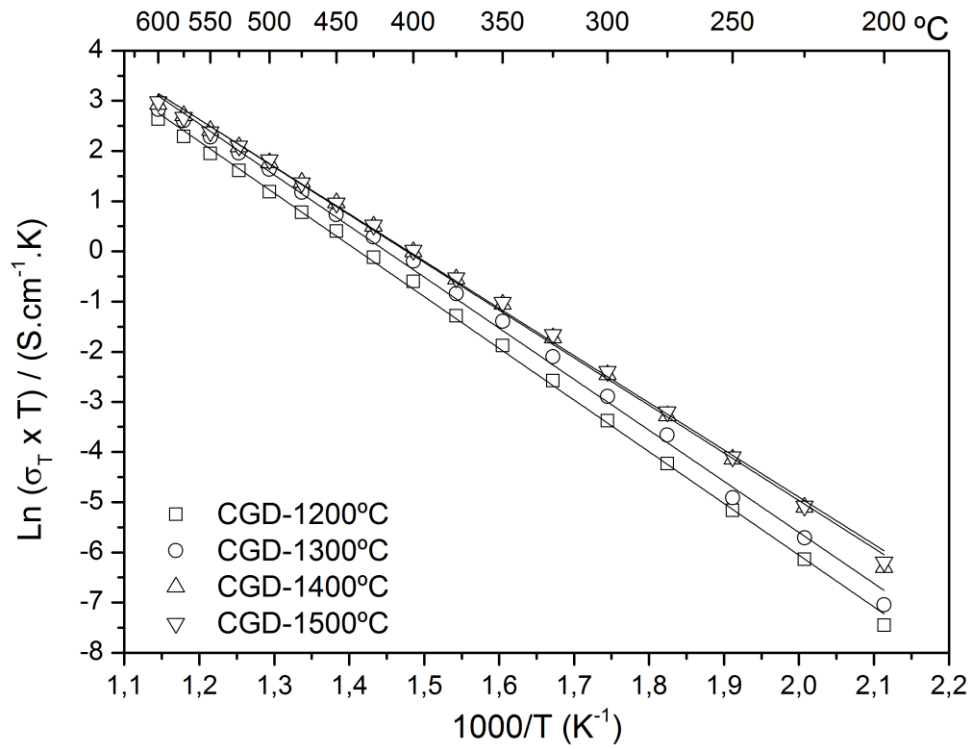


Figura 5.53: Condutividade Total obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

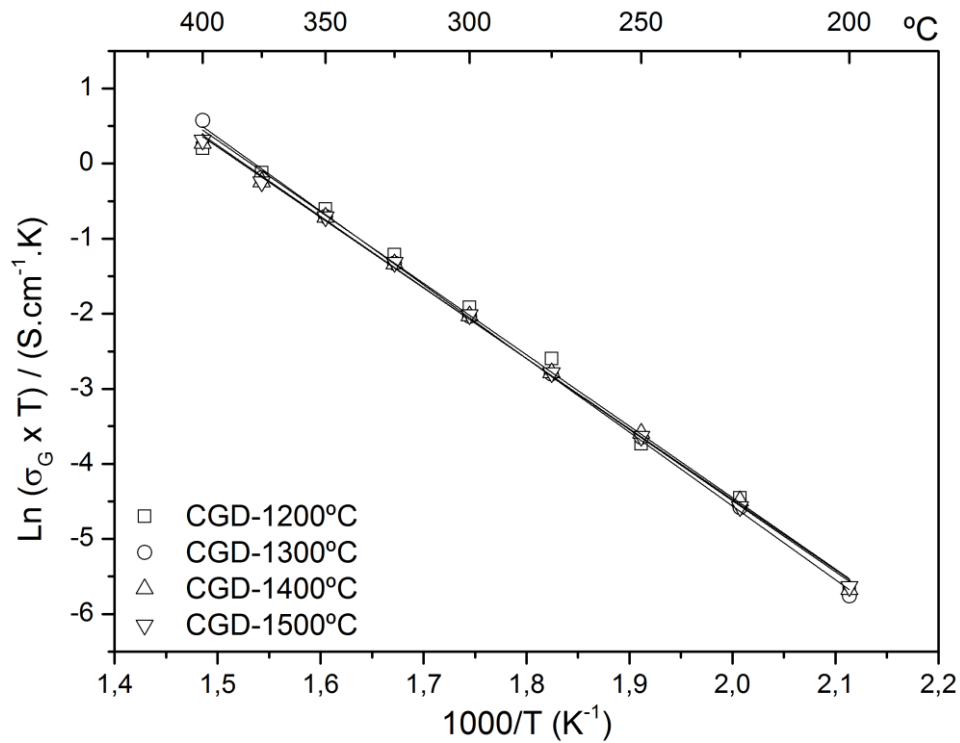


Figura 5.54: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

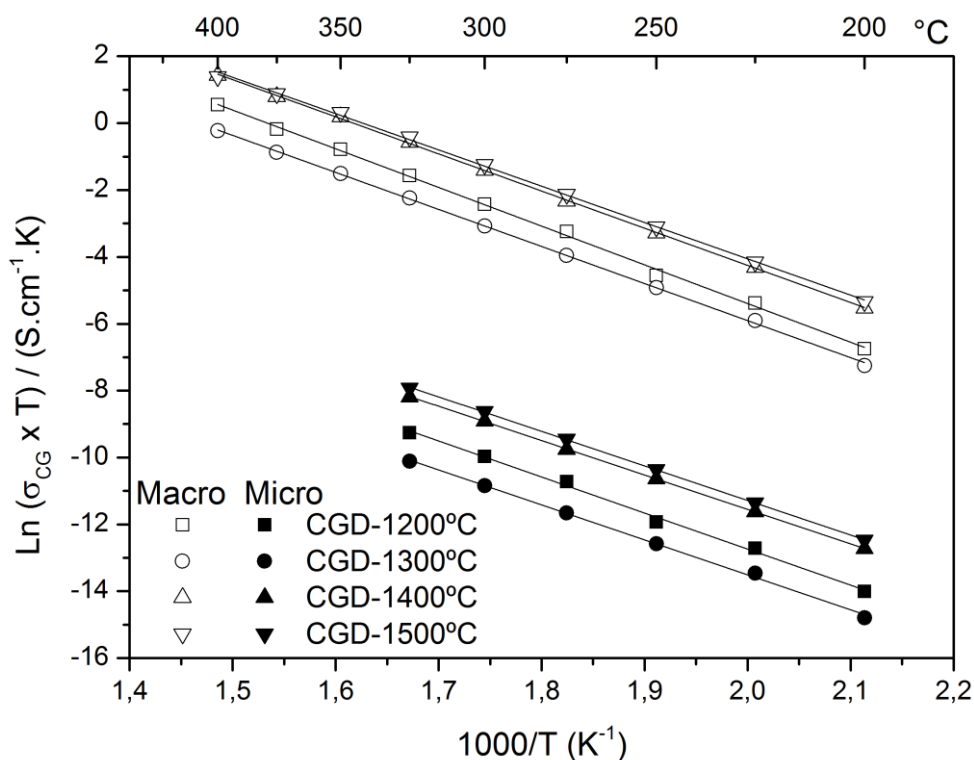


Figura 5.55: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

Dikmen e colaboradores [112] reportam em seu trabalho com diversos teores de gadolína na céria, uma condutividade de $5,09 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para a temperatura de 600 °C com uma energia de ativação de 0,83 eV para $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. As composições CGD-1400 °C e CGD-1500 °C apresentaram a 600 °C, condutividade de $2,14 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ e $2,26 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente. Valores 10 vezes mais condutivos além de apresentarem energia de ativação menores em comparação ao reportado autor.

A energia de ativação e a condutividade elétrica estão intrinsicamente relacionadas, sendo que a primeira corresponde a energia que o íon necessita para se mover pela rede cristalina, estando relacionada com a condutividade elétrica através da inclinação das retas dos gráficos de Arrhenius. Mudanças na inclinação da reta, indicam mudanças de energia de ativação com a mudança de temperatura. Essa variação é consequência da associação de defeitos entre vacâncias e os dopantes, por exemplo, para o caso do Gadolínio,

temos $\{Gd'_{ce}V_{O}^{\cdot\cdot}\}$. Para a céria dopada a E_a é composta por duas componentes, a energia da barreira de migração (E_m), e a energia de ligação ou de associação de defeitos (E_{ass}), relacionada a interação entre vacâncias de oxigênio e dopantes que impede a mobilidade de vacâncias. Em altas temperaturas a maioria será dissociada e a concentração de vacâncias é proporcional a quantidade de dopante. Normalmente a temperatura de 400 °C separa a mudança de inclinação da curva de Arrhenius, sendo que para temperaturas menores que 400 °C teremos E_{ass} , devido a associação de defeitos de longo e curto alcance e distorções na rede que dificultam a mobilidade iônica e, para temperaturas acima de 400 °C, E_m assumindo-se que em altas temperaturas coexiste somente a energia de migração [40]. Dessa forma, em função dos dados exibidos na Tabela 5.10 observamos que os fatores que levam a um aumento na energia de ativação são a associação de defeitos e distorções da rede. Quando o parâmetro de rede diminui, a energia de ativação diminui, devido à redução das distorções da rede. Os maiores valores de energia de ativação estão relacionados com a maior associação de defeitos, coerente para os maiores valores de parâmetro de rede calculados. Resumindo, maiores parâmetros de rede podem indicar maior homogeneização da solução sólida, maior concentração de oxigênios e, por consequência, maior associação de defeitos.

A condutividade do grão não mostrou diferenças significativas em função da temperatura de sinterização como ilustrado na Figura 5.54, apesar do aumento do tamanho médio dos grãos. A condutividade macroscópica do contorno de grão (σ_{cg}^{macro}) mostrou-se levemente maior que a condutividade do grão, mas ainda com a mesma ordem de grandeza. Contudo, este valor de condutividade não reflete os reais efeitos de bloqueio de contorno de grão, que atuam para aumentar a resistividade do mesmo, isto porque a σ_{cg}^{macro} segue o modelo de camada de tijolos, que considera todos os grãos e contornos de grãos uniformes ao longo de toda a microestrutura e, que esta aumenta linearmente com o tamanho de grão, devido à redução da densidade de contornos de grãos, que consequentemente, produz uma redução da resistência dos mesmos [7]. Dessa forma a condutividade microscópica do

contorno de grão (σ_{cg}^{micro}) foi calculada a partir da relação entre as capacitâncias de grão e contorno de grão, conforme demonstrado na equação (2.24) [52]. Nessa forma de análise são levadas 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 [54]. A Figura 5.55 exemplifica a diferença na ordem de grandeza observada entre os valores de σ_{cg}^{macro} e σ_{cg}^{micro} . A CGD-1400 °C e CGD-1500 °C foram as que apresentaram os maiores valores de σ_{cg}^{macro} e σ_{cg}^{micro} que as demais composições de CGD, a σ_{cg}^{micro} obtida foi 3 ordens de grandeza menor que a σ_{cg}^{macro} e σ_g de acordo com o esperado após a correção pelas capacitâncias do grão e contorno de grão. Além disso, pode-se observar um aumento da energia de ativação do contorno de grão microscópico (E_a^{micro}) com o aumento da temperatura de sinterização, em relação a energia de ativação do grão, para as mesmas temperaturas de sinterização. As composições CGD-1400 °C e CGD-1500 °C apresentaram os mesmos valores de E_a^{micro} , e praticamente os mesmo valores de condutividade, o que ainda não permite determinar qual das duas é melhor candidato para eletrólito sólido e referência para comparação com as composições contendo carbonatos na sua composição.

O modelo da camada de tijolos (MCT) descreve muito bem a dependência do tamanho de grão com a condutividade iônica [56], sendo muito bem sucedido para explicar situações nas quais a condutividade iônica total diminui com tamanho de grão [54], contudo, para grãos com tamanhos micrometros somente o modelo de camada de tijolos não é o suficiente para explicar os fenômenos envolvidos. Portanto, precisamos combinar o MCT com a altura da barreira de potencial Schottky para o que acontece na região de contorno de grão. Tendo em mãos os valores de condutividade do grão (σ_g), condutividade do contorno de grão microscópica (σ_{cg}^{micro}) obtidas experimentalmente pelo diagrama complexo de espectroscopia de impedância

pode-se calcular a espessura do contorno de grão (δ_{cg}) (equação (2.25)), a altura da barreira de potencial Schottky ($\Delta\varphi(0)$) (equação (2.27)), cujas equações já foram demonstradas no capítulo Espectroscopia de Impedância.

Na Figura 5.56 estão relacionadas as alturas das barreiras de potencial Schottky para CGD em função da temperatura de sinterização, onde $\Delta\varphi(0)$ corresponde a energia necessária para transferir a uma vacância de oxigênio do grão para a região da camada de carga espacial [113]. Nota-se que a $\Delta\varphi(0)$ decresce com aumento da temperatura de sinterização. A CGD-1500 °C apresenta os menores valores $\Delta\varphi(0)$ com valores de 0,22 eV a 250 °C, valor este inferior a 0,24 eV, observado por Avila-Paredes e colaboradores [114] na mesma temperatura em seu trabalho, no qual estudaram os efeitos de diferentes concentrações da gadolínia na camada de carga espacial da céria. A redução da barreira de potencial Schottky é coerente com o aumento da σ_{cg}^{micro} , uma vez que a região de contorno de grão é uma área de desarranjo cristalino, com elevada energia superficial, considerando que com o aumento do tamanho médio de grão a densidade de contornos de grão diminua, reduzindo a resistividade do mesmo. Contudo, antes de selecionar a melhor candidata dentre as duas composições de CGD sinterizadas a 1400 e a 1500 °C, resta relacionar outra característica intrínseca que não está diretamente relacionada com a altura da barreira de Schottky, obtida pela razão entre as condutividades do grão e contorno de grão microscópico, que é o efeito do tamanho médio dos grãos obtido pela variação da temperatura de sinterização na espessura do contorno de grão e, por consequência, na espessura da camada de carga espacial λ^* . Para isso, foram calculadas as concentrações de vacâncias no núcleo do contorno de grão em função da distância do núcleo ($x=0$) ao interior do contorno de grão ($x=\infty$), como mostrado na Figura 5.57. Pode notar que a concentração de vacâncias no núcleo do contorno de grão é a mesma para CGD-1400 °C e CGD-1500 °C, com valor de 5×10^{-5} , indicando a que a quantidade de portadores nas duas composições é semelhante, coerente com as condutividades semelhantes apresentadas. Isso indica que razão entre as capacitâncias do grão e do contorno de grão, usadas para calcular δ_{cg} , é

constante para as duas amostras, como também observado nos valores de condutividade do contorno de grão microscópica.

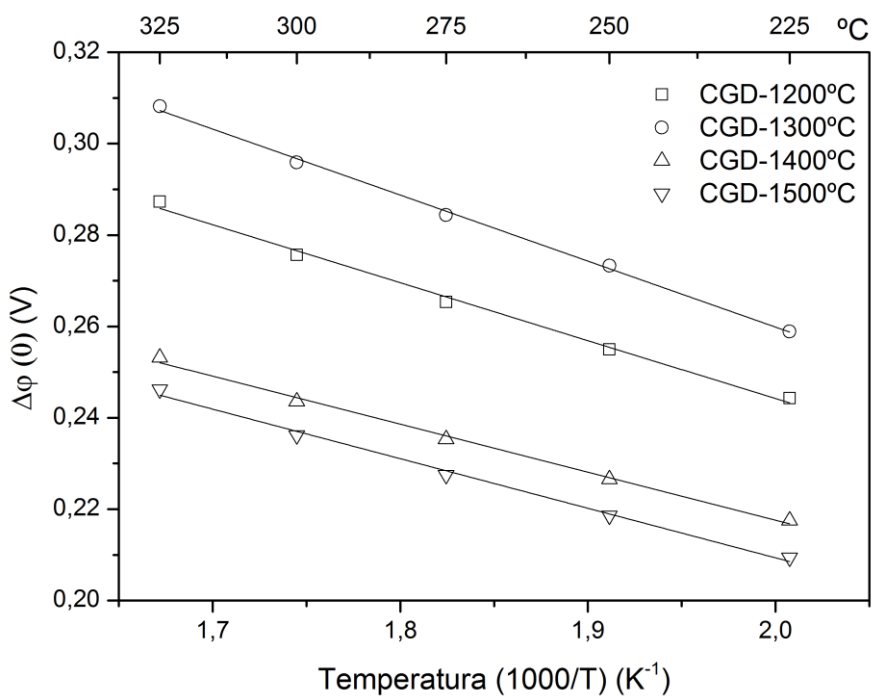


Figura 5.56: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGD.

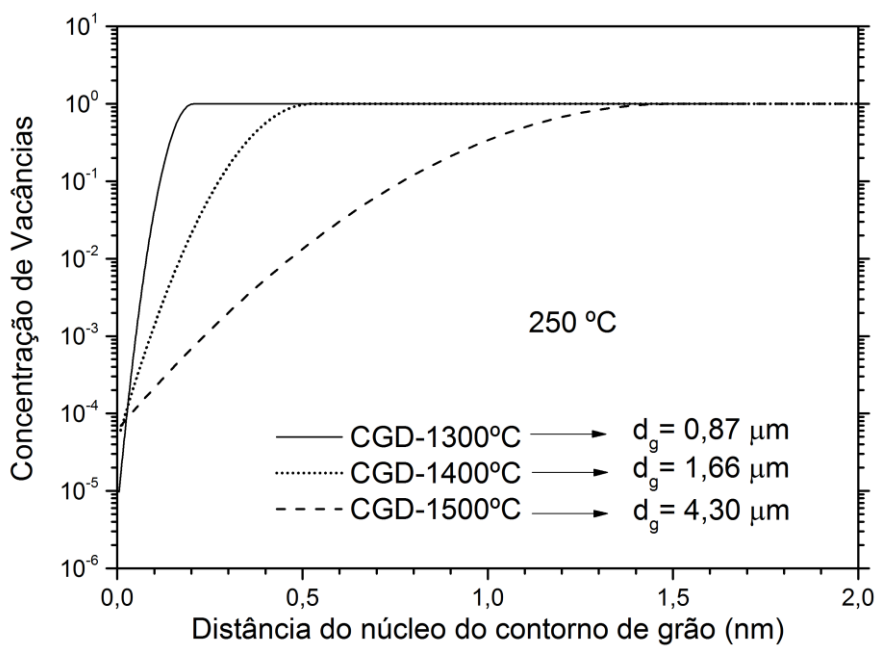


Figura 5.57: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGD.

A diferença entre as duas composições pode ser definida pela espessura da camada de carga espacial, podendo ser identificada na Figura 5.57 como sendo a distância do núcleo do contorno de grão na qual a concentração de vacâncias atinge o valor unitário, ou seja, iguala-se a concentração de vacâncias contidas no interior grão, porque a distância em relação ao núcleo do contorno de grão passa a ser maior que a espessura da camada de carga espacial. No caso, para a CGD-1500 °C com uma $\lambda^* = 1,5 \text{ nm}$ que é muito maior que $\lambda^* = 0,5 \text{ nm}$ para CGD-1400 °C, devido ao seu maior tamanho médio de grão, uma vez que a espessura do contorno de grão é proporcional ao tamanho médio de grão.

Agora, após uma análise mais refinada do comportamento elétrico da CGD em função da temperatura de sinterização, pode-se selecionar a melhor candidata dentre as temperaturas de sinterização utilizadas. A CGD-1400 °C passa a ser a composição mais promissora como eletrólito sólido, por apresentar densificação superior a 95 % da teórica, a menor das porosidades aparentes obtidas, maior condutividade total, com energia de ativação dentro do reportado pela literatura, e a que apresentou tamanho médio de grão com menor efeito na espessura da camada de carga espacial. Portanto, a CGD-1400 °C passará a ser usada como referência com relação avaliação dos efeitos da adição de carbonatos na CGD em função da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas.

5.3.2 Efeito do carbonato de sódio, usando álcool como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.

Conforme apresentado nos capítulos anteriores, a adição de carbonato de sódio na CGD produziu mudanças microestruturais, seja pela diferença na densificação ou pelo aumento do tamanho médio de grãos. A partir de agora, serão examinados os possíveis efeitos causados na condutividade elétrica da CGD com a adição de 25 e 40 % em volume de carbonato de sódio, tendo como meio de homogeneização o álcool isopropílico.

Na Figura 5.58 são apresentados os espectros impedância para CGD25OH e na CGD40OH na Figura 5.59 obtidos na temperatura de 250 °C.

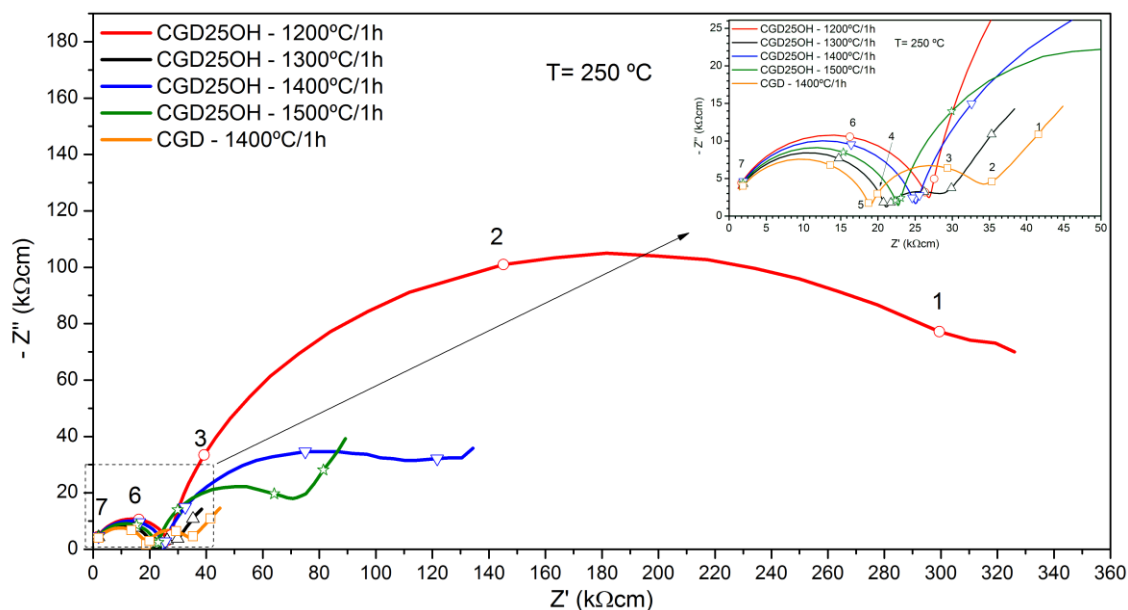


Figura 5.58: Espectros de impedância para a amostra CGD25OH e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.

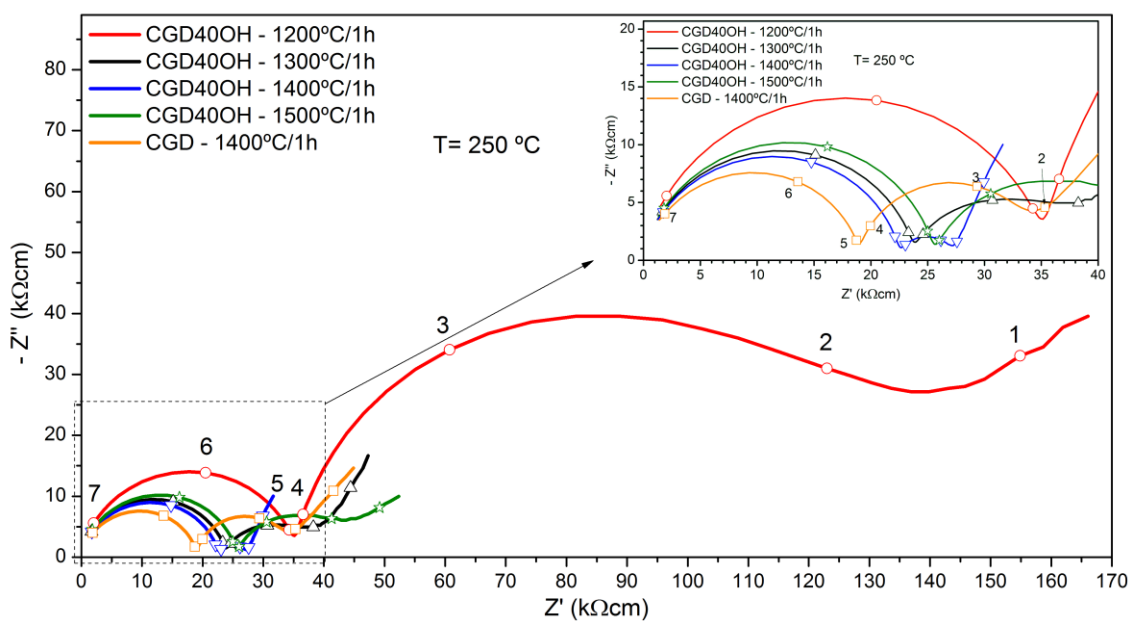


Figura 5.59: Espectros de impedância para a amostra CGD40OH e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, nas temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.

Analisando aos espectros de impedância da amostra CGD25OH nota-se que em todas as temperaturas de sinterização as frequências de medida – que

sinalizam os intervalos nos quais está contido cada semicírculo representando cada contribuição do circuito RC – estão de acordo com as frequências definidas para cada contribuição definidas para a amostra CGD anteriormente. O mesmo foi observado para a amostra CGD40OH. Isto indica que, a princípio, o carbonato de sódio não causou mudanças nas frequências de medida, permitindo que as contribuições de grão e contorno de grão permanecessem definidas, dentro de um intervalo de frequência característico, e não sobrepostas.

Comparando o efeito da temperatura na resistividade da CGD25OH, nota-se que não ocorreu uma redução da resistividade com o aumento da temperatura de sinterização, como observado para a CGD, mas sim um comportamento mais disforme, na qual a resistividade diminui até a temperatura de 1300 °C e depois passa a aumentar. O mesmo comportamento é observado para a CGD40OH, com a diferença que o ponto de mínima resistividade ocorre em 1400 °C. Sendo que ambas, CGD25OH-1300 °C e CGD40OH-1400 °C apresentam resistividades muito próximas a 27 kΩcm, valor este menor que a da referência.

A obtenção dos parâmetros para o cálculo da condutividade de cada semicírculo foi procedida seguindo o mesmo procedimento realizado com a CGD, utilizando um circuito R//CPE semelhante ao idealizado pela Figura 2.5, adicionando um componente R//CPE referente a contribuição do eletrodo. No entanto, não foi possível utilizar o circuito equivalente proposto por Soares e colaboradores [75] no qual um circuito R//CPE equivalente para a contribuição da fase carbonato é adicionado em paralelo aos dois circuitos referentes ao grão e contorno de grão, conforme ilustrado na Figura 3.9. Todas as tentativas de ajustes mostraram-se infrutíferas em obter valores reais de resistência para a fase carbonato. Com os valores de resistência e capacitância foram obtidas curvas do tipo Arrhenius para a condutividade elétrica total, condutividade do grão, condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica, apresentadas na Figura 5.60 à Figura 5.65.

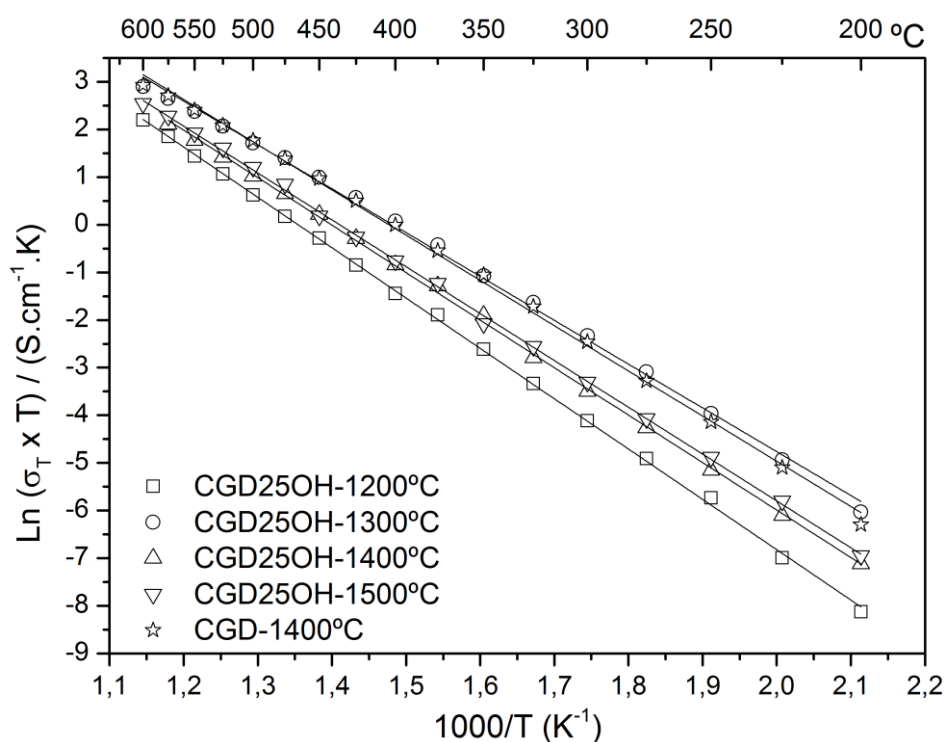


Figura 5.60: Condutividade Total obtida para a amostra CGD25OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 $^{\circ}\text{C}$.

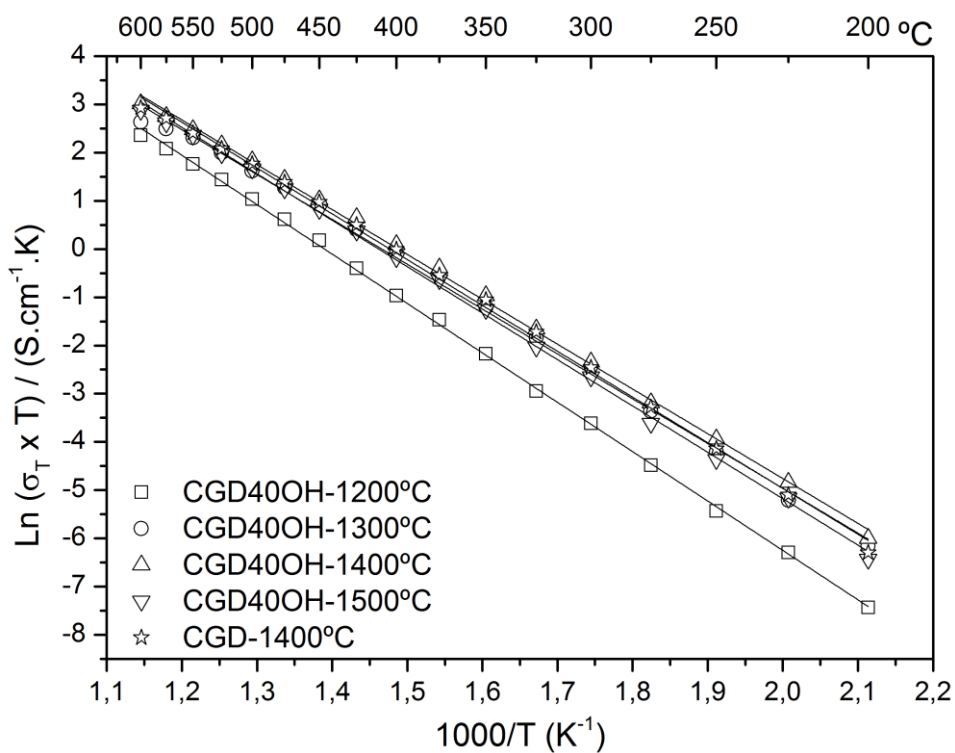


Figura 5.61: Condutividade Total obtida para a amostra CGD40OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 $^{\circ}\text{C}$.

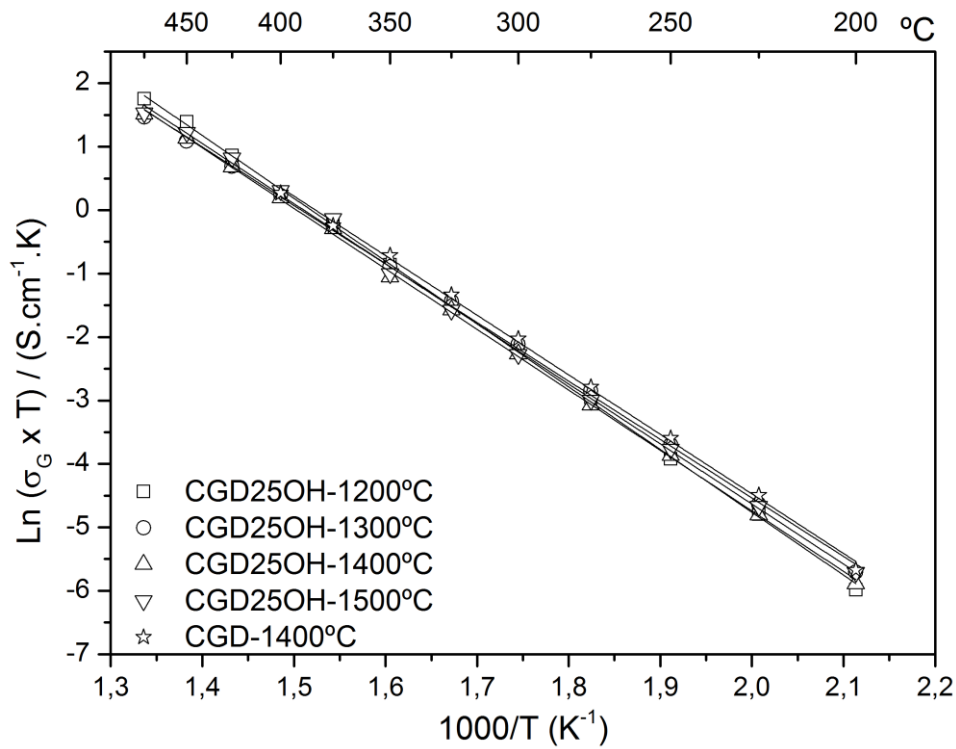


Figura 5.62: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD25OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

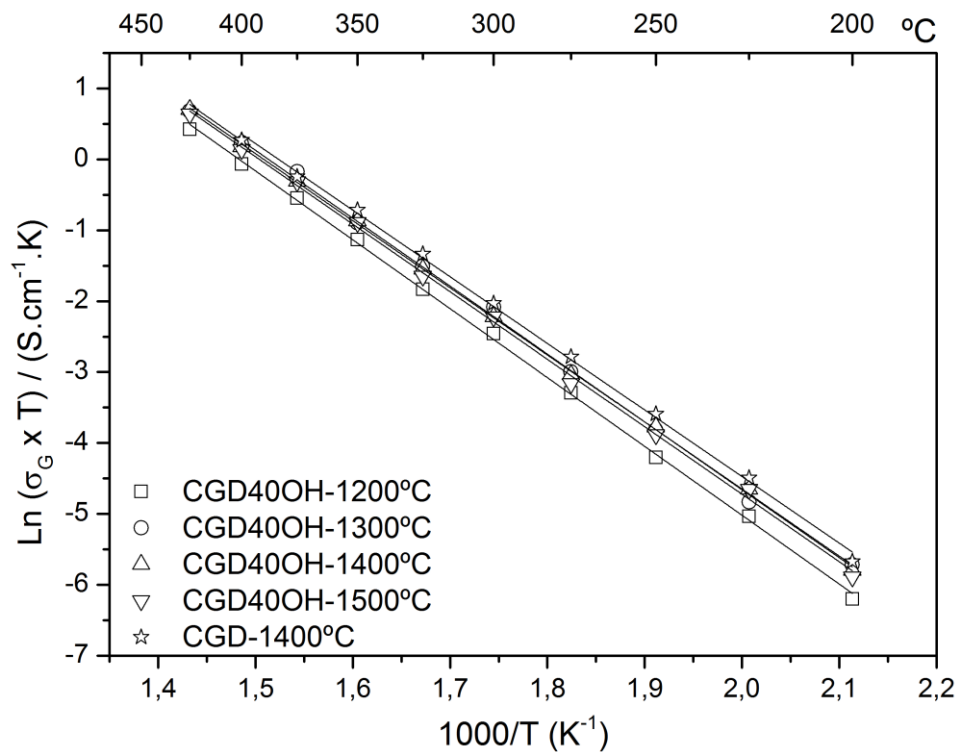


Figura 5.63: Condutividade do grão obtida para a amostra CGD40OH nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

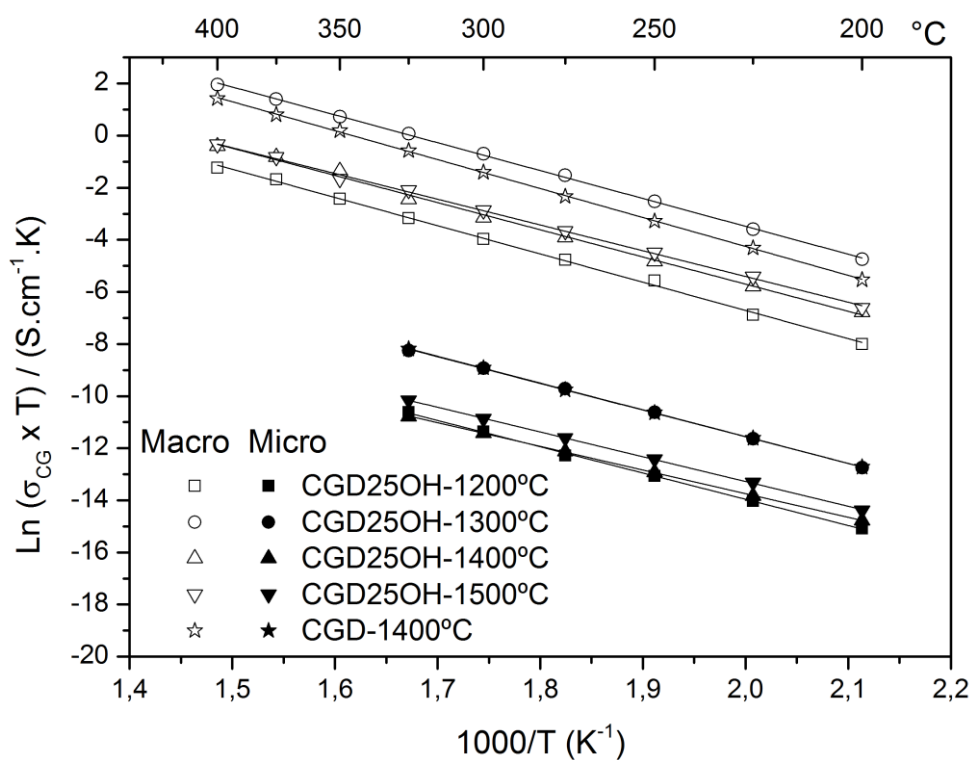


Figura 5.64: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD25OH.

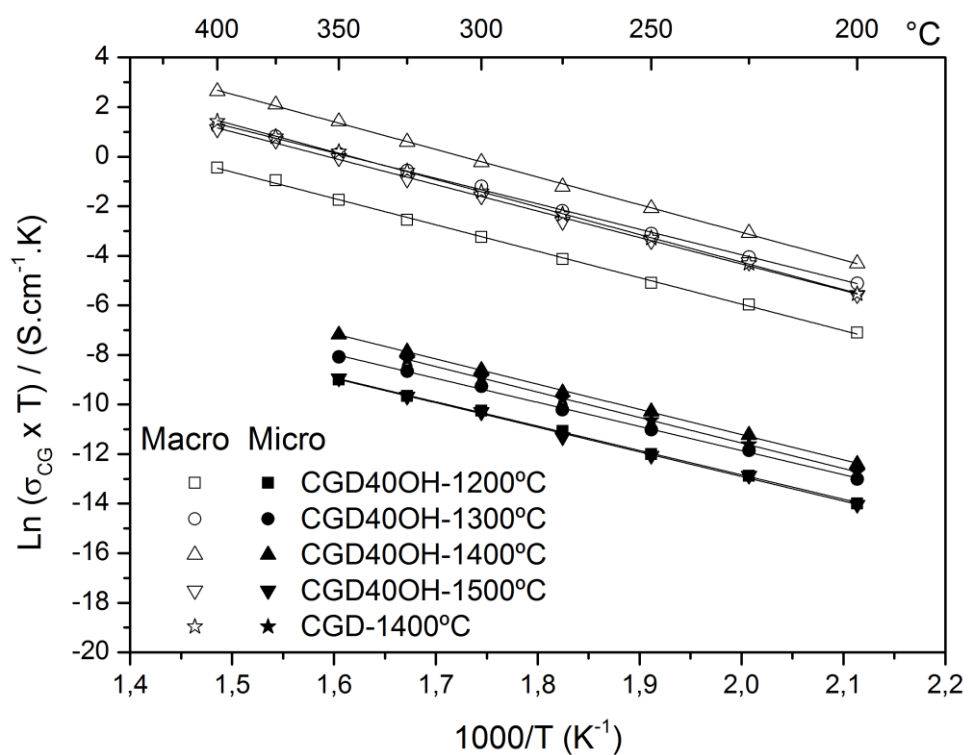


Figura 5.65: Condutividade do contorno de grão macroscópica e microscópica obtida para a amostra CGD40OH.

Comparando os valores de condutividade total obtidos para as composições contendo 25 e 40 % em volume de carbonato de sódio (Figura 5.60 e Figura 5.61, respectivamente) observa-se que com a CGD25OH não ocorre um ganho significativo de condutividade total com o carbonato de sódio na composição, mas ocorre um ganho na temperatura de sinterização na qual a maior condutividade foi mais elevada. Dessa forma, a CGD25OH-1300 °C apresentou uma condutividade total de $3,62 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 250 °C, na mesma ordem de grandeza da amostra de referência, mas sinterizadas 100 °C abaixo da CGD-1400 °C. Ao se aumentar o volume de carbonato de sódio na CGD, não foi observado um aumento significativo na condutividade total, sendo a CGD40OH-1400 °C a que apresentou maior valor de condutividade, mas na mesma ordem de grandeza da CGD-1400 °C, aparentemente sem demonstrar qualquer melhoria nas propriedades elétricas da CGD. Foi observado uma redução na energia de ativação para 0,79 eV para CGD25OH-1300 °C e 0,80 eV para CGD40OH-1400 °C em relação a 0,82 eV da CGD-1400 °C. Os valores de condutividade e energia de ativação para as demais temperaturas de sinterização para CGD25OH e CGD40OH estão relacionados na Tabela 5.11. Quando comparamos as condutividades totais das duas composições contendo carbonato de sódio, por toda a faixa de temperaturas de medidas, nota-se que o comportamento demonstrado pelas curvas é semelhante ao comportamento da referência, sem apresentar um aumento considerável da condutividade pela fusão do carbonato numa temperatura específica ou num intervalo de temperaturas, como apresentado na Figura 3.10, na qual estão plotadas curvas de condutividade total para diferentes frações de carbonato de sódio e lítio.

Para a temperatura de medida de 500 °C foram observados os valores de condutividade total de $7,18 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para CGD25OH-1300 °C, para CGD40OH-1400 °C $8,07 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, para CGD-1400 °C $7,57 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e aproximadamente $4,27 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ para a composição 50:50 (CGD: $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$) da Figura 3.10 [75]. A diferença de duas ordens de grandeza no valor da condutividade total se deve ao fato que a composição 50:50, da referência da Figura 3.10 [75], corresponde a um composto na qual há a existência nos contornos de grãos de uma fase líquida, formada pela fusão do

carbonato ($\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48}$) $_2\text{CO}_3$, caracterizando um material compósito, na qual as características condutivas da céria são potencializadas pela fusão do carbonato. Nas amostras de CGD25OH e CGD40OH estudadas em temperaturas elevadas de sinterização, em nenhum momento esse estado compósito foi atingido, conforme observado nas curvas de condutividade total.

Tabela 5.11: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para a amostra CGD25OH e CGD40OH.

Amostra	Temp. (°C)	Condutividades (S/cm) - 250 °C				Energia de Ativação (eV)				Propriedades Físicas			
		Grão	CG-Macro	Total	CG-Micro	Grão	CG-Macro	Total	CG-Micro	% DT	% PA	dg (µm)	a (Å)
CGD	1400	5,26E-05	7,20E-05	3,04E-05	4,56E-08	0,81	0,96	0,82	0,89	96	0,0	1,66	5,421
CGD25OH	1200	3,79E-05	7,36E-06	6,16E-06	3,84E-09	0,85	0,93	0,91	0,87	96	1,1	3,03	5,413
	1300	4,74E-05	1,54E-04	3,62E-05	4,64E-08	0,79	0,92	0,79	0,88	97	0,6	4,07	5,412
	1400	4,00E-05	1,52E-05	1,10E-05	4,66E-09	0,82	0,90	0,86	0,78	91	2,8	6,71	5,410
	1500	4,40E-05	2,15E-05	1,44E-05	7,70E-09	0,82	0,85	0,85	0,82	94	0,7	8,23	5,411
CGD40OH	1200	2,86E-05	1,17E-05	8,32E-06	1,18E-08	0,84	0,92	0,88	0,85	82	5,9	3,26	5,418
	1300	4,21E-05	8,59E-05	2,82E-05	3,13E-08	0,83	0,89	0,80	0,84	94	2,0	4,51	5,413
	1400	4,39E-05	2,39E-04	3,71E-05	6,54E-08	0,82	0,96	0,80	0,88	98	0,8	10,35	5,423
	1500	3,93E-05	6,36E-05	2,43E-05	1,10E-08	0,82	0,92	0,83	0,85	95	1,4	13,89	5,421

Uma vez que a adição do carbonato de sódio à CGD sinterizado em temperaturas elevadas, não caracterizou a formação de um compósito por um incremento na condutividade total, resta avaliar os efeitos que foram provocados em cada elemento do circuito R//CEP que contribui para a condutividade total, uma vez que como já observado, o carbonato de sódio incentiva o crescimento dos grãos.

Analisando a condutividade do grão (Figura 5.62 e Figura 5.63) pode-se observar que nenhuma amostra contendo carbonato de sódio apresentou condutividade do grão superior à $5,26 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ à 250 °C pertencente a CGD-1400 °C (Tabela 5.11), todas as composições apresentaram valores na mesma ordem de grandeza da referência, independentemente do tamanho médio de grãos observado. O efeito de tamanho médio de grão pode ser relacionado com a condutividade com contorno de grão, de maneira que com o aumento da temperatura de sinterização, o tamanho médio de grãos aumenta devido à maior energia de difusão que pode aumentar a condutividade do contorno de grão pela redução da densidade de contornos de grãos, ou pode fazer com que a essa se reduza devido a segregação de dopantes para a região de contorno

de grão, aumentando a espessura a do contorno de grão, devido ao acúmulo de cargas espaciais negativas que acabam por repelir as vacâncias.

Comparando as condutividades do contorno de grão macroscópica e microscópica observa-se que a CGD25OH-1300 °C (Figura 5.64) apresentou σ_{cg}^{macro} superior a da referência em 1 ordem de grandeza, enquanto que a sua σ_{cg}^{micro} foi semelhante à da referência sendo que ambas foram 2 ordens de grandeza mais condutivas que as demais composições. A amostra CGD40OH-1400 °C (Figura 5.65) apresentou mesmo comportamento que a CGD25OH-1300 °C, também com valor de σ_{cg}^{macro} superior à da CGD em 1 ordem de grandeza, contudo a σ_{cg}^{micro} da CGD40OH-1400 °C foi levemente superior à da CGD, mas com mesma ordem de grandeza.

Para determinarmos qual o efeito do tamanho médio de grão na condutividade do contorno de grão, também temos que analisar o efeito causado na altura da barreira de potencial Schottky e na espessura da camada de carga espacial.

Na Figura 5.66 foram comparados os valores das alturas da barreira de potencial Schottky para a amostra CGD25OH em função da temperatura de sinterização. Nota-se que a CGD25OH-1300 °C apresenta os menores valores de $\Delta\varphi(0)$ em relação as demais temperaturas de sinterização, demonstrando comportamento semelhante ao da referência CGD-1400 °C. indicando que a energia necessária para promover a difusão das vacâncias de oxigênio através da região de contorno de grão. Isto justifica os valores de σ_{cg}^{micro} bastante próximas das duas composições. Além disso, as duas composições apresentam espessuras da camada de carga espacial muito próximas com valores de 0,5 nm para CGD-1400 °C e 0,59 nm para CGD25OH-1300 °C. A concentração de vacâncias no núcleo de contorno de grão é de 5×10^{-5} para ambas as composições como demonstrado na Figura 5.67, apesar de a diferença no tamanho médio dos grãos entre elas ser quase o dobro. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre o aumento do tamanho médio dos grãos, que visivelmente provoca uma expansão na espessura da camada de carga espacial, justificando o aumento a da resistividade do contorno de grão.

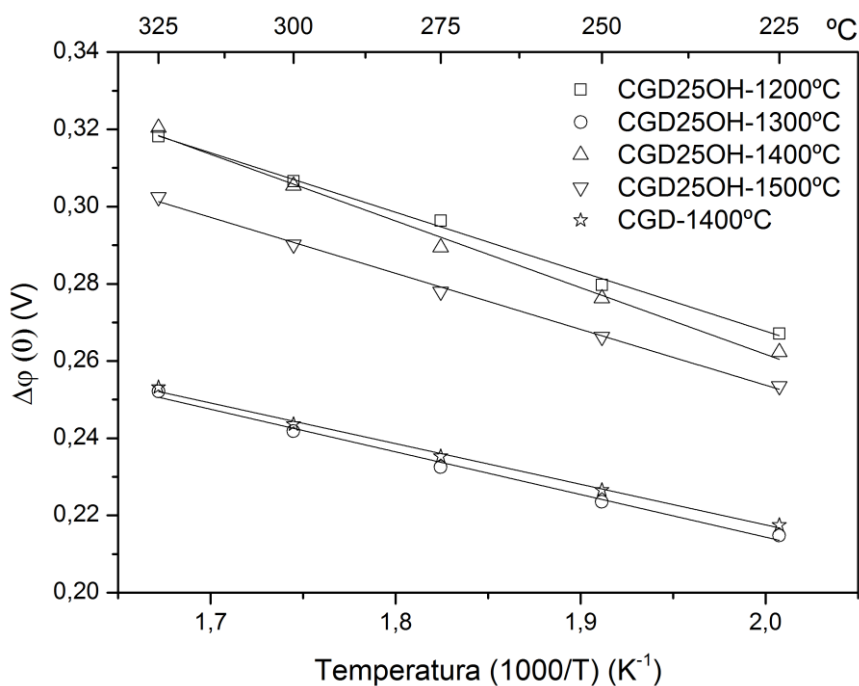


Figura 5.66: Altura da barreira de potencial Schottky para a amostra CGD25OH.

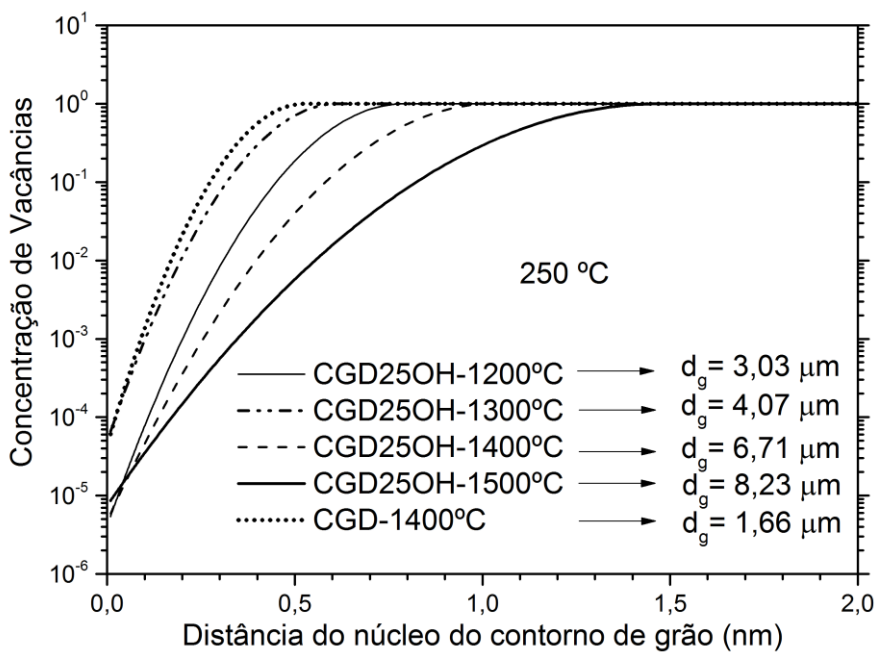


Figura 5.67: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGD25OH.

A amostra CGD25OH-1200 °C apresenta o menor tamanho médio de grão em relação as demais composições de CGD25OH, contudo sua espessura de camada de carga espacial é maior que a da CGD25OH-1400 °C, que possui um tamanho médio de grão maior. Isto se deve ao fato que a CGD25OH-1200 °C apresenta uma elevada altura da barreira de Schottky que eleva a resistividade do contorno de grão. Portanto, as melhores condições estruturais e elétricas devem ser alcançadas para se obter um eletrólito sólido com elevada condutividade, ou seja, baixa porosidade, elevada densificação, com menor valor de $\Delta\varphi(0)$ associado com menores valores de λ^* , elevando a σ_{cg}^{micro} , que conseqüentemente eleva a condutividade total do eletrólito sólido.

Quando a quantidade de carbonato de sódio foi aumentada para 40 % em volume, além do aumento do tamanho médio de grão para as temperaturas de 1400 e 1500 °C, observou-se também uma redução da altura da barreira de potencial de Schottky para a amostra CGD40OH-1400 °C para 0,213 eV frente a 0,226 eV da CGD-1400 °C, como ilustrado na Figura 5.68. O valor correspondente de λ^* para CGD40OH-1400 °C foi de aproximadamente 1,41 nm, contudo, apesar de apresentar um valor de λ^* maior que da CGD-1400 °C ($\lambda^* = 0,5 \text{ nm}$), essa apresenta uma σ_{cg}^{micro} levemente maior, indicando que essa espessura da camada de carga espacial não está influenciando na condutividade total. Isto pode ser explicado pela concentração de vacâncias na região do núcleo do contorno de grão, que é maior para CGD40OH-1400 °C (9×10^{-5}) quando comparada a da referência (5×10^{-5}), indicando uma menor repulsão das vacâncias pela menor segregação de dopantes nesta região. Na Figura 5.69 estão relacionadas as curvas de concentração de vacâncias para a amostra CGD40OH sinterizadas nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

Portanto, após avaliar os efeitos na condutividade elétrica da CGD pela adição de carbonato de sódio, pode-se destacar como as composições mais promissoras à aplicação como eletrólito sólido a CGD25OH-1300 °C e CGD40OH-1400 °C, devido aos maiores valores de condutividade elétrica obtidos, estando estes, muito próximos aos da amostra selecionada como referência, a CGD-1400 °C.

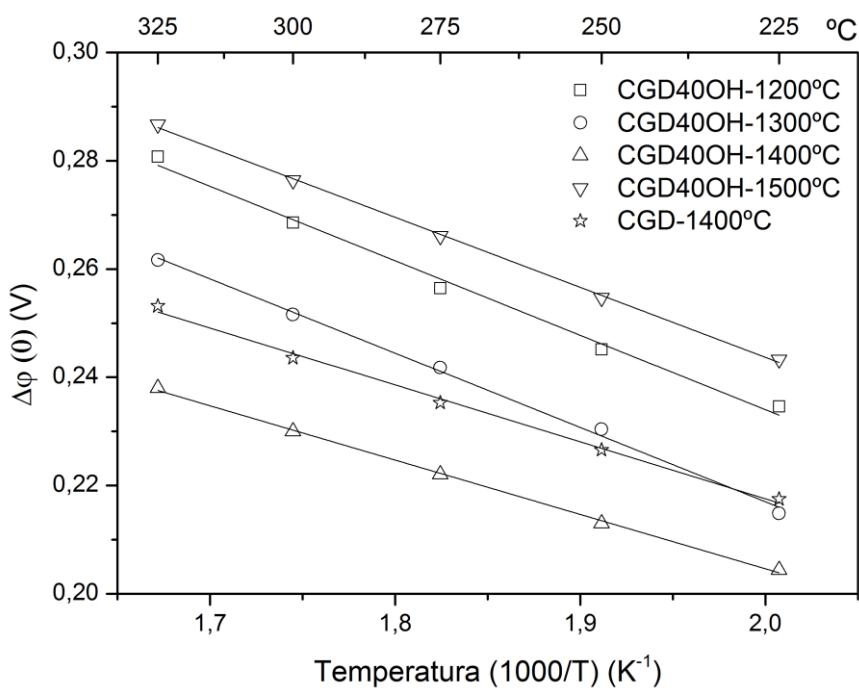


Figura 5.68: Altura da barreira de potencial Schottky para a amostra CGD40OH.

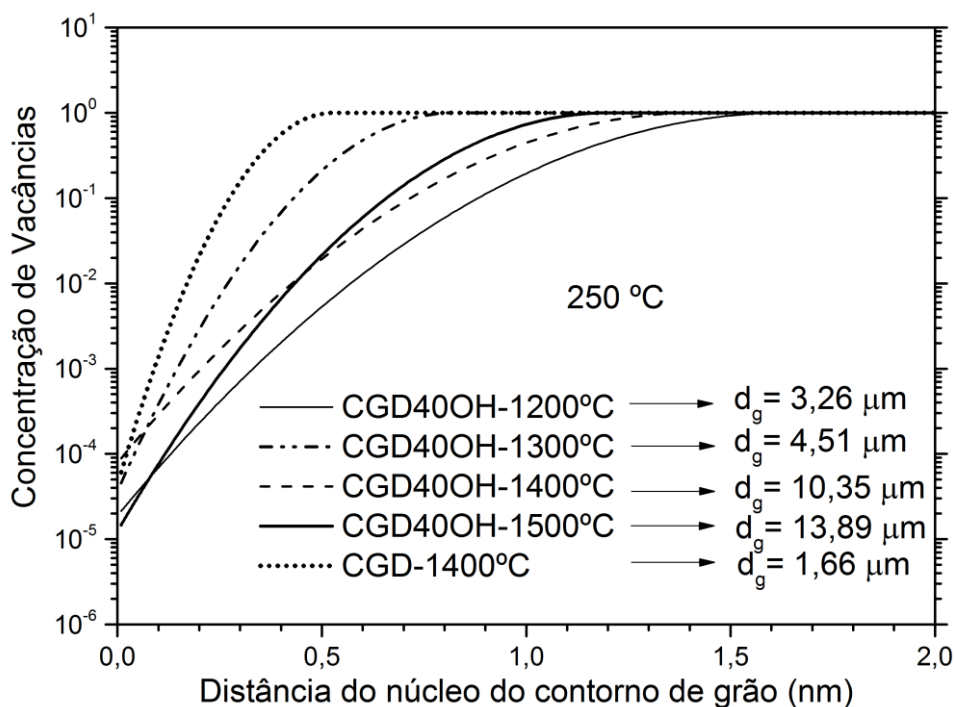


Figura 5.69: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da camada de carga espacial para a amostra CGD40OH.

5.3.3 Efeito do carbonato de sódio, usando água como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.

A partir de agora, serão apresentados os resultados de espectroscopia de impedância para as composições contendo adições de carbonato de sódio, só que agora, processadas utilizando água como meio de homogeneização para a mistura de CGD e carbonato de sódio.

Na Figura 5.70 estão representados os espectros de impedância para a amostra CGD25H₂O e na Figura 5.71 para a amostra CGD40H₂O, obtidos para a temperatura de medida de 250 °C. Em relação aos espectros observados para as composições CGD25OH e CGD40OH, as composições que usaram água como meio de homogeneização demonstraram um comportamento totalmente singular. As composições CGD25H₂O e CGD40H₂O apresentaram uma definição bem clara para o semicírculo correspondente a contribuição do grão na resistividade total, dentro dos intervalos de frequências de medida definidos anteriormente para cada componente que compõem o espectro de impedância da CGD, mantendo a mesma demarcação de limites somente para a contribuição do grão, com frequências entre 10^7 – 10^5 Hz. Contudo, para o contorno de grão o mesmo não foi observado. Uma sobreposição do semicírculo correspondente ao contorno de grão e da contribuição do eletrodo impediram a delimitação do final da contribuição do contorno de grão na curva de EI, impossibilitando a determinação da resistividade total do circuito R//CPE das composições que utilizaram água como meio de homogeneização, independentemente da quantidade de carbonato utilizada.

Inicialmente a primeira impressão ao se analisar os espectros de impedância da CGD25H₂O e da CGD40H₂O foi de que, ao se trocar o meio de homogeneização de álcool para água, de alguma forma, o efeito de contorno de grão houvesse sido eliminado, ao se considerar que todo o resto do espectro impedância a partir de 10^5 Hz correspondia ao efeito de indutância do eletrodo usado durante as medidas. Para se ter certeza dessa afirmação, foram realizadas medidas de condutividade em 4 pontos, com a intenção de aferir a condutividade eletrônica total das amostras, independentemente da

contribuição individual de cada componente do circuito R//CPE, evitando sofrer qualquer tipo de polarização que pudesse ser causada pela variação no campo elétrico pelo uso de corrente alternada.

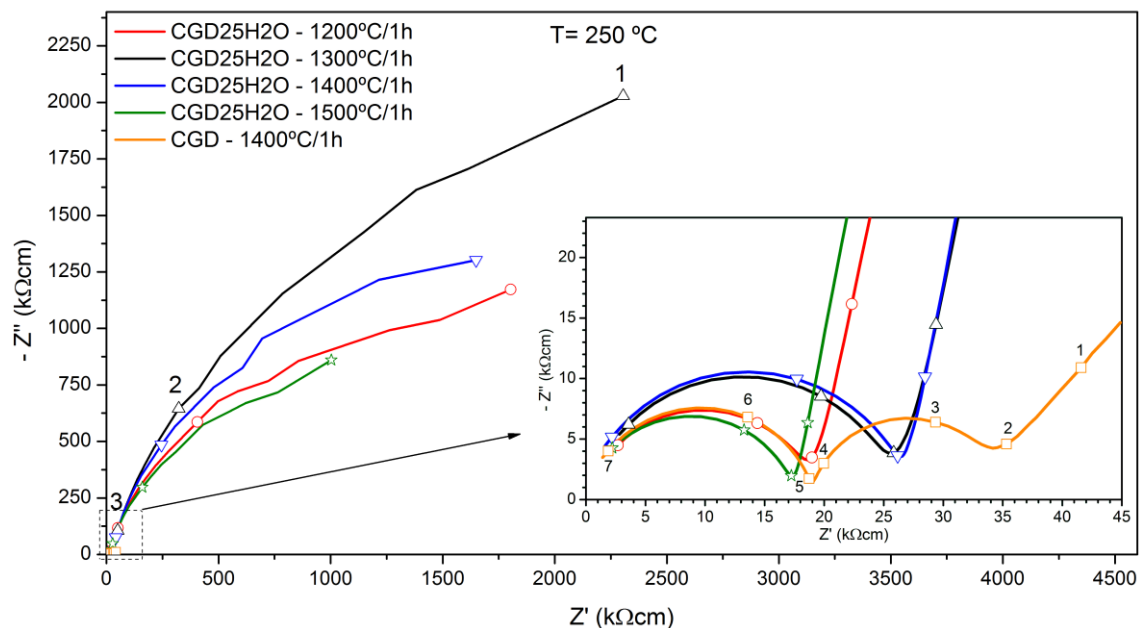


Figura 5.70: Espectros de impedância para a amostra CGD25H2O e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, para as temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.

As medidas de condutividade em 4 pontos foram realizadas selecionando as amostras sinterizadas em 1200 e 1500 °C das composições CGD25H2O e CGD40H2O, comparando-as com a CGD-1400 °C, CGD25OH-1300 °C e CGD40OH-1400 °C, destacadas com as composições mais condutivas até o momento. Esta seleção foi tomada levando-se em conta que, após analisar os espectros de impedâncias das composições processadas com água, todas apresentaram um comportamento semelhante, isto é, com a ausência de uma definição de final do contorno de grão. Nesse sentido, foram selecionadas uma temperatura baixa e outra alta de sinterização, para a realização do ensaio. Na Figura 5.72 estão comparados os valores σ_{4P} em função da temperatura de medida, aferidas durante o resfriamento. Estes revelaram que as composições que utilizaram água no processamento

apresentaram comportamento muito mais resistivo, quando comparadas com a amostra referência e as composições mais condutivas que utilizaram álcool no processamento.

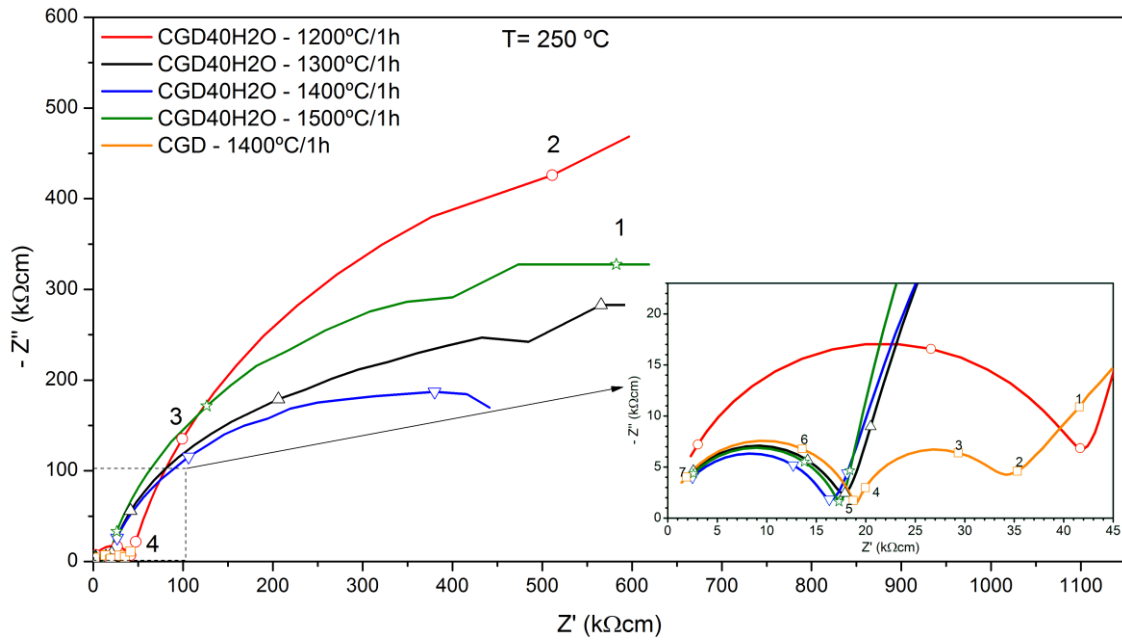


Figura 5.71: Espectros de impedância para a amostra CGD40H2O e da referência CGD-1400 °C na temperatura de 250 °C, para as temperaturas de sinterizadas de 1200 a 1500 °C.

A σ_{4P} obtida para a referência e para as composições processadas com álcool foram muito semelhantes, estando dentro da mesma ordem de grandeza. Em temperaturas de 800 °C a σ_{4P} das composições com álcool foi de 1 ordem de grandeza maior em relação as com água e para temperaturas menores como 425 °C, essa diferença aumenta para 2 ordens grandeza para o caso da CGD25H2O. Além disso, abaixo de 425 °C, foi observada uma mudança na energia de ativação tanto da CGD25H2O como para a CGD40H2O, mantendo as os valores de σ_{4P} praticamente constantes com a redução da temperatura de medida. Este fenômeno só foi observado para a referência e as composições com álcool para temperaturas inferiores a 300°C. A energia de ativação em 4 pontos (E_a^{4P}) para as composições com água foram bem mais elevadas que as demais, alcançando valores de 1,35 eV para

CGD25H2O-1200 °C quando comparada com a CGD-1400°C, com 0,86 eV. Comparando as composições processadas com álcool com maiores condutividades, foi observado uma redução na energia de ativação da CGD25OH-1300°C, mas um aumento para CGD40OH-1400 °C, fornecendo mais um parâmetro que distingue a CGD25OH-1300 °C das demais composições estudadas. Na Tabela 5.12 foram listados valores de condutividade eletrônica por 4 pontos nas temperaturas de 425, 600 e 800 °C, além dos valores de energia de ativação para as composições ensaiadas.

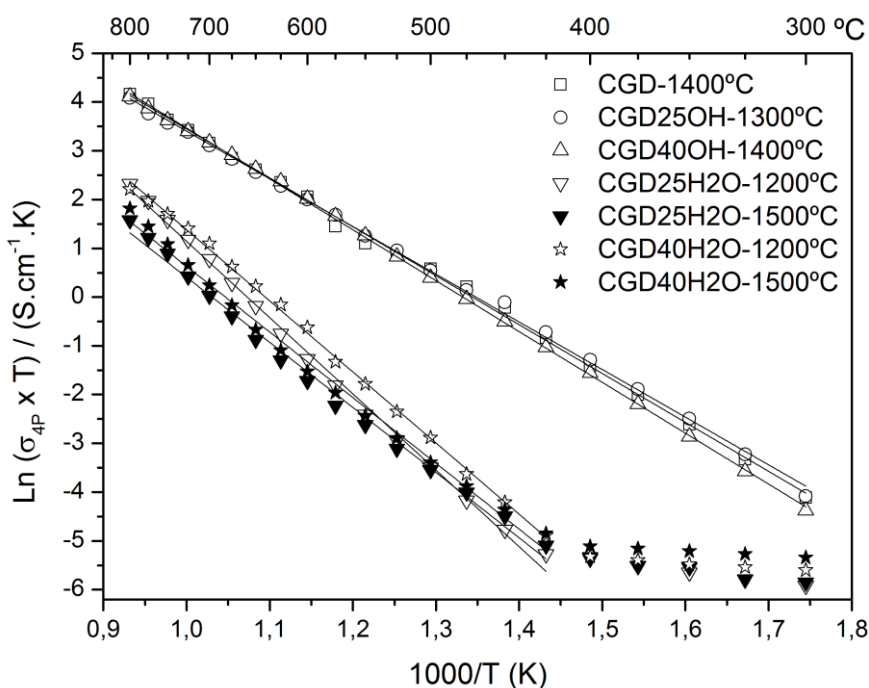


Figura 5.72: Condutividade elétrica obtida por 4 pontos obtidas no resfriamento, comparando a amostra referência com as composições contendo carbonato de sódio, processadas utilizando água e álcool isopropílico.

O fato das composições CGD25H2O e CGD40H2O serem mais resistivas que as demais composições com as quais foram comparadas, indica que está ocorrendo um efeito de polarização durante a aquisição dos dados de impedância, ou seja, os tempos de relaxação do contorno de grão e eletrodo são semelhantes, isto é, apresentam resposta ao campo elétrico aplicado com a mesma velocidade, impossibilitando a separação entre eles. Do contrário, a

situação mostrada na Figura 5.73 seria verdadeira. Na qual são comparadas as composições processadas com água (CGD25H2O-1500 °C e CGD40H2O-1500 °C) com as demais composições processadas com álcool, onde as que utilizaram água apresentaram uma condutividade elétrica maior que a referência e as demais composições mais condutivas. Contudo, ao se comparar as curvas de condutividade do grão nota-se que as estas apresentam valores de condutividade de grão muito semelhantes, com a mesma ordem de grandeza. Além disso, os valores das energias de ativação de grão e total são muito próximos entre as composições, não demonstrando qualquer diferença entre elas, como pode ser notado na Tabela 5.13.

Tabela 5.12: Condutividade elétricas por 4 pontos em três temperaturas distintas e as respectivas energias de ativação para cada amostra ensaiada.

Composição	Condutividade elétrica 4 pontos (S/cm)			Energia de ativação (eV)
	425 °C	600 °C	800 °C	
CGD-1400 °C	6,20E-04	8,95E-03	5,98E-02	0,86
CGD25OH-1300 °C	6,99E-04	8,50E-03	5,55E-02	0,84
CGD40OH-1400 °C	5,14E-04	8,63E-03	5,69E-02	0,90
CGD25H2O-1200 °C	7,34E-06	3,23E-04	9,53E-03	1,35
CGD25H2O-1500 °C	8,77E-06	2,04E-04	4,52E-03	1,15
CGD40H2O-1200 °C	1,08E-05	6,15E-04	8,53E-03	1,26
CGD40H2O-1500 °C	1,13E-05	2,49E-04	5,76E-03	1,16

Tabela 5.13: Relação das energias de ativação de grão e total e valores de condutividade de grão e total para a temperatura de medida de 250 °C para as composições processadas com água e álcool.

Composição	Condutividades (S/cm) - 250 °C		Energia de ativação (eV)	
	Grão	Total	Grão	Total
CGD-1400 °C	5,26E-05	3,04E-05	0,81	0,82
CGD25OH-1300 °C	4,74E-05	3,62E-05	0,79	0,79
CGD40OH-1400 °C	4,39E-05	3,71E-05	0,82	0,80
CGD25H2O-1500 °C	5,73E-05	-	0,82	-
CGD40H2O-1500 °C	5,71E-05	-	0,80	-

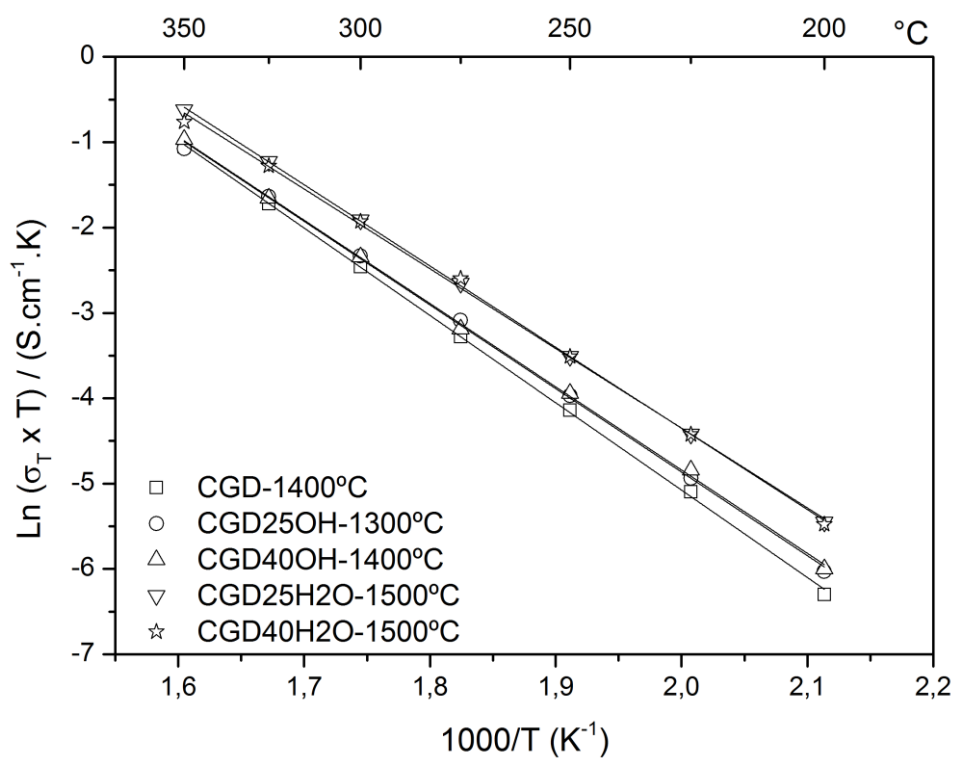


Figura 5.73: Hipótese de condutividade total para as composições processadas com água, sem considerar a resistividade do contorno de grão.

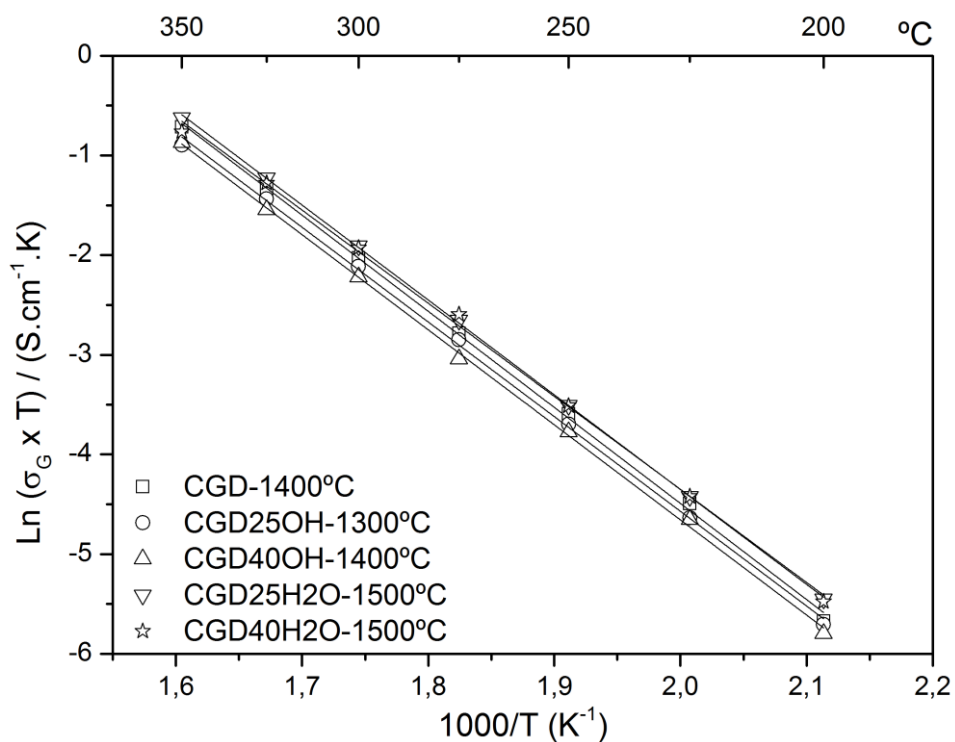


Figura 5.74: Condutividade do grão comparando as composições processadas com água com as processadas com álcool.

As curvas de condutividade elétrica por 4 pontos e as de impedância deveriam apresentar comportamento semelhantes, mas não valores de iguais, devido as diferenças de aquisição e tratamento de dados, para as composições processadas com água. Estas informações combinadas com a semelhança nas energias de ativação corroboram para derrubar a hipótese da ausência da contribuição da resistividade de contorno de grão na condutividade total. Portanto, formas diferentes de separação das contribuições do contorno de grão e do efeito de eletrodo foram estudadas.

O *software ZView* permite traçar diferentes curvas a partir do diagrama de impedância $-Z'' \times Z'$ para um circuito RC. Algumas tentativas foram feitas com a intenção de conseguir separar as contribuições de grão e contorno de grão, por meio de outras grandezas determinadas pela EI, como o módulo (M), admitância (Y), permissividade elétrica (ϵ), e tangente de perda ($\tan \delta$) [47]. Dentre todas essas grandezas, as que mais facilitam a visualização do término de cada região que compõem o circuito R//CPE são as representações $-Z''$ e $\tan \delta$ em função da frequência de medida. Para permitir uma melhor comparação entre os dois meios de homogeneização e as contribuições de interior de grão e contorno de grão, foram selecionadas 3 composições sinterizadas a 1400 °C (CGD, CGD40OH e CGD40H2O) cujos espectros de impedância foram coletados na temperatura de 250 °C. Na Figura 5.75 são mostradas curvas comparando as representações referentes a parte capacitiva das amostras em função da frequência de medida. Ao se tomar a amostra CGD-1400 °C como referência para analisar as demais amostras, pode-se observar a presença de dois pontos de inflexão, cujos pontos de mínimo da curva corresponde aproximadamente às frequências nas quais ocorre a delimitação entre as regiões de interior de grão e contorno de grão. Observa-se que para a CGD40OH-1400 °C há uma delimitação bem definida das fronteiras de cada região, semelhante à da referência. Contudo, ao se observar a amostra CGD40H2O-1400 °C, não há qualquer indicativo da região de contorno. Isto é, nenhuma inflexão da curva é observada em frequências características da região de contorno de grão. Somente a delimitação da região do interior do grão é observada, seguida de curva ascendente referente ao efeito de indutância do eletrodo.

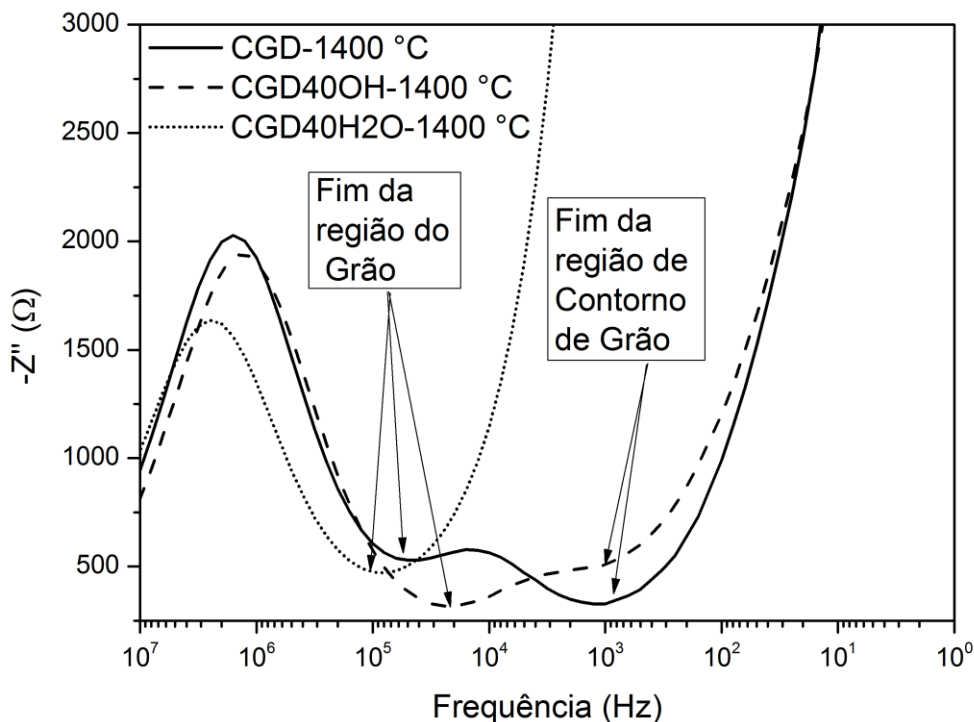


Figura 5.75: Representação da parte capacitiva em função da frequência de medida, cujos pontos de mínimo correspondem a frequência do fim das regiões de interior do grão e contorno de grão, na temperatura de medida de 250 °C.

Outra forma de diferenciar as regiões que compõem o circuito R//CPE está ilustrado na Figura 5.76, que relaciona as curvas de $\tan \delta$ para as composições processadas com água e álcool. O interessante dessa representação gráfica está nos pontos de máximo de cada curva, que corresponde a frequência na qual a contribuição de cada região finda. Com isso em mente, pode-se facilmente visualizar os intervalos de frequência que separam cada contribuição. Da mesma forma que na análise da parte capacitiva, CGD-1400 °C e CGD40OH-1400 °C apresentam pontos de máximo bem definidos, que correspondem às frequências das fronteiras que separam a contribuição do interior de grão e contorno de grão. E mais uma vez não foi possível visualizar uma separação do contorno de grão do eletrodo para a amostra CGD40H2O. Diversas tentativas utilizando outras formas de representação gráfica foram testadas, tomando como base os trabalhos de Abrantes e colaboradores e de Abram e colaboradores [48,115,116], na qual

foram feitas simulações de situações onde ocorre a sobreposição ora do grão – contorno de grão, ora do contorno de grão – eletrodo, utilizando diferentes representações em função da frequência de medida (ω_o) como $-dZ'' \times Z' / \omega_o$ e a sua correspondente derivada $-Z'' \times d(Z' / \omega_o)$. Contudo, as tentativas de derivação dos dados da referência e da CGD40H2O demonstraram resultados semelhantes aos obtidos pelo *software ZView*, sem indicar separação do eletrodo da parte do contorno de grão para a amostra processada com água, dispensando, portanto, o trabalho e o tempo de atenção requeridos para o tratamento dos dados, uma vez que o *software* realiza os cálculos instantaneamente quando se altera os parâmetros dos eixos X e Y, quando se seleciona quais grandezas se deseja representar no plano cartesiano.

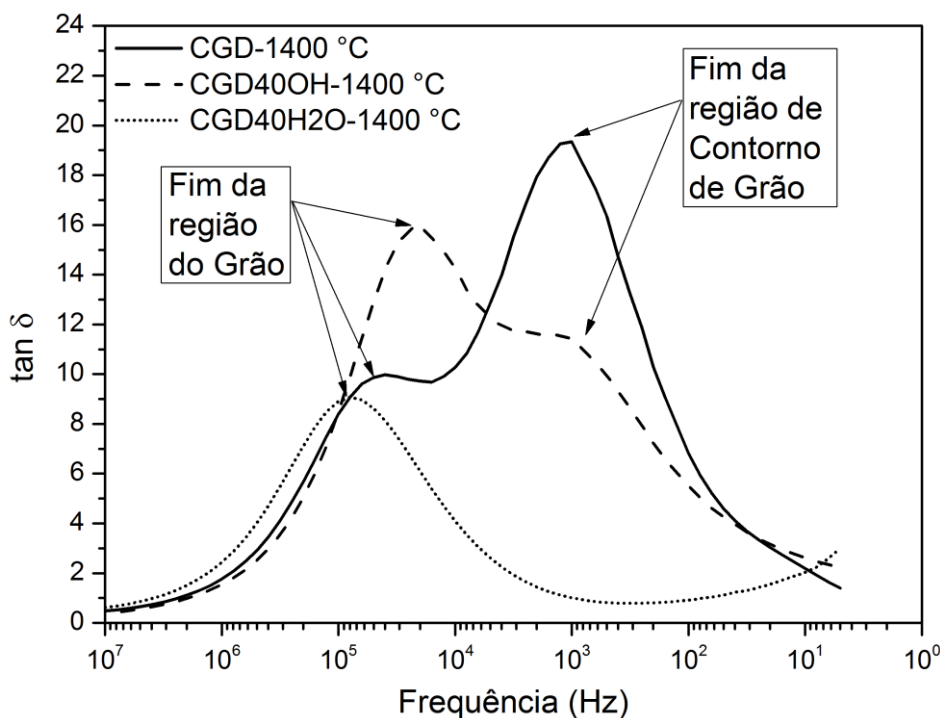


Figura 5.76: Tangente de perda em função da frequência de medida, cujos pontos de máximo correspondem a frequência d fim das regiões de interior do grão e contorno de grão, na temperatura de medida de 250 °C.

O fenômeno de sobreposição das frequências de medida pode estar associado com algum efeito de polarização do eletrodo. Uma maneira de

verificar essa possibilidade consiste em realizar medidas de espectroscopia de impedância sob diferentes tensões, de maneira a proporcionar mudanças no campo elétrico aplicado. Dessa forma, a tensão aplicada controla a taxa de reação eletroquímica na região de interface [47].

Na Figura 5.77 estão comparadas as curvas de espectroscopia de impedância para a amostra CGD40OH-1200 °C com eletrodo de platina na temperatura de medida de 250 °C. Foram aplicadas tensões de 0,3 V, 0,5 V e 1,0 V durante a coleta de dados. O objetivo desse experimento era forçar variações no tempo de relaxação da amostra, para que estivesse ocorrendo qualquer efeito de polarização do eletrodo, este seria afetado pela variação da ω_o . Mas como observado na Figura 5.77, nenhuma mudança foi notada nos espectros, que permaneceram sobrepostos sem qualquer separação entre contorno de grão e eletrodo, até a frequências de 100 Hz. Com a finalidade de sanar qualquer dúvida da eficiência desse procedimento, foi realizado o mesmo procedimento na amostra CGD40OH-1200 °C, com função de verificar se a variação no campo elétrico aplicado provocava também, alterações nas frequências de medida das composições processadas com álcool. Na Figura 5.78 estão comparadas as curvas de EI para a CGD40OH-1200 °C com eletrodo de platina. Verificou-se que ocorreu mudança na frequência de medida para a tensão de 1,0 V. Isto ajuda a descartar o eletrodo utilizado como sendo responsável pela sobreposição de frequências do eletrodo e da região de contorno de grão.

Buscando respostas para o efeito de sobreposição de frequências de medida, foi investigado a microestrutura da região de interface entre amostra e eletrodo. Na Figura 5.79 são comparadas as imagens obtidas por contraste químico da região transversal da amostra fraturada de CGD40H2O-1200 °C. Por meio do mapeamento químico por EDS, foram observadas as presenças de Sódio, Gadolínio, Cério na região do eletrodo de platina. Mas o que mais chamou a atenção foram as presenças também de Silício e Alumínio na região do eletrodo. O Silício já havia sido detectado anteriormente, por MET, na região de contorno de grão e com maior concentração nos pontos triplos para as composições processadas com água, mas o Alumínio não havia sido.

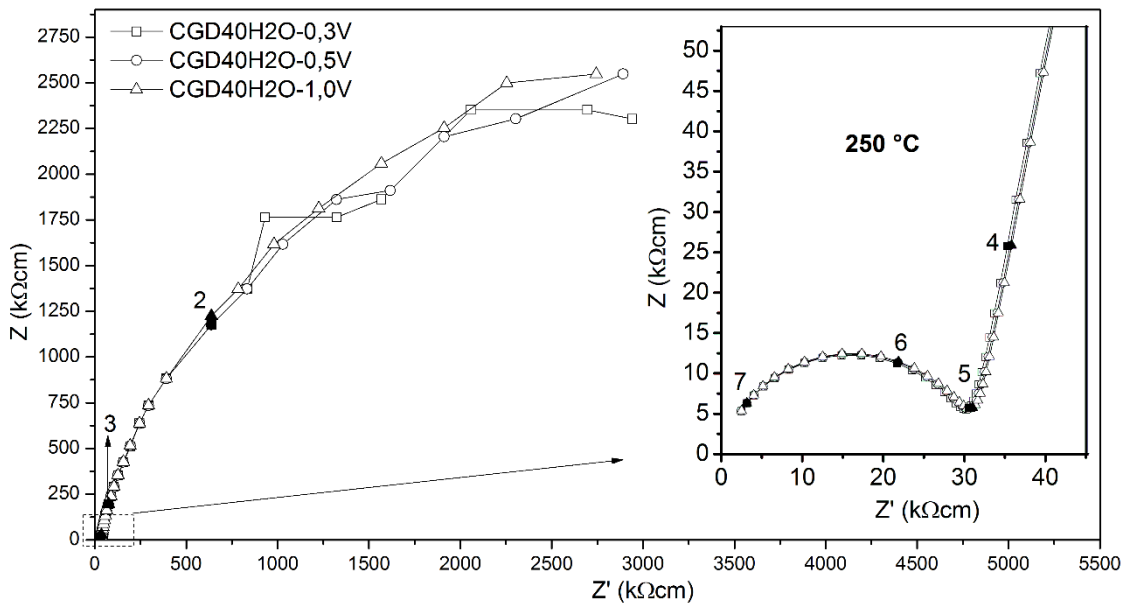


Figura 5.77: Espectros de impedância para CGD40H2O-1200 °C, com eletrodo de platina, variando a tensão do campo elétrico na temperatura de medida de 250 °C.

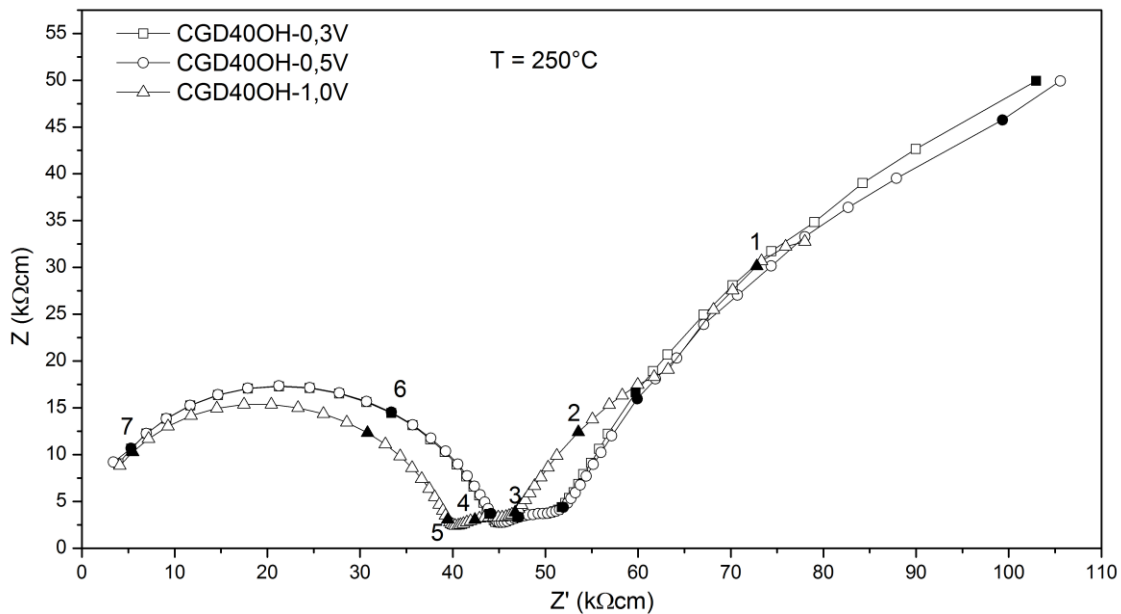


Figura 5.78: Espectros de impedância para CGD40OH-1200 °C, com eletrodo de platina, variando a tensão do campo elétrico na temperatura de medida de 250 °C.

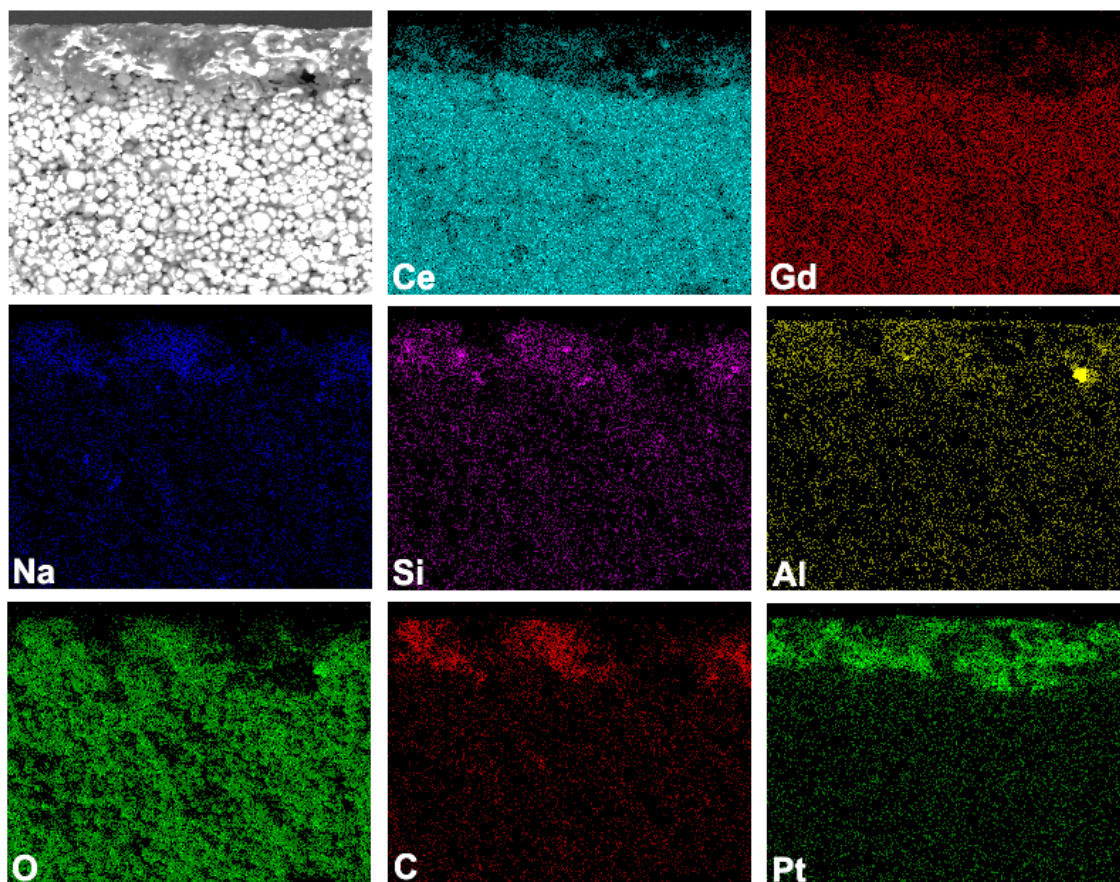


Figura 5.79: Mapeamento químico por EDS da área da seção transversal da amostra fraturada de CGD40H2O-1200 °C, com eletrodo de platina.

A exsudação desses elementos para o eletrodo de platina pode estar causando um efeito bloqueante do eletrodo. E exsudação pode estar afetando a porosidade do eletrodo, necessária para que ocorra a difusão de oxigênio da atmosfera até à superfície do eletrólito, onde este dissocia-se, conforme a reação mostrada equação (5.11).



O Silício pode estar na forma de SiO_2 , formando uma fase vítrea isolante nos contornos de grão. E o Alumínio pode estar atuando de mesma maneira, como pode ser observado na Figura 5.80, que mostra o mapeamento químico para a amostra CGD40H2O-1500 °C. Onde pode-se observar que com o

aumento da temperatura de sinterização, maior a quantidade de Alumínio na região de interface entre o eletrólito e o eletrodo, o que pode justificar a menor condutividade elétrica por 4 pontos das amostras de sinterizadas a 1500 °C. Visualmente a quantidade de Silício parece ser maior também. O Sódio demonstrou tendência em permanecer mais concentrado no interior do grão do que na região do eletrodo, diferente do que foi observado na temperatura de 1200 °C. Uma possível justificativa para essas contaminações com Al e Si nas amostras processadas com água pode estar na própria água, pela incerteza da pureza da mesma, já que a água proveniente da rede pública de saneamento passava por processo de destilação, mas quanto de sais minerais residuais nessa eram desconhecidos.

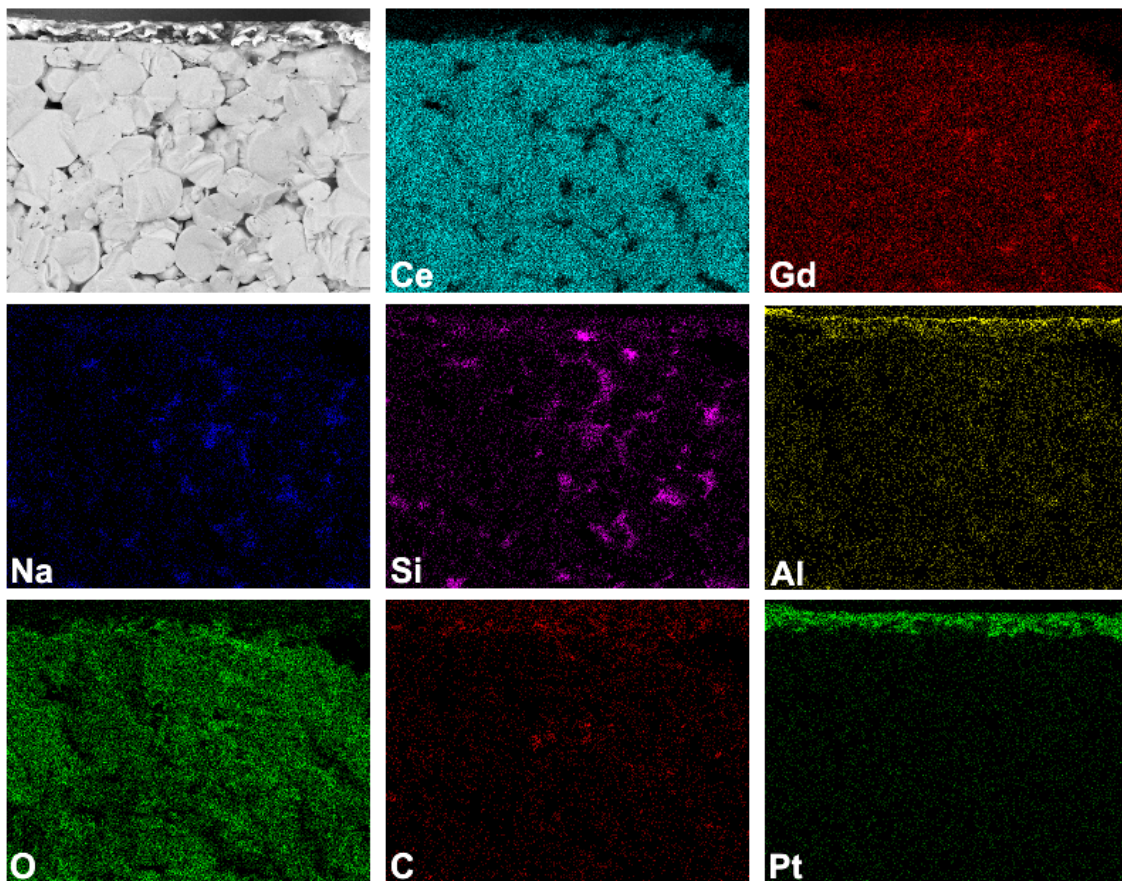


Figura 5.80: Mapeamento químico por EDS da área da seção transversal da amostra fraturada de CGD40H2O-1500 °C, com eletrodo de platina.

Em vista de tudo que foi apresentado até agora sobre os efeitos da água na condutividade elétrica, é possível resumir o seguinte:

- Foi impossível separar a contribuição do contorno de grão do eletrodo.
- A condutividade elétrica por 4 pontos revelou que as amostras processadas com água foram mais resistivas que as processadas com álcool.
- As amostras processadas com água apresentaram condutividade do grão e energias de ativação do grão semelhantes as demais composições, não justificando a maior resistividade observada pela σ_{4P} .
- A variação no campo elétrico pelo uso de diferentes valores de tensão não causou mudanças na frequência de medida do eletrodo.
- A microanálise da região de interface eletrodo/eletrólito mostrou a presença de Al e Si na região do eletrodo para temperaturas de 1200 °C e Al em toda interface do eletrodo/eletrólito para temperatura de 1500 °C.
- A origem da contaminação pode estar na água destilada usada, que deve conter contaminações de sais minerais residuais.

Depois de todas essas considerações sobre o efeito do carbonato de sódio processado com água nas propriedades elétricas da CGD, aliado com tudo que já foi discutido sobre os prejuízos causados à microestrutura da CGD, considera-se descartar o uso do meio aquoso no processamento da CGD com carbonato de sódio para a produção de eletrólito sólido.

5.3.4 Efeito do carbonato de sódio e lítio, usando álcool como meio de homogeneização, na condutividade elétrica da CGD.

A partir de agora serão apresentados os resultados de espectroscopia de impedância para composições de CGD com adição de uma mistura de carbonatos de lítio e de sódio, nas frações volumétricas de 25 e 40 %. Na

Figura 5.81 foram comparadas as curvas de EI para a amostra CGDL25OH e na Figura 5.82, para a amostra CGDL40OH, todas nas temperaturas de medidas de 250 °C, para as temperaturas de sinterização entre 1000 e 1500 °C. Tendo como referência a amostra CGD-1400 °C, como sendo a que se mostrou como melhor candidata para eletrólito sólido.

As medidas de impedância foram realizadas também nas amostras com densificação teórica inferior a 95 %, com objetivo de verificar a condutividade das composições em temperatura inferior a 1200 °C, que como já mencionado anteriormente, mostrou-se como uma temperatura de transição na qual ambas as composições, CGDL25OH e CGDL40OH, deixaram de apresentar uma microestrutura composta por duas fases distintas, como mostrado na Figura 5.29 e na Figura 5.30.

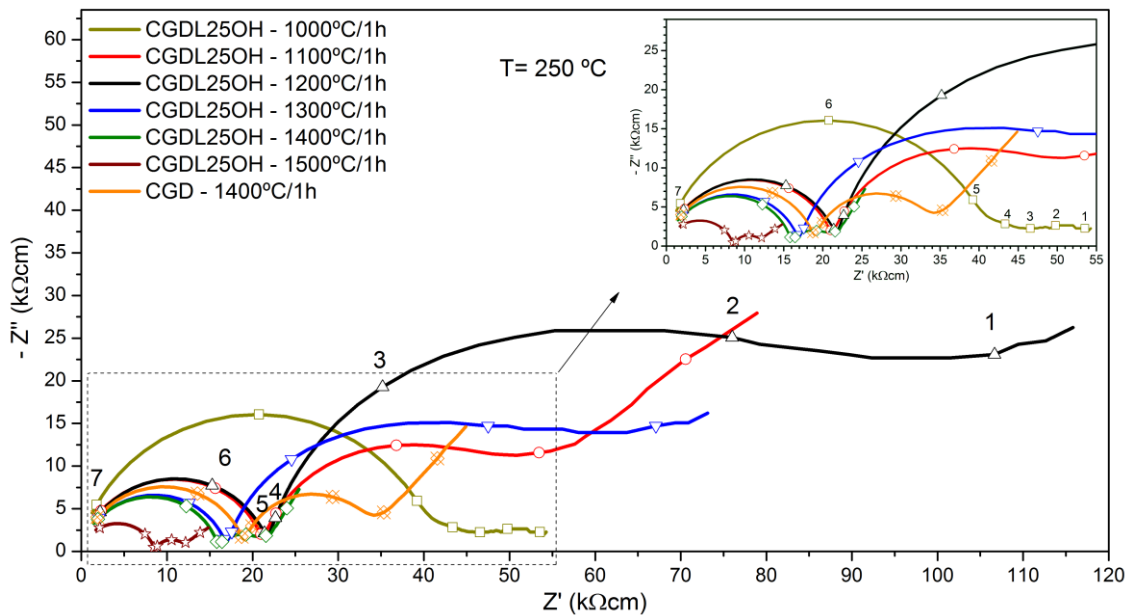


Figura 5.81: Espectros de impedância para a amostra CGDL25OH e da referência, na temperatura de medida de 250 °C.

Comparando o comportamento das curvas de EI para a amostra CGDL25OH nota-se que os semicírculos apresentaram diferenças nas frequências de medida, que permitiram separar as contribuições de cada elemento que compunha o circuito R//CPE. O mesmo foi observado para a amostra CGDL40OH. A única exceção aconteceu para ambas as composições,

para a temperatura de 1000 °C, o que proporcionou grande dificuldade na hora de se realizar as interações para aquisição da resistência e dos parâmetros para o cálculo da capacitância, para cada associação R//CPE. Para a CGDL25OH observou-se uma redução gradativa da resistividade do grão com o aumento da temperatura de sinterização. Contudo, a resistividade do contorno de grão passou a aumentar gradativamente até 1300 °C, quando então passou a reduzir. As temperaturas de sinterização de 1400 e 1500 °C foram as que apresentaram as curvas de EI menos resistivas, inclusive menores que a referência, para a temperatura de medida de 250 °C.

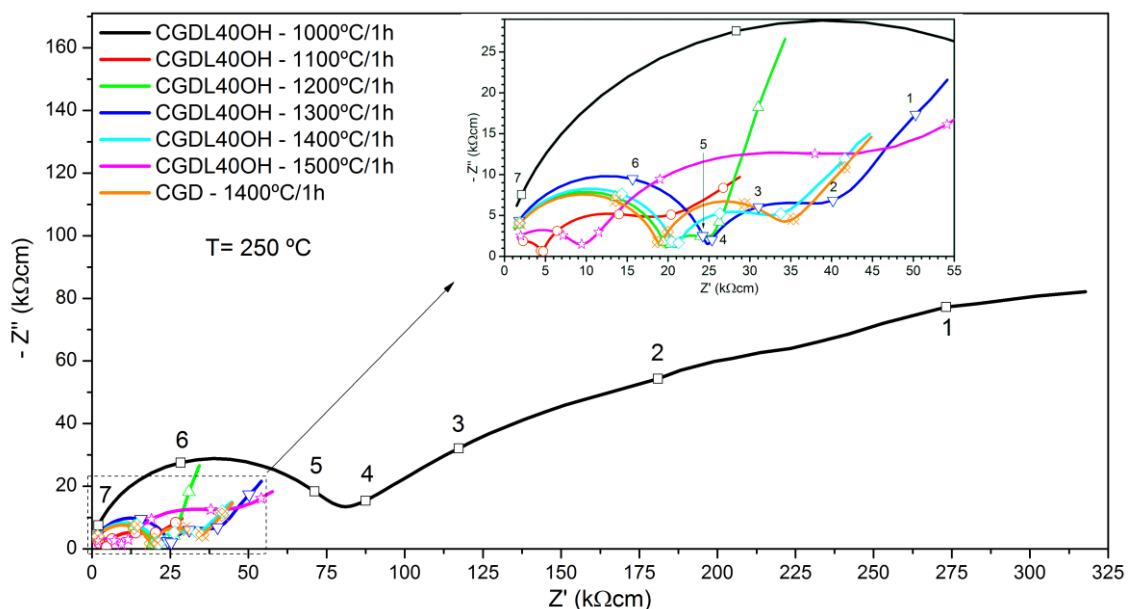


Figura 5.82: Espectros de impedância para a amostra CGDL40OH e da referência, na temperatura de medida de 250 °C.

As curvas de EI da amostra CGDL40OH apresentaram um comportamento não linear como a CGDL25OH, sendo que a resistividade do grão e do contorno de grão ora aumentavam, ora reduziam com a temperatura de sinterização. A CGDL40OH-1000 °C apresentou-se como a mais resistiva das composições e as que apresentaram resistividade mais próxima da referência foram a CGDL40OH-1200 °C e CGDL40OH-1400 °C, na temperatura de medida de 250 °C. Essas primeiras impressões são somente comparações para uma dada temperatura, que é relativamente baixa,

selecionada por apresentar os dois semicírculos com relativa definição. Na Tabela 5.14 foram comparados valores de condutividade total, grão, contorno de grão macroscópico e microscópico para na temperatura de medida de 250 °C, além das respectivas energias de ativação e algumas propriedades físicas calculadas para as composições CGDL25OH e CGDL40OH, em relação a referência CGD-1400 °C adotada.

Para a realizar uma análise do comportamento da condutividade elétrica, foram trabalhadas duas hipóteses: i) considerando a porcentagem de densificação teórica e; ii) considerando a possibilidade de formação do compósito pela presença de duas fases distintas de CGD e fase rica em carbonatos em temperaturas inferiores a 1200 °C.

Tabela 5.14: Valores de condutividade, energia de ativação na temperatura de 250 °C, e algumas propriedades físicas relacionadas, para as composições CGDL25OH e CGDL40OH.

Amostra	Temp. (°C)	Condutividades (S/cm) - 250 °C				Energia de Ativação (eV)				Propriedades Físicas			
		Grão	CG-Macro	Total	CG-Micro	Grão	CG-Macro	Total*	CG-Micro	% DT	% PA	dg (µm)	a (Å)
CGD	1400	5,26E-05	7,20E-05	3,04E-05	4,56E-08	0,81	0,96	0,82	0,89	96	0,0	1,66	5,421
CGDL25OH	1000	2,49E-05	1,69E-04	2,17E-05	2,46E-07	0,84	0,93	0,74/0,85	0,85	58	29,7	-	5,410
	1100	4,80E-05	3,89E-05	2,15E-05	2,34E-08	0,81	0,87	0,82	0,77	67	21,7	-	5,411
	1200	4,63E-05	1,51E-05	1,14E-05	8,27E-09	0,79	0,91	0,86	0,85	77	0,6	1,85	5,409
	1300	5,91E-05	3,58E-05	2,23E-05	1,10E-08	0,78	0,78	0,80	0,84	88	0,7	8,08	5,415
	1400	6,24E-05	2,20E-04	4,86E-05	4,17E-08	0,79	0,89	0,77	0,88	93	1,3	7,52	5,411
1500	1,16E-04	2,80E-04	8,23E-05	3,22E-08	0,75	0,85	0,69	0,85	91	1,1	9,46	5,411	
CGDL40OH	1000	2,04E-05	4,34E-05	1,39E-05	7,42E-05	0,85	1,39	0,74/0,85	1,32	74	4,6	-	5,408
	1100	2,20E-04	8,79E-05	6,27E-05	5,45E-08	0,72	0,75	0,74	0,61	89	2,2	-	5,401
	1200	5,04E-05	2,10E-04	4,06E-05	6,71E-08	0,79	1,03	0,80	0,88	95	0,9	6,16	5,406
	1300	4,03E-05	7,23E-05	2,59E-05	1,97E-08	0,78	0,88	0,83	0,80	95	1,5	7,25	5,403
	1400	4,80E-05	9,24E-05	3,16E-05	2,25E-08	0,79	0,91	0,82	0,80	94	3,6	13,29	5,409
1500	1,06E-04	2,21E-05	1,83E-05	7,78E-09	0,75	0,83	0,79	0,83	94	0,6	14,36	5,406	

* Os dois valores correspondem as de energia de ativação em altas temperaturas e em baixas temperaturas (AT/BT).

Na Figura 5.83 estão relacionadas as curvas de condutividade elétrica total para a amostra CGDL25OH. Nota-se dois comportamentos distintos, onde em temperaturas inferiores à 350 °C as composições CGDL25OH-1400 °C e CGDL25OH-1500 °C apresentam-se como as mais condutivas, inclusive mias que a referência. Mas para temperaturas superiores à 350 °C os valores ficam muito próximos uns dos outros. Para a temperatura de medida de 500 °C foram observados os valores de condutividade total de $9,06 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para CGDL25OH-1400 °C, $8,85 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para CGDL25OH-1500 °C e, para CGD-1400 °C $7,57 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, para valores de densificação teórico de 93, 91 e 96 %, respectivamente. As baixas energias de ativação da CGDL25OH-

1400 °C (0,77 eV) e CGDL25OH-1500 °C (0,69 eV) são responsáveis pelas diferenças nos valores de condutividade elétrica total quando comparadas a da CGD-1400 °C (0,82 eV), para a temperatura de transição de 350 °C. Para estas duas composições, a porcentagem de densificação teórica obtida foi o fator determinante para o leve aumento na condutividade elétrica. Aqui não foi observado o efeito de compósito, já que a segunda fase rica em carbonato misto praticamente desaparece da microestrutura. Fato esse que não ocorre para a amostra CGDL25OH-1000 °C, que ainda apresenta uma grande quantidade de segunda fase na microestrutura. Esta apresentou valor de condutividade elétrica de $1,95 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C, sendo esta a amostra mais condutiva das composições CGDL25OH para temperaturas de medida acima de 350 °C. Contudo, esse valor de condutividade é ainda 10 vezes menor que a referência para carbonatos mistos, com aproximadamente $4,27 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C, para a composição 50:50 (CGD: $(\text{Li}_{0,52}\text{Na}_{0,48})_2\text{CO}_3$) da Figura 3.10 [75]. Nesse caso, essa amostra se enquadra na segunda hipótese proposta, com uma condutividade com comportamento de compósito. Inclusive o comportamento das duas são semelhantes, com um salto de condutividade elétrica no intervalo de temperatura entre 325 – 375 °C.

Para a composição CGDL40OH (Figura 5.84), a amostra que se mostrou mais condutiva foi a sinterizada na temperatura de 1200 °C, com uma densificação teórica de 95 % e condutividade elétrica de $9,26 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C, valor este muito próximo do encontrado para a composição CGDL25OH, mas em temperatura de sinterização 200 °C mais baixa. Com exceção da amostra CGDL40OH-1000 °C, todas as demais apresentaram valores de condutividade elétrica na mesma ordem de grandeza que a CGDL40OH-1200 °C, incluindo a referência CGD-1400 °C, devido aos valores de densificação muito próximos.

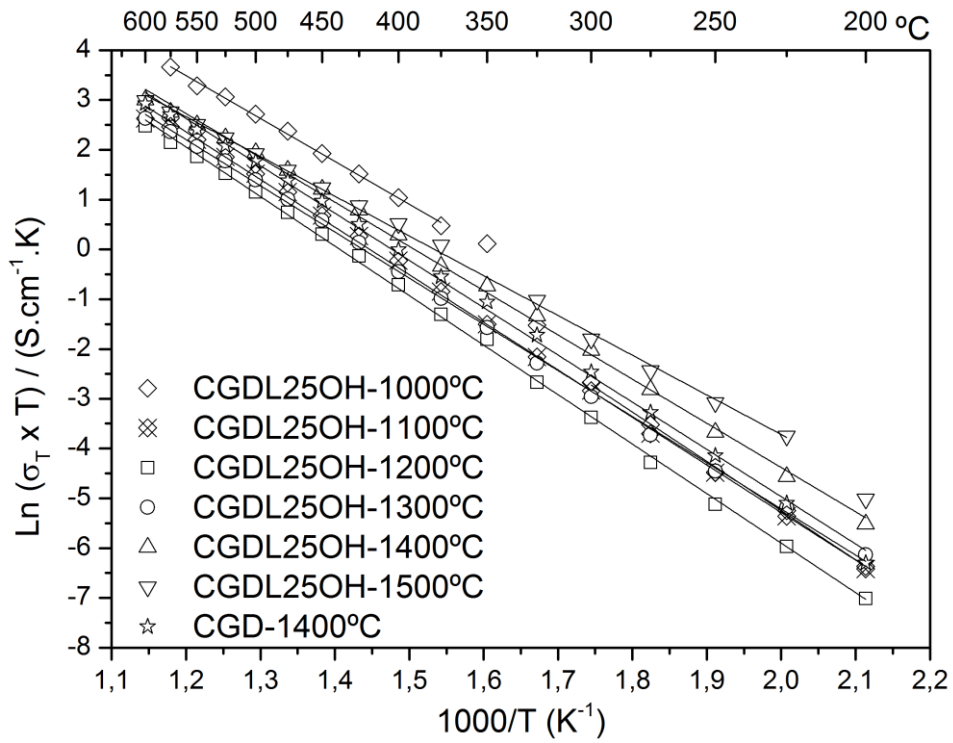


Figura 5.83: Condutividade Total obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

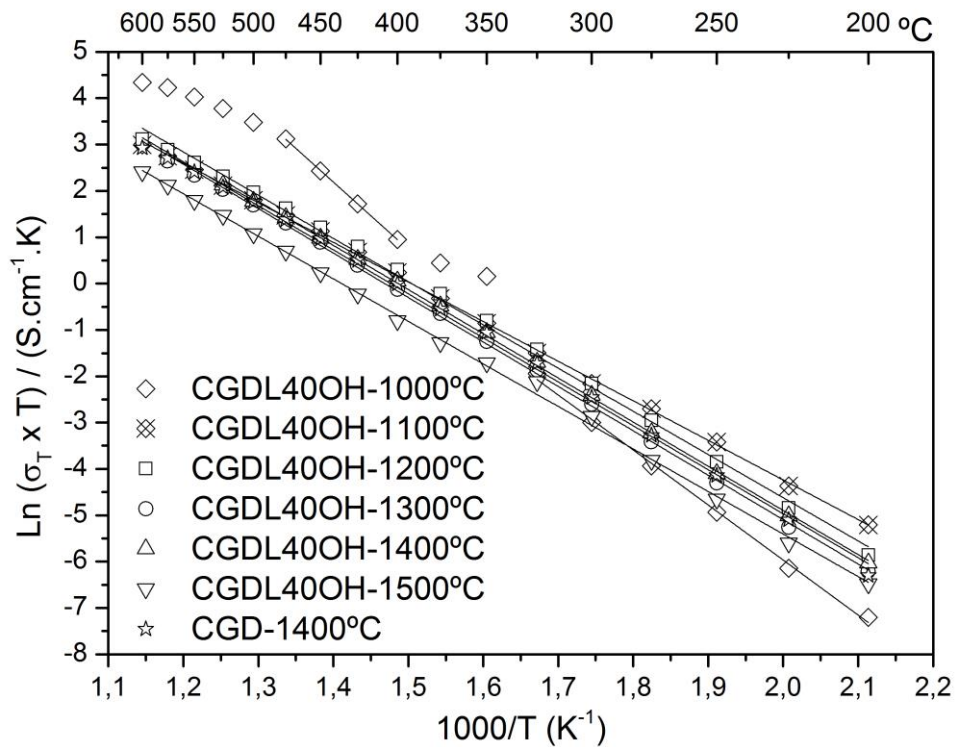


Figura 5.84: Condutividade Total obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

A amostra CGDL40OH-1000 °C se comportou conforme a hipótese na qual há formação de composto, apresentando valor de condutividade elétrica de $4,18 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, sendo esta levemente mais condutiva que a amostra CGDL25OH-1000 °C. A Figura 5.85 exemplifica o comportamento das duas curvas de condutividade elétrica comparando-a com a referência CGD-1400 °C. Na qual se observa a presença de uma faixa de temperatura onde ocorre uma mudança de mecanismo de condução, com a formação de um degrau na curva de condutividade, caracterizada pelo aumento da condutividade elétrica e mudança da energia de ativação.

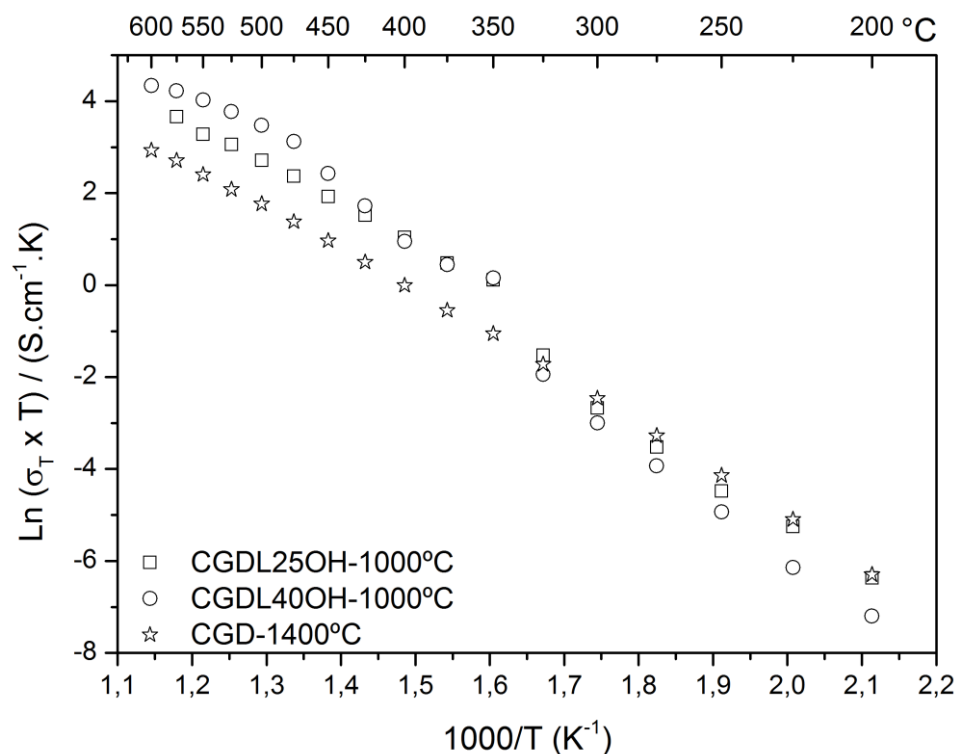


Figura 5.85: Condutividade total para as composições CGDL25OH e CGDL40OH na temperatura de sinterização de 1000 °C.

Prosseguindo com as comparações entre as composições processadas com carbonato misto, na Figura 5.86 foram comparadas as condutividades elétricas do grão para a CGDL25OH onde nota-se que a CGDL25OH-1500 °C foi a que apresentou menor energia de ativação e maior condutividade elétrica do grão possivelmente devido à baixa porosidade apresentada (1,1 %) e maior tamanho de grão ($9,46 \mu\text{m}$). As demais composições apresentaram

comportamento elétrico do grão semelhante ao da referência, com valor de energia de ativação muito próximos, a única exceção foi a CGDL25OH-1000 °C, apresentando a metade da condutividade elétrica do grão e energia de ativação maior (0,84 eV).

A composição CGDL40OH apresentou comportamento elétrico do grão semelhante ao da CGDL25OH, conforme ilustrado na Figura 5.87. A CGDL40OH-1500°C foi a mais condutiva entre as composições mais densas, também com baixa porosidade (0,6 %) e elevado tamanho de grão (14,36 µm). Sua energia de ativação do grão foi reduzida para 0,75 eV, igualando-se a da CGDL25OH-1500 °C, valor menor que a da referência (0,81 eV), indicando uma menor associação de defeitos. O mesmo pode ser associado para a CGDL40OH-1100 °C que apresenta condutividade do grão na mesma ordem da CGDL40OH-1500 °C, mas com uma energia de ativação menor, 0,72 eV.

Para a discussão do comportamento da condutividade de contorno de grão microscópico, a temperatura de sinterização de 1000 °C foi descartada para ambas as composições. Durante o processo de obtenção dos parâmetros o ajuste das curvas de EI, essa temperatura de sinterização apresentou grande dificuldade na quantificação das capacitâncias do contorno de grão, valor este imprescindível para o cálculo da condutividade do contorno de grão macroscópico e microscópico. A cada interação do *software ZView*, valores diferentes e incoerentes eram gerados. Portanto, só os valores de resistência foram considerados, padronizando como limite de interação o ponto correspondente à frequência de 1 kHz para todas as temperaturas de medidas. Dessa forma, as considerações sobre a σ_{cg}^{micro} foram realizadas somente para as amostras cujas capacitâncias apresentaram comportamento regular. Já que na temperatura de 1000 °C, a presença de uma fase rica em carbonatos na afetou a microestrutura da CGD, levando-a a apresentar comportamento elétrico semelhante à dos compósitos CGD-carbonatos sinterizados em temperaturas inferiores a 700 °C, conforme já discutido anteriormente e ilustrado na Figura 3.10 [75]. Todas as tentativas de realizar os ajustes das curvas de EI usando o circuito proposto por o circuito equivalente proposto por Soares e colaboradores [75], ilustrado na Figura 3.9.

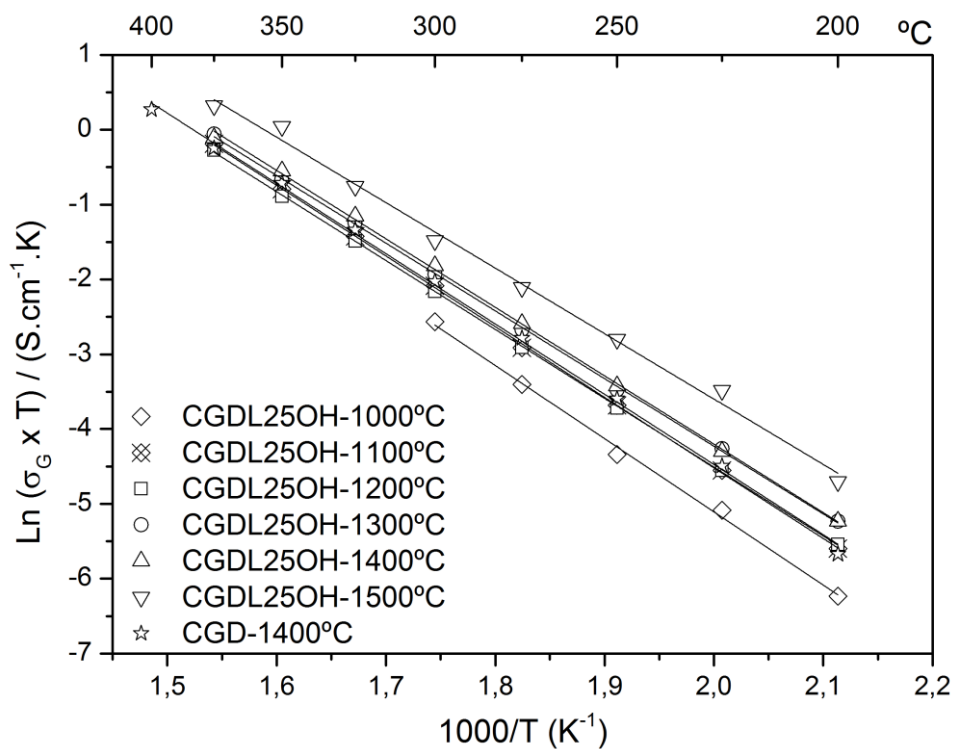


Figura 5.86: Condutividade do grão obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

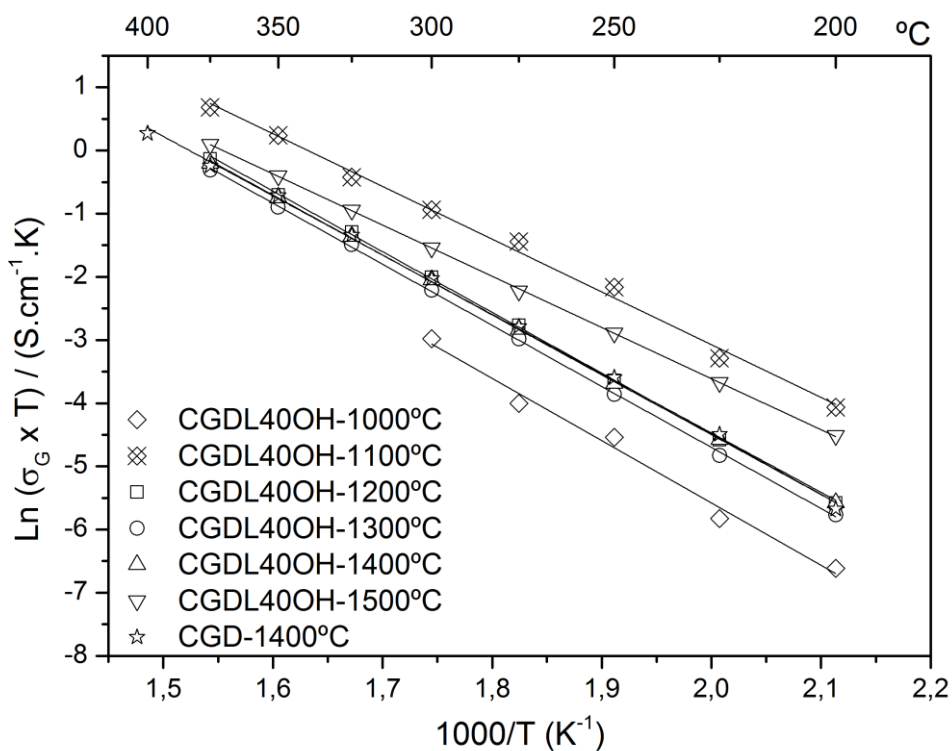


Figura 5.87: Condutividade do grão obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

Comparando os valores de σ_{cg}^{micro} para as composições CGDL25OH, observou-se que nenhuma delas apresentou um ganho de condutividade elétrica, quando comparadas com a referência (Figura 5.88). Sendo o pior desempenho o da CGDL25OH-1200 °C e o melhor o da CGDL25OH-1400 °C. Na Figura 5.89 são comparadas as curvas de σ_{cg}^{micro} para a composição CGDL40OH, onde a CGDL40OH-1200 °C foi a que apresentou melhor resultado, sendo mais condutiva que a referência. As demais composições apresentaram-se mais resistivas.

Para se selecionar as melhores candidatas a eletrólito sólido entre as composições que utilizaram frações de carbonato misto, foram utilizados os mesmos critérios usados na seleção da CGD-1400 °C, isto é, maior condutividade total, associada com a menor porosidade aparente, maior porcentagem de densificação teórica, apresentando menor altura da barreira de potencial Schottky para a menor espessura de camada de carga espacial, que leva a uma maior condutividade elétrica do contorno de grão microscópica. Para isso, resta analisar o comportamento da altura da barreira de potencial Schottky e da concentração de vacâncias no núcleo do contorno de grão para as composições CGDL25OH e CGDL40OH.

Na Figura 5.90 estão comparadas as retas com os valores de $\Delta\varphi(0)$ para a composição CGDL25OH. Nota-se que 25 % em volume de carbonato misto não foi suficiente para proporcionar qualquer mudança na $\Delta\varphi(0)$, visto que nenhuma composição apresentou redução na $\Delta\varphi(0)$, quando comparada com a referência CGD-1400 °C. Quando se compara a concentração de vacâncias no núcleo do contorno de grão (Figura 5.91), nota-se que a CGD-1400 °C continua sendo a que apresenta maior concentração vacâncias, com valor de 5×10^{-5} . A CGDL25OH-1400 °C, entre as demais composições, foi a que apresentou valor mais próximo da referência, com valor de 4×10^{-5} . Isto pode ser justificado pela proximidade dos valores das espessuras de camada de carga espacial, sendo $\lambda^* = 0,7 \text{ nm}$ para a CGDL25OH-1400 °C e para CGD-1400 °C, $\lambda^* = 0,5 \text{ nm}$.

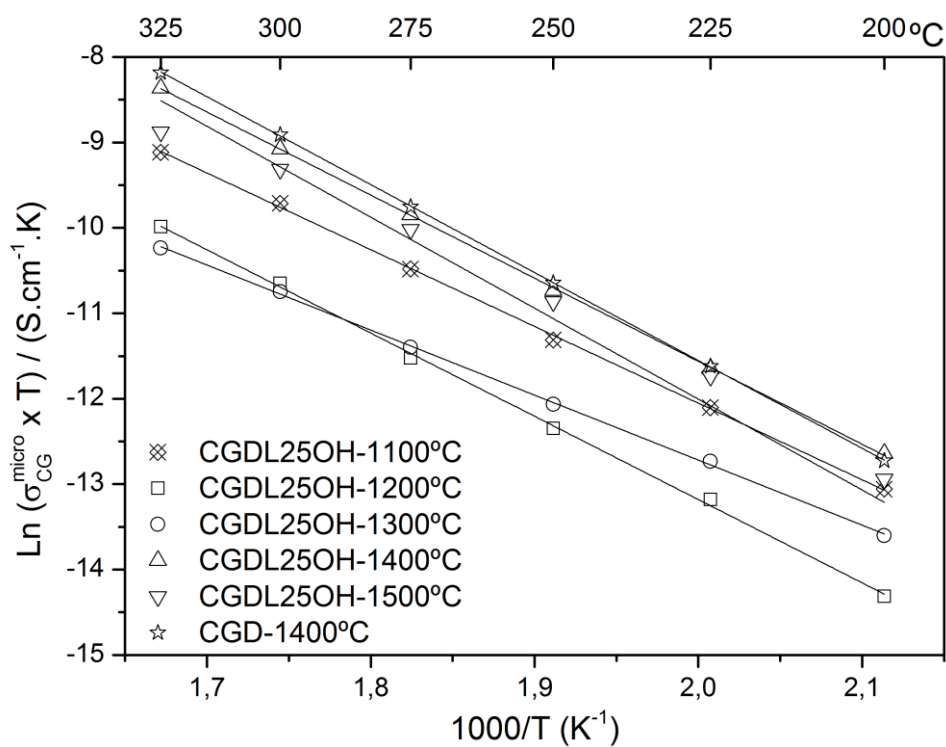


Figura 5.88: Condutividade do contorno de grão microscópica obtida para a amostra CGDL25OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

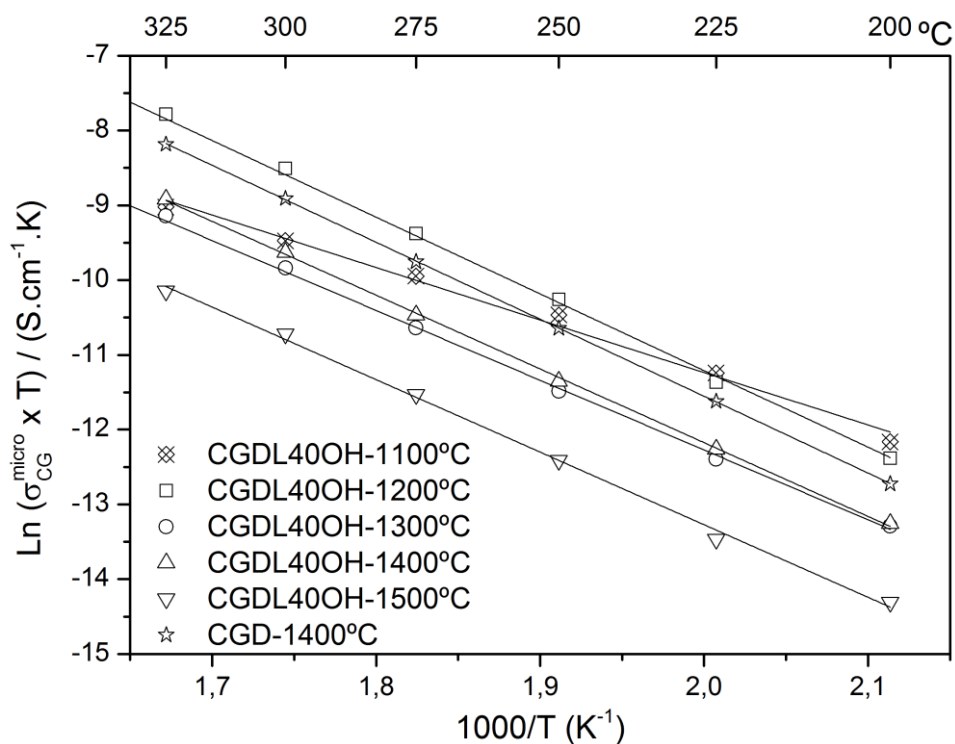


Figura 5.89: Condutividade do contorno de grão microscópica obtida para a amostra CGDL40OH nas temperaturas entre 1000 e 1500 °C.

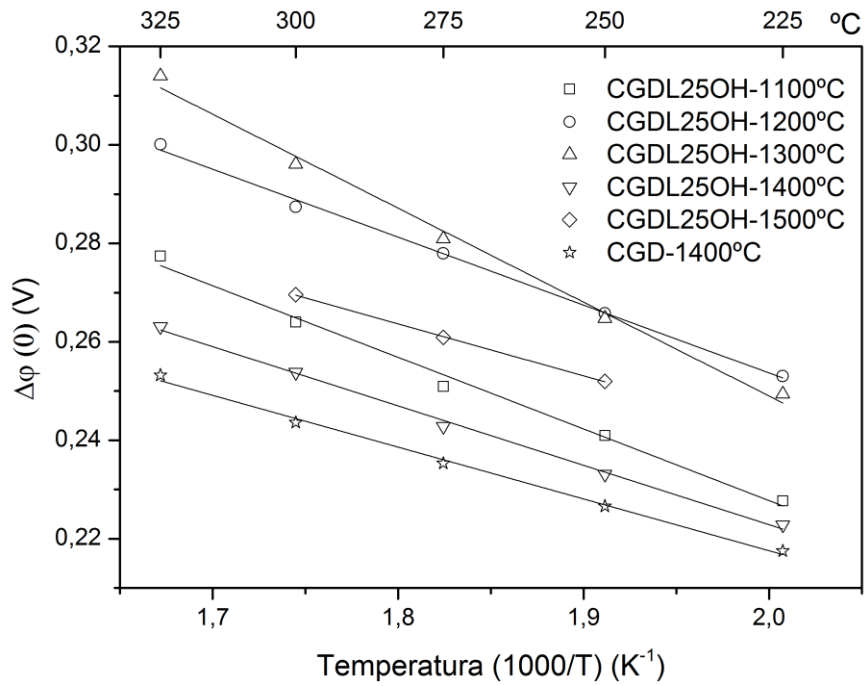


Figura 5.90: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGDL25OH.

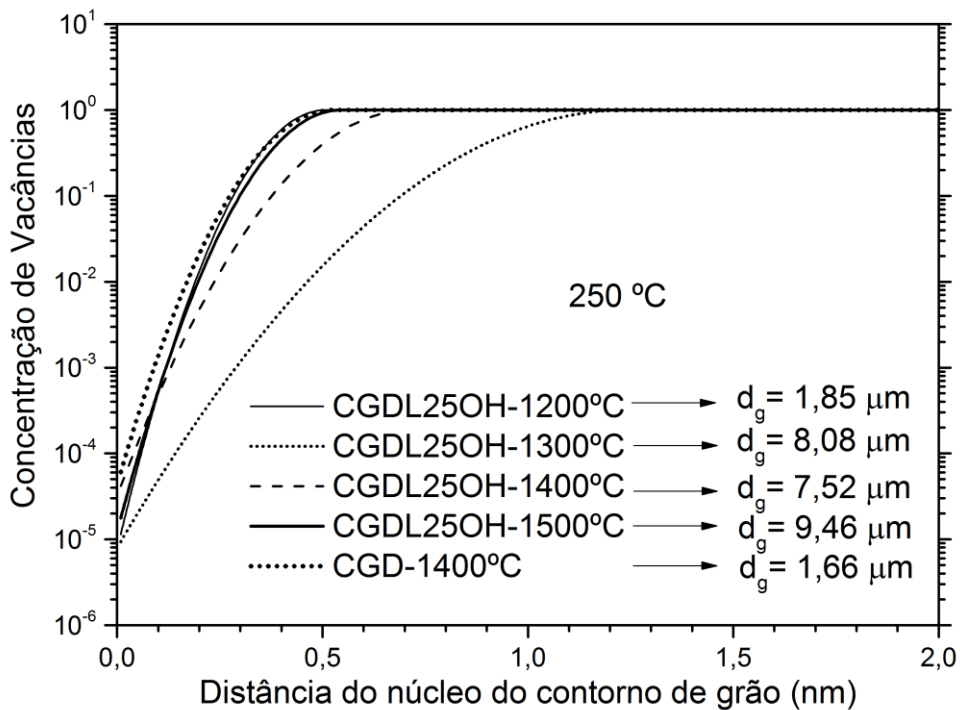


Figura 5.91: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGDL25OH.

Quando a fração volumétrica de carbonato misto foi aumentada para 40 % notou-se um ganho com a redução da $\Delta\varphi(0)$ para a amostra CGDL40OH-1200 °C, com $\Delta\varphi(0) = 0,216 \text{ eV}$ frente a $\Delta\varphi(0) = 0,226 \text{ eV}$ da CGD-1400 °C, na temperatura de 250 °C, conforme ilustrado na Figura 5.92. As demais composições apresentaram maiores valores para a altura da barreira de potencial Schottky. A concentração de vacâncias no núcleo do contorno de grão também sofreu um ganho, dobrando de valor para a CGDL40OH-1200 °C, com 8×10^{-5} , para uma espessura de camada de carga espacial de $\lambda^* = 0,99 \text{ nm}$, como pode ser observado na Figura 5.93. As demais composições apresentaram menores concentrações de vacâncias no núcleo do contorno de grão, mesmo apresentando espessuras de camada de carga espacial menores, mas em contra partida, apresentaram altura da barreira de potencial maiores, isto é, maiores valores de energia para que as vacâncias atravessem o núcleo do contorno de grão, como por exemplo a CGDL40OH-1300 °C que apresenta mesmo valor de λ^* da CGDL40OH-1200, mas menor concentração de vacâncias para um $\Delta\varphi(0)$ de 0,241 eV para a temperatura de 250 °C.

Dentre todas as composições estudadas utilizando frações de carbonato misto em diferentes temperaturas de sinterização, as que mais se destacaram como candidatas para a aplicação como eletrólito sólido, considerando as amostras com maior densificação teórica, foram a CGDL25OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C, por serem as que apresentaram menor espessura de camada de carga espacial para a menor altura da barreira de potencial Schottky, levando a uma maior condutividade elétrica do contorno de grão microscópica, que devido a menor porosidade aparente associada com a maior porcentagem de densificação teórica, apresentaram os melhores valores de condutividade total. Já as composições CGDL25OH e CGDL40OH sinterizadas a 1000 °C foram também selecionadas como candidatas, por apresentarem comportamento elétrico semelhante aos dos compósitos sinterizados em temperaturas inferiores a 700 °C, desenvolvendo condutividade elétrica superior às demais composições, com elevada porcentagem de densificação.

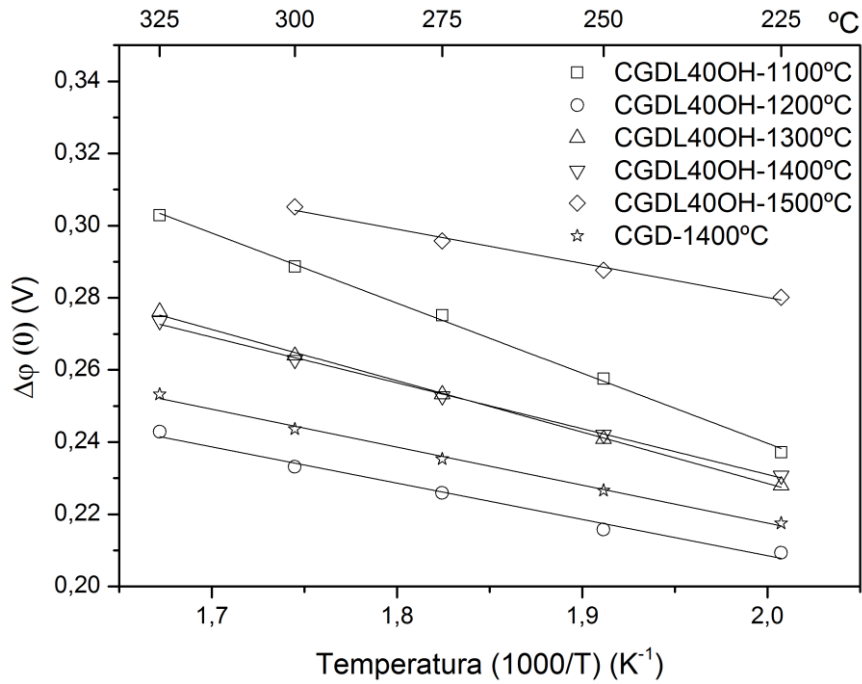


Figura 5.92: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para a amostra CGDL40OH.

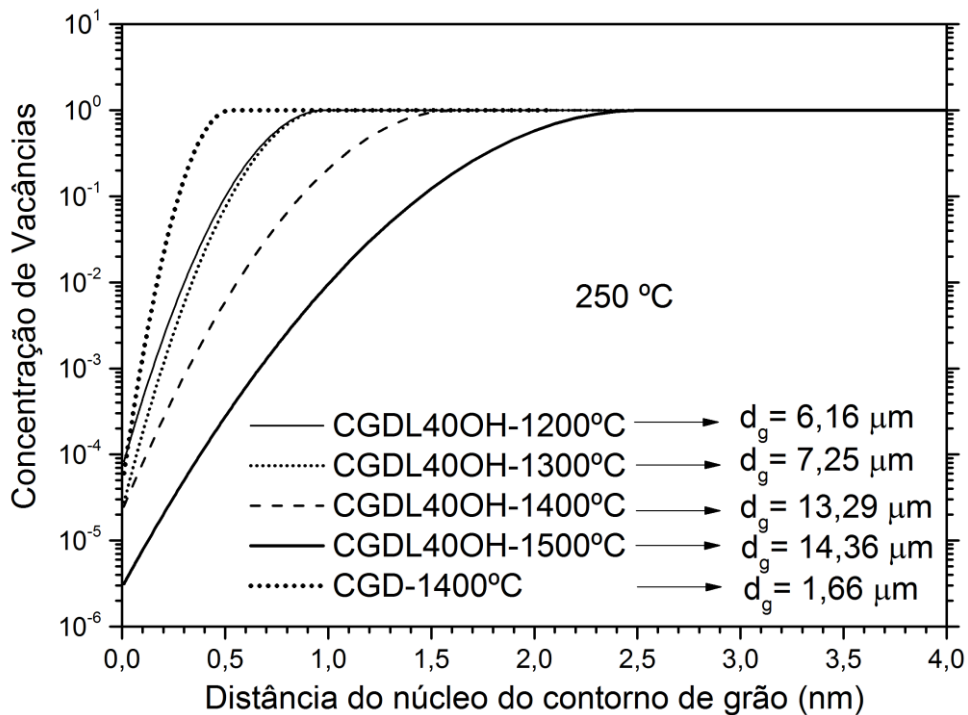


Figura 5.93: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para a amostra CGDL40OH.

5.3.5 Comparação entre as melhores composições contendo adições de carbonatos.

Em função de todos os resultados apresentados até o momento, foram selecionadas pelo menos uma temperatura de sinterização por amostra contendo adição de carbonatos, como candidatas a eletrólito sólido. Entre as composições selecionadas levando-se em conta a maior densificação teórica obtida estão: CGD-1400 °C (referência utilizada nas comparações), CGD25OH-1300 °C, CGD40OH-1400 °C, CGDL25OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C. Somente duas composições apresentaram comportamento elétrico semelhante ao dos compósitos de baixas temperaturas de sinterização: CGDL25OH-1000 °C e CGDL40OH-1000 °C.

Na Figura 5.94 estão relacionadas as condutividades elétricas totais para as melhores composições em temperaturas de medidas entre 200 e 600 °C. Observa-se que as composições com porcentagem de densificação teórica elevada apresentaram σ_T semelhante a da referência CGD-1400 °C, sendo que as composições com adição de carbonato misto desenvolveram condutividades levemente maiores, mas ainda dentro da mesma ordem de grandeza da referência. Já com as composições contendo carbonato misto sinterizadas na temperatura de 1000 °C houve um comportamento bem distinto. Para temperaturas de medida inferiores a 325 °C, essas composições demonstraram um caráter mais resistivo que todas as demais composições, mas acima dessa temperatura, elas demonstram-se mais condutivas que as outras composições. Isto ocorre devido a fusão do carbonato misto, que potencializa a condutividade elétrica pela condução dos íons oxigênio através da fase líquida, existe entre os contornos de grãos.

Comparando a condutividade do grão das melhores amostras, nota-se que a que mais se destacou foi a CGDL25OH-1400 °C com o melhor resultado e os piores resultados ficaram com as composições contendo carbonato misto sinterizados a 1000 °C, conforme ilustrado na Figura 5.95. Contudo, a diferença entre as amostras não chegou a ser expressiva, sendo que todas permaneceram com a mesma ordem de grandeza, isto é, com condutividade do grão média de $5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

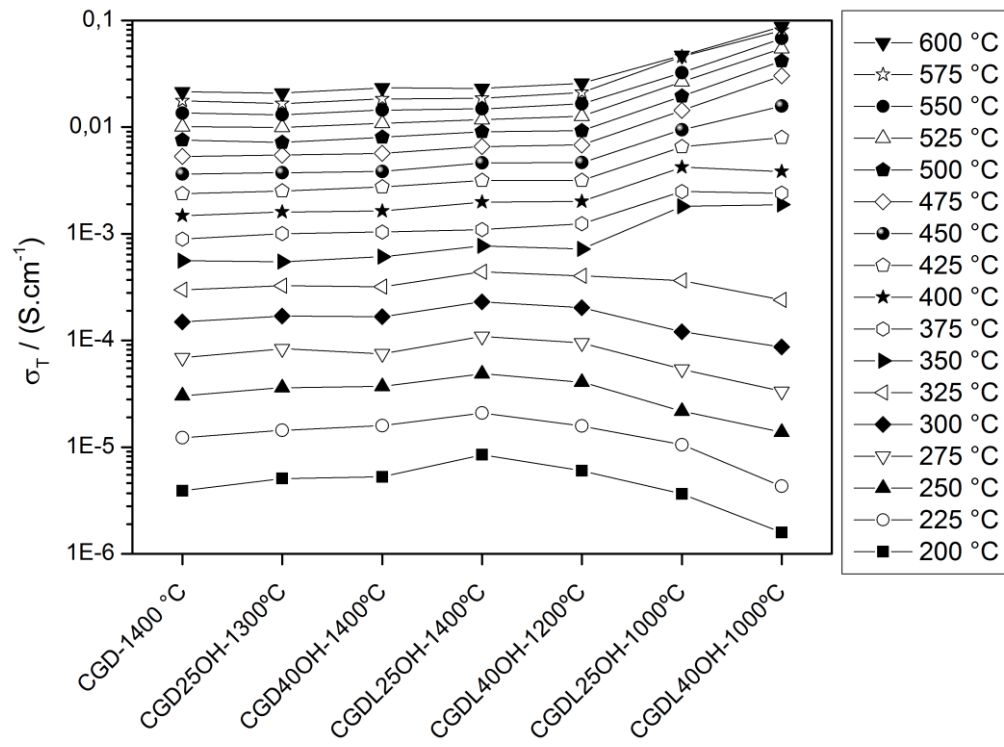


Figura 5.94: Condutividade elétrica total para as melhores composições selecionadas.

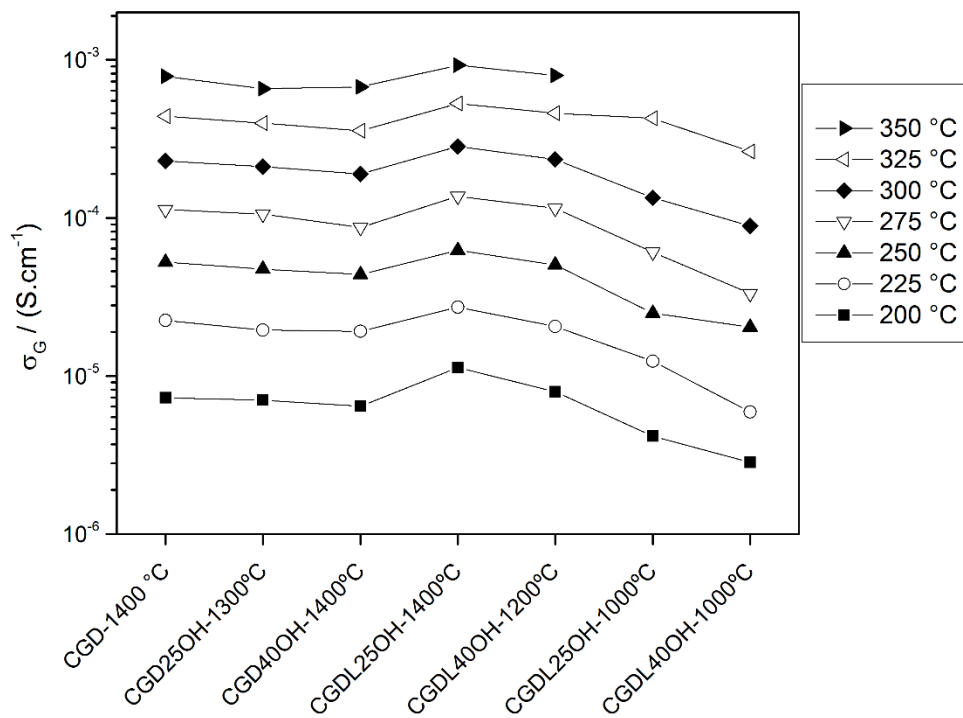


Figura 5.95: Condutividade elétrica do grão para as melhores composições selecionadas.

Os valores de condutividade elétrica do contorno de grão microscópica também foram muito próximos para as melhores amostras selecionadas. Na Figura 5.96 estão comparados os valores de σ_{CG}^{micro} para as temperaturas de medidas entre 200 e 325 °C, temperaturas nas quais, as capacitâncias de grão e contorno de grão ainda permanecem bem definidas.

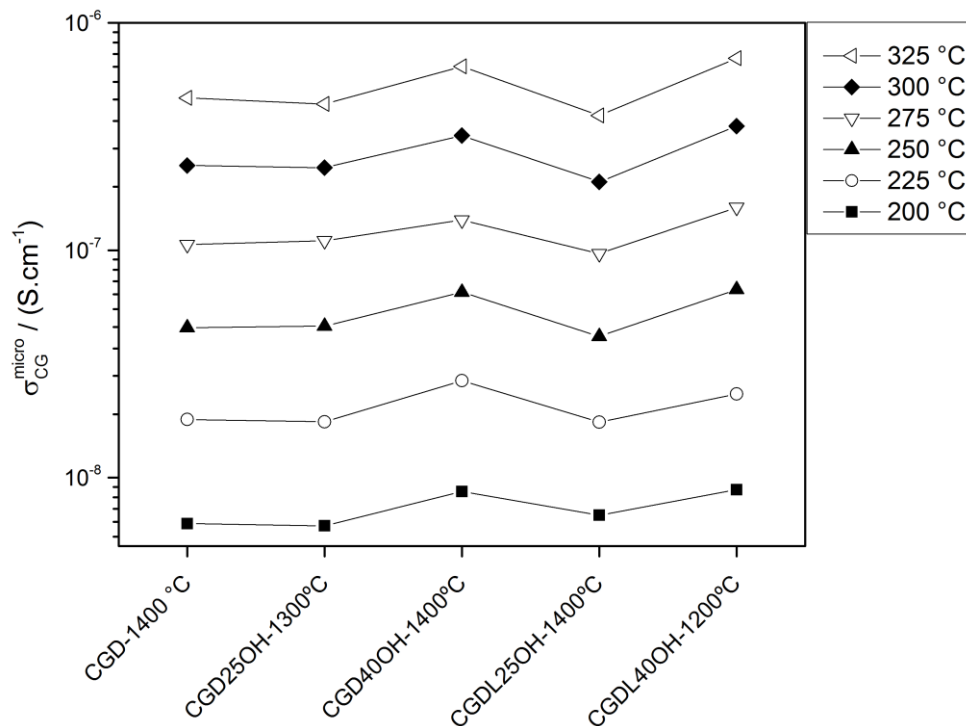


Figura 5.96: Condutividade elétrica do contorno de grão microscópico para as melhores composições selecionadas.

Portanto, somente o comportamento das condutividades elétricas total, de grão e de contorno de grão microscópica não é o suficiente para eleger a melhor amostra dentre as melhores amostras selecionadas. Como recurso já utilizado nas seleções de composições realizadas anteriormente, cabe agora avaliar os efeitos das composições selecionadas na altura da barreira de potencial Schottky, na espessura da camada de carga espacial e na concentração de vacâncias no núcleo do contorno de grão.

Ao se avaliar a altura da barreira de potencial de Schottky, verificou-se que somente a amostra CGDL25OH-1400 °C apresentou $\Delta\varphi(0)$ maior que a da referência. As amostras CGD40OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C foram as

que apresentaram menores valores de energia necessária para que as vacâncias atravessassem o núcleo do contorno de grão, com valores de 0,213 eV e 0,216 eV, respectivamente, a 250 °C. A Figura 5.97 ilustra a comparação entre os valores de $\Delta\varphi(0)$ para as melhores composições selecionadas.

A concentração de vacância de oxigênio no núcleo do contorno de grão foi muito semelhante para as composições, permanecendo na ordem de 10^{-5} vacâncias no núcleo do contorno de grão. Mas as amostras CGD40OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C foram as que apresentaram as maiores concentrações, com valores de 9×10^{-5} e 8×10^{-5} vacâncias, respectivamente. A diferença entre estas duas composições se deu no valor da espessura da camada de carga espacial, onde a CGD40OH-1400 °C apresentou um valor de $\lambda^* = 1,41 \text{ nm}$, enquanto a CGDL40OH-1200 °C o valor de $\lambda^* = 0,99 \text{ nm}$. A Figura 5.98 relaciona as curvas de concentração de vacâncias de oxigênio para as amostras selecionadas.

Como critério adotado para seleção das melhores candidatas a eletrólito sólido foi a amostra que apresentasse os maiores valores de σ_T , σ_{cg}^{micro} , densificação teórica, e concentração de vacâncias no núcleo para os menores valores de porosidade aparente, $\Delta\varphi(0)$ e λ^* . As duas composições CGD40OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C empatam em praticamente todos os quesitos, se diferenciando apenas na porcentagem de densificação teórica obtida e espessura da camada de carga espacial. Como a densificação mínima para um eletrólito sólido deve ser de 95 % para impedir a misturas dos gases oxidantes e redutores [11], e a CGDL40OH-1200 °C apresentou a densificação mínima exigida, e como esta foi sinterizada numa temperatura menor, passa então a ser a eleita como a melhor dentre as melhores composições trabalhadas. Entre as composições CGDL25OH-1000 °C e CGDL40OH-1000 °C que apresentaram comportamento elétrico de compósito, fica eleita a amostra CGDL40OH-1000 °C devido à maior condutividade elétrica total demonstrada. Na Tabela 5.15 foram relacionados os valores de cada critério avaliado na seleção da melhor dentre as melhores composições estudadas.

Tabela 5.15: Critérios avaliados para seleção da melhor amostra contendo adição de carbonatos, na temperatura de medida de 250 °C.

Composição	σ_T (S/cm)	σ_G (S/cm)	σ_{micro} (S/cm)	PA (%)	DT (%)	d_g (μm)	λ^* (nm)	$\Delta\phi(0)$ (V)	[V δ]
CGD-1400 °C	3,04E-05	5,26E-05	4,56E-08	0	96	1,66	0,53	0,227	5E-05
CGD25OH-1300 °C	3,62E-05	4,74E-05	4,64E-08	0,6	97	4,06	0,61	0,223	5E-05
CGD40OH-1400 °C	3,71E-05	4,39E-05	6,54E-08	0,8	98	10,34	1,41	0,213	9E-05
CGDL25OH-1400 °C	4,86E-05	6,24E-05	4,17E-08	1,3	93	7,52	0,71	0,233	4E-05
CGDL40OH-1200 °C	4,06E-05	5,04E-05	6,71E-08	0,9	95	6,16	0,99	0,216	8E-05

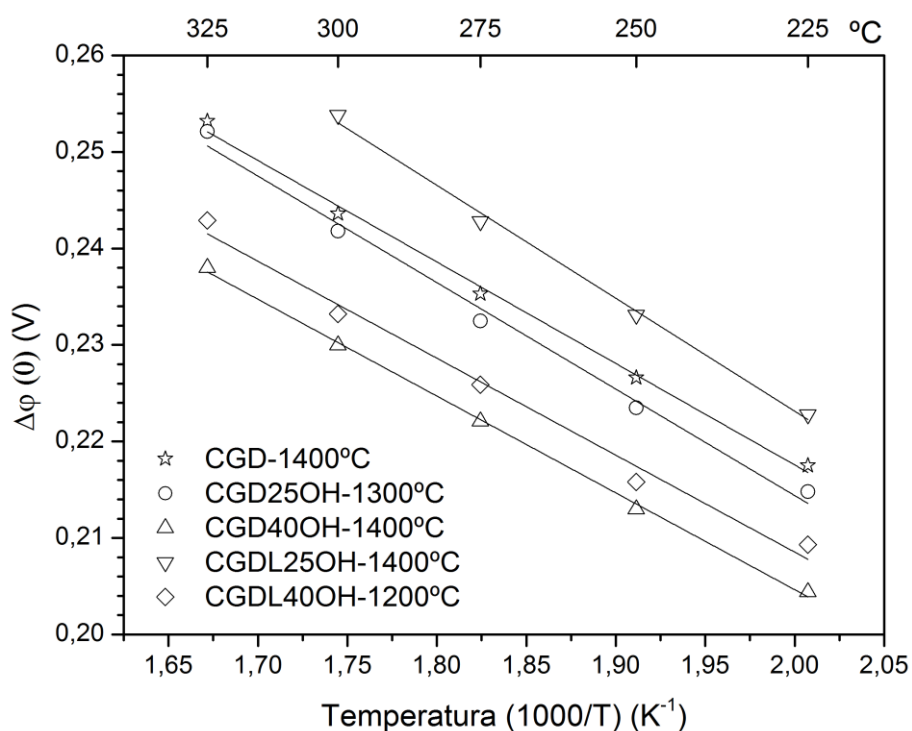


Figura 5.97: Altura da barreira de potencial Schottky em função da temperatura para sinterização para as melhores composições selecionadas.

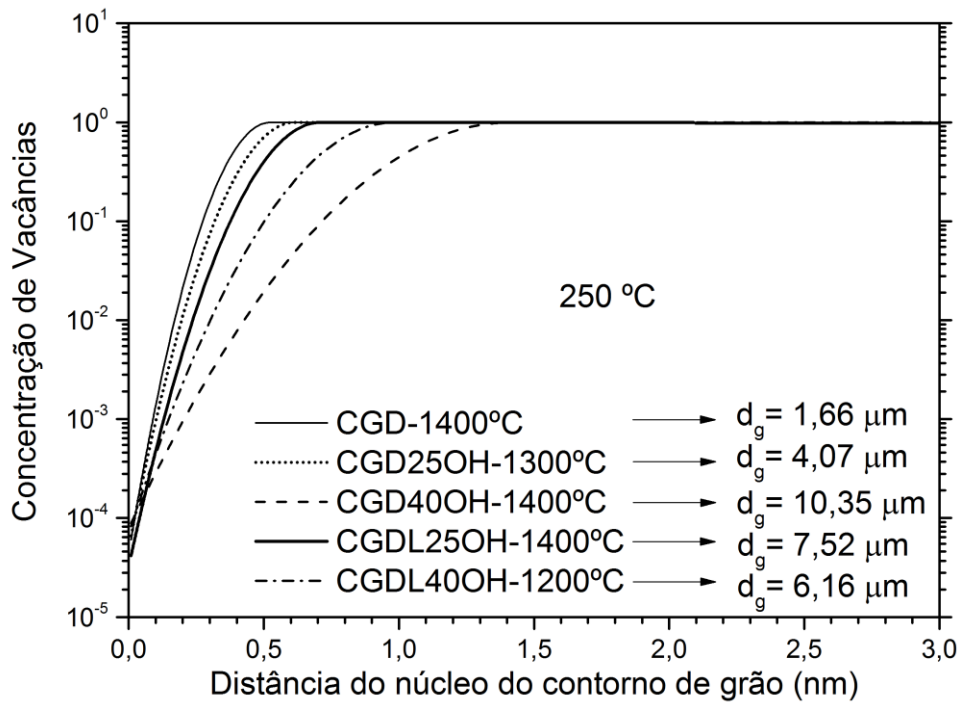


Figura 5.98: Variação da concentração de vacâncias de oxigênio em função da distância do núcleo do contorno de grão para as melhores composições selecionadas.

6 CONCLUSÕES

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

- A preparação de composições de CGD com adições de carbonato misto por meio do processo de mistura de óxidos foi eficiente na obtenção de compósitos CGD-CM, sinterizados em temperaturas de 600 °C/1 h. Estes compósitos apresentaram uma temperatura de transição entre 325 – 475 °C, na qual há um incremento na condutividade elétrica, sendo que abaixo dessa temperatura, os compósitos apresentam comportamento elétrico semelhante ao da CGD e acima dela, comportamento elétrico semelhante do carbonato misto fundido.
- O valor da área superficial da CGD, assim como a quantidade da fração volumétrica de CM ou a quantidade de carbonato de lítio misturado com carbonato de sódio, não exerceu influência nos valores de condutividade elétrica em temperaturas maiores que 500 °C, nas amostras sinterizadas a 600 °C. Os efeitos foram somente notados na microestrutura gerada, com diferenças na forma e quantidade de fase carbonato formada.
- Quando carbonato de sódio e carbonato misto foram adicionados a CGD e sinterizados em temperaturas acima de 900 °C, foi observado um crescimento excessivo dos grãos e a definição de uma temperatura de sinterização crítica para cada composição, na qual abaixo dela, houve a coexistência da fase CGD e da fase carbonato, e acima dela, a fase carbonato remanescente permaneceu confinada nos pontos triplos.
- A adição de carbonato de sódio e carbonato misto na CGD, favoreceu a densificação durante a sinterização em temperatura superior a 900 °C, sendo a melhor condição a adição de 40 % em volume de carbonato misto, que possibilitou obter CGD com 95 % de densificação teórica na temperatura de sinterização de 1200 °C.

- A água destilada demonstrou uma completa incompatibilidade como meio de homogeneização do carbonato de sódio com a CGD, proporcionando microestruturas com elevada porosidade aberta, crescimento de grãos excessivos e além de provocar um efeito de polarização devastador no do contorno de grão, causando grandes prejuízos as propriedades elétricas da CGD, pela formação de compostos contendo silício na região de contorno de grão.
- Foi reproduzido o efeito de compósito na temperatura de sinterização 1000 °C para as duas frações de carbonato misto estudadas, com comportamento elétrico muito semelhante ao obtido para as amostras sinterizadas em baixas temperaturas.
- Foram selecionadas 5 amostras como as que apresentaram as melhores respostas elétricas dentro dos critérios estabelecidos para um eletrólito sólido denso. Incluído a referência CGD-1400 °C, foram selecionadas as amostras CGD25OH-1300 °C, CGD40OH-1400 °C, CGDL25OH-1400 °C e CGDL40OH-1200 °C. Sendo a CGDL40OH-1200 °C eleita a melhor amostra candidata a eletrólito sólido.

Como conclusão geral tem-se que os carbonatos aqui utilizados foram eficazes em termos de processamento e de preservação das propriedades elétricas da céria dopada com gadolínio. Os resultados aqui obtidos indicam que a densificação da CGD pode ser manipulada por meio da adição de carbonatos sem causar prejuízo à sua condutividade elétrica. 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:

- Realizar a medida de condutividade em diferentes pressões parciais de oxigênio, para verificar o efeito da adição de carbonatos na redução da céria em temperaturas elevadas.
- Mais ensaios de medidas elétricas em amostras contendo carbonato de sódio sinterizadas em temperaturas inferiores a 900 °C, para verificar se o efeito de compósito se repete somente ao se utilizar o carbonato de sódio.
- Testar composições com maiores frações volumétricas de carbonato misto.
- Trabalhar com outras combinações de carbonatos, como carbonato de potássio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVIER, J. G. J., JANSSENS-MAENHOUT, G., MUNTEAN, M., and PETERS, J. A. H. W. Trends in global CO₂ emissions: 2013 Report [Online]. Disponível em: http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/pbl-2013-trends-in-global-co2-emissions-2013-report-1148.pdf. Acessado em: 14/07/2014
- [2] CHU, S. and MAJUMDAR, A. "Opportunities and challenges for a sustainable energy future" *Nature*, vol. 488, pp. 294-303, 2012.
- [3] BALZANI, V. and ARMAROLI, N., *Energy for a Sustainable World*: Wiley, 2010.
- [4] ANDÚJAR, J. M. and SEGURA, F. "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [5] MEKHILEF, S., SAIDUR, R., and SAFARI, A. "Comparative study of different fuel cell technologies" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 981-989, 2012.
- [6] KIRUBAKARAN, A., JAIN, S., and NEMA, R. K. "A review on fuel cell technologies and power electronic interface" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2430-2440, 2009.
- [7] KHARTON, V. V. and MARQUES, F. M. B. "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.
- [8] ORMEROD, R. M. "Solid oxide fuel cells" *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [9] AMADO, R. S., MALTA, L. F. B., GARRIDO, F. M. S., and MEDEIROS, M. E. "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações" *Química Nova*, vol. 30, pp. 189-197, 2007.
- [10] APARICIO, M., JITIANU, A., and KLEIN, L. C. "Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy," ed: Springer, 2012, pp. 7-36.
- [11] JACOBSON, A. J. "Materials for Solid Oxide Fuel Cells" *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2010.
- [12] FLORIO, D. Z. D., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., and MUCCILLO, R. "Materiais cerâmicos para células a combustível" *Cerâmica*, vol. 50, pp. 275-290, 2004.

- [13] EG&G TECHNICAL SERVICES, I. Fuel Cell Handbook [Online]. Disponível em:
<http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>. Acessado em: 15/07/2014
- [14] SONG, C. "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century" *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 17-49, 2002.
- [15] MOGENSEN, M., LYBYE, D., BONANOS, N., HENDRIKSEN, P. V., and POULSEN, F. W. "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides" *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 279-286, 2004.
- [16] FIGUEIREDO, F. M. L. and MARQUES, F. M. B. "Electrolytes for solid oxide fuel cells" *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, vol. 2, pp. 52-72, 2013.
- [17] WRIGHT, J. and VIRKAR, A. V. "Conductivity of porous Sm₂O₃-doped CeO₂ as a function of temperature and oxygen partial pressure" *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6118-6124, 2011.
- [18] MOGENSEN, M., SAMMES, N. M., and TOMPSETT, G. A. "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria" *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [19] KULKARNI, A., GIDDEY, S., and BADWAL, S. P. S. "Electrochemical performance of ceria-gadolinia electrolyte based direct carbon fuel cells" *Solid State Ionics*, vol. 194, pp. 46-52, 2011.
- [20] ZHU, B., LI, S., and MELLANDER, B. E. "Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600°C) solid oxide fuel cells" *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 302-305, 2008.
- [21] KHARTON, V. V., FIGUEIREDO, F. M., NAVARRO, L., NAUMOVICH, E. N., KOVALEVSKY, A. V., YAREMCHENKO, A. A., VISKUP, A. P., CARNEIRO, A., MARQUES, F. M. B., and FRADE, J. R. "Ceria-based materials for solid oxide fuel cells" *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 1105-1117, 2001.
- [22] CHEN, C., TRAN, T., OLIVARES, R., WRIGHT, S., and SUN, S. "Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ Based Salts" *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 136, pp. 031017-031023, 2014.
- [23] WANG, X., MA, Y., LI, S., KASHYOUT, A.-H., ZHU, B., and MUHAMMED, M. "Ceria-based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 2754-2758, 2011.

- [24] WANG, X., MA, Y., LI, S., ZHU, B., and MUHAMMED, M. "SDC/Na₂CO₃ nanocomposite: New freeze drying based synthesis and application as electrolyte in low-temperature solid oxide fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.
- [25] ZHA, S., CHENG, J., FU, Q., and MENG, G. "Ceramic fuel cells based on ceria-carbonate salt composite electrolyte" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 594-597, 2003.
- [26] ZHANG, X., CHAN, S. H., LI, G., HO, H. K., LI, J., and FENG, Z. "A review of integration strategies for solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 685-702, 2010.
- [27] ZHU, B., LIU, X., SUN, M., JI, S., and SUN, J. "Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells" *Solid State Sciences*, vol. 5, pp. 1127-1134, 2003.
- [28] ZHU, B., LIU, X., ZHOU, P., YANG, X., ZHU, Z., and ZHU, W. "Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells" *Electrochemistry Communications*, vol. 3, pp. 566-571, 2001.
- [29] ZHU, B., YANG, X. T., XU, J., ZHU, Z. G., JI, S. J., SUN, M. T., and SUN, J. C. "Innovative low temperature SOFCs and advanced materials" *Journal of Power Sources*, vol. 118, pp. 47-53, 2003.
- [30] ZHU, W., XIA, C., DING, D., SHI, X., and MENG, G. "Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes" *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 2057-2064, 2006.
- [31] KILNER, J. A. and STEELE, B. C. H. "5 - Mass Transport in Anion-Deficient Fluorite Oxides," in *Nonstoichiometric Oxides*, SØRENSEN, O. T., Ed., ed: Academic Press, 1981, pp. 233-269.
- [32] JUNG, G. B., HUANG, T. J., HUANG, M. H., and CHANG, C. L. "Preparation of samaria-doped ceria for solid-oxide fuel cell electrolyte by a modified sol-gel method" *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 5839-5844, 2001.
- [33] DOMINGUES, S., PEREIRA, T. J., FLORENTINO, A. O., CAVALHEIRO, A. A., and SAEKI, M. J. "Caracterização estrutural da cerâmica Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-d} pelo método de Rietveld" *Cerâmica*, vol. 53, pp. 205-211, 2007.
- [34] BARSOUM, M. and BARSOUM, M. W., *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis, 2003.
- [35] HUI, S., ROLLER, J., YICK, S., ZHANG, X., DECÈS-PETIT, C., XIE, Y., MARIC, R., and GHOSH, D. "A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes" *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 493-502, 2007.

- [36] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., and UHLMANN, D. R., *Introduction to Ceramics*, 2nd ed.: Wiley-Interscience, 1976.
- [37] PRASAD, D. H., LEE, J. H., LEE, H. W., KIM, B. K., and PARK, J. S. "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.
- [38] KRÖGER, F. A. and VINK, H. J. "Relations between the concentrations of imperfections in solids" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, pp. 208-223, 1958.
- [39] KIM, D.-J. "Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide [M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺] Solid Solutions" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 1415-1421, 1989.
- [40] INABA, H. and TAGAWA, H. "Ceria-based solid electrolytes" *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, 1996.
- [41] HONG, S. J. and VIRKAR, A. V. "Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 433-439, 1995.
- [42] KILNER, J. A. "Defects and Conductivity in Ceria-based Oxides" *Chemistry Letters*, vol. 37, pp. 1012-1015, 2008.
- [43] OU, D. R., MORI, T., YE, F., ZOU, J., AUCHTERLONIE, G., and DRENNAN, J. "Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model" *Physical Review B*, vol. 77, p. 024108, 2008.
- [44] MORI, T. and DRENNAN, J. "Influence of microstructure on oxide ionic conductivity in doped CeO₂ electrolytes" *Journal of Electroceramics*, vol. 17, pp. 749-757, 2006.
- [45] NICHOLAS, J. D. and DE JONGHE, L. C. "Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide" *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1187-1194, 2007.
- [46] SHANNON, R. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [47] BARSOUKOV, E. and MACDONALD, J. R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*: Wiley-Interscience, 2005.
- [48] ABRAM, E. J., SINCLAIR, D. C., and WEST, A. R. "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate" *Journal of Electroceramics*, vol. 10, pp. 165-177, 2003.

- [49] JAMNIK, J. and MAIER, J. "Defect chemistry and chemical transport involving interfaces" *Solid State Ionics*, vol. 119, pp. 191-198, 1999.
- [50] KIDNER, N. J., PERRY, N. H., MASON, T. O., and GARBOCZI, E. J. "The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 1733-1746, 2008.
- [51] WASER, R. and HAGENBECK, R. "Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics" *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 797-825, 2000.
- [52] TIAN, C. and CHAN, S.-W. "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO₂ doped with Y₂O₃" *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 89-102, 2000.
- [53] SINGH, V., BABU, S., KARAKOTI, A. S., AGARWAL, A., and SEAL, S. "Effect of Submicron Grains on Ionic Conductivity of Nanocrystalline Doped Ceria" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 6495-6503, 2010.
- [54] GUO, X. and WASER, R. "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.
- [55] KJØLSETH, C., FJELD, H., PRYTZ, Ø., DAHL, P. I., ESTOURNÈS, C., HAUGSRUD, R., and NORBY, T. "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.
- [56] GUO, X. and MAIER, J. "Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, pp. E121-E126, 2001.
- [57] KIM, S., FLEIG, J., and MAIER, J. "Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria" *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, pp. 2268-2273, 2003.
- [58] GOUVÊA, D. "Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização: um modelo geométrico" *Cerâmica*, vol. 50, pp. 81-88, 2004.
- [59] REED, J. S., *Principles of Ceramics Processing*, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, Inc., 1995.
- [60] DE JONGHE, L. C. and RAHAMAN, M. N. "Chapter 4 - 4.1 Sintering of Ceramics," in *Handbook of Advanced Ceramics*, SŌMIYA, S., ALDINGER, F., CLAUSSEN, N., SPRIGGS, R. M., UCHINO, K., KOUMOTO, K., and KANENO, M., Eds., ed Oxford: Academic Press, 2003, pp. 187-264.

- [61] GERMAN, R., *Sintering from empirical observations to scientific principles*: Elsevier Inc., 2014.
- [62] RAHAMAN, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*: Taylor & Francis, 2003.
- [63] BARSOUM, M. and BARSOUM, W., *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis, 2002.
- [64] BARSOUM, W., *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis, 2002.
- [65] IHS, C. Chemical Economics Handbook: Sodium Carbonate [Online]. Disponível em: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/sodium-carbonate.aspx>. Acessado em: 09/07/2014
- [66] PATNAIK, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*, 1 edition ed.: McGraw-Hill Professional, 2002.
- [67] ZHU, B. "Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications" *Journal of Power Sources*, vol. 114, pp. 1-9, 2003.
- [68] WU, J., ZHU, B., MI, Y., SHIH, S.-J., WEI, J., and HUANG, Y. "A novel core-shell nanocomposite electrolyte for low temperature fuel cells" *Journal of Power Sources*, vol. 201, pp. 164-168, 2012.
- [69] SCHOBER, T. "Composites of Ceramic High-Temperature Proton Conductors with Inorganic Compounds" *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, pp. A199-A200, 2005.
- [70] HUANG, J., YANG, L., GAO, R., MAO, Z., and WANG, C. "A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures" *Electrochemistry Communications*, vol. 8, pp. 785-789, 2006.
- [71] BODÉN, A., DI, J., LAGERGREN, C., LINDBERGH, G., and WANG, C. Y. "Conductivity of SDC and $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres" *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 520-529, 2007.
- [72] WANG, X., MA, Y., RAZA, R., MUHAMMED, M., and ZHU, B. "Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs" *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 1617-1620, 2008.
- [73] MA, Y., WANG, X., RAZA, R., MUHAMMED, M., and ZHU, B. "Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2580-2585, 2010.

- [74] ZHAO, Y., XIA, C., WANG, Y., XU, Z., and LI, Y. "Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 8556-8561, 2012.
- [75] SOARES, C. M. C., PATRÍCIO, S. G., FIGUEIREDO, F. M. L., and MARQUES, F. M. B. "Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5424-5432, 2014.
- [76] LI, Y., RUI, Z., XIA, C., ANDERSON, M., and LIN, Y. S. "Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO₂ permeation membrane" *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 303-309, 2009.
- [77] ZHU, B. "Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications" *Journal of Power Sources*, vol. 93, pp. 82-86, 2001.
- [78] RONDÃO, A. I. B., PATRÍCIO, S. G., FIGUEIREDO, F. M. L., and MARQUES, F. M. B. "Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performance" *Electrochimica Acta*, vol. 109, pp. 701-709, 2013.
- [79] RAZA, R., WANG, X., MA, Y., LIU, X., and ZHU, B. "Improved ceria-carbonate composite electrolytes" *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2684-2688, 2010.
- [80] HUANG, J., MAO, Z., LIU, Z., and WANG, C. "Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes" *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 2601-2605, 2007.
- [81] HOROVISTIZ, A. L. and MUCCILLO, E. N. S. "Quantification of microstructural features in gadolinia-doped ceria containing co-additives by digital image analysis" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1431-1438, 2011.
- [82] JONES, J. T. and BERARD, M. F., *Ceramics: Industrial Processing and Testing*: Iowa State University Press, 1972.
- [83] CULLITY, B. D. and STOCK, S. R., *Elements of X-ray diffraction*, 3^a ed.: Prentice Hall, 2001.
- [84] PEREIRA, M. J. P. D. S. "Preparation and study of Ni-Mn-Ga films prepared by sputtering," Master, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2010.
- [85] IMAGEJ. Image Processing and Analysis in Java [Online]. Disponível em: <http://imagej.nih.gov/ij/> Acessado em: 21/07/2014

- [86] MARCOMINI, R. F. and SOUZA, D. M. P. F. D. "Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J" *Cerâmica*, vol. 57, pp. 100-105, 2011.
- [87] E1382-97, A., *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis*. PA, EUA: West Conshohocken, 1997.
- [88] RUNYAN, W. R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [89] SZE, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [90] SILVERSTEIN, R. M., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos comuns*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [91] MALGHAN, S. G., WANG, P. S., and HACKLEY, V. A. "Techniques for characterization of advanced ceramic powders.," in *Chemical Processing of Ceramics*, LEE, B. I. and POPE, E. J. A., Eds., ed New York: Marcell Dekker, 1994, pp. 109-145.
- [92] WINEFORDNER, J. D., ELVING, P. J., KOLTHOFF, I. M., DOLLIMORE, D., and DUNN, J., *Treatise on Analytical Chemistry, Thermal Methods*: John Wiley & Sons, 1993.
- [93] EWING, G. W., *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- [94] RISTOIU, T., PETRISOR JR, T., GABOR, M., RADA, S., POPA, F., CIONTEA, L., and PETRISOR, T. "Electrical properties of ceria/carbonate nanocomposites" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 532, pp. 109-113, 2012.
- [95] IVANOV, V. V., KHRUSTOV, V. R., KOTOV, Y. A., MEDVEDEV, A. I., MURZAKAEV, A. M., SHKERIN, S. N., and NIKONOV, A. V. "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.
- [96] MA, J., ZHANG, T. S., KONG, L. B., HING, P., and CHAN, S. H. " $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics derived from commercial submicron-sized CeO_2 and Gd_2O_3 powders for use as electrolytes in solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, vol. 132, pp. 71-76, 2004.
- [97] GORELOV, V. P., ZAYATS, S. V., IVANOV, V. V., IVIN, S. Y., KOTOV, Y. A., MEDVEDEV, A. I., MOSKALENKO, N. I., MURZAKAEV, A. M., SAMATOV, O. M., and KHRUSTOV, V. R. "Gadolinium-Doped Ceria

Ceramics with a Submicron Structure for Electrochemical Applications" *Glass Physics and Chemistry*, vol. 31, pp. 471-476, 2005.

- [98] VAN HERLE, J., SENEVIRATNE, D., and MCEVOY, A. J. "Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 837-841, 1999.
- [99] MINERVINI, L., ZACATE, M. O., and GRIMES, R. W. "Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 " *Solid State Ionics*, vol. 116, pp. 339-349, 1999.
- [100] AVILA-PAREDES, H. J. and KIM, S. "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.
- [101] MORI, T. and YAMAMURA, H. "Preparation of an Alkali-Element or Alkali-Earth-Element-Doped CeO_2 - Sm_2O_3 System and Its Operation Properties as the Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cells" *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 6, pp. 175-179, 1998.
- [102] JEOL. Energy table for EDS analysis [Online]. Disponível em: http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=386&Command=Core_Download. Acessado em: 25/09/2014
- [103] CHO, Y. H., CHO, P.-S., AUCHTERLONIE, G., KIM, D. K., LEE, J.-H., KIM, D.-Y., PARK, H.-M., and DRENNAN, J. "Enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria by the scavenging of highly resistive siliceous phase" *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 4807-4815, 2007.
- [104] KAUFHOLD, S., EMMERICH, K., DOHRMANN, R., STEUDEL, A., and UFER, K. "Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites" *Applied Clay Science*, vol. 86, pp. 23-37, 2013.
- [105] KIM, J.-W. and LEE, H.-G. "Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3 " *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 32, pp. 17-24, 2001.
- [106] THIABDOKMAI, C., TANGTRAKARN, A., PROMSUY, S., NGIEWLAY, P., and MONGKOLKACHIT, C. "Templateless Synthesis and Characterization of Hollow Gadolinium Doped Cerium Oxide Nanofibers by Electrospinning" *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, p. 10, 2014.
- [107] MILLER, F. A. and WILKINS, C. H. "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions" *Analytical Chemistry*, vol. 24, pp. 1253-1294, 1952.

- [108] COSTA, P. R. R., FERREIRA, V., ESTEVES, P., and VASCONCELLOS, M., *Ácidos e Bases em Química Orgânica*. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- [109] HEINZE, T., LIEBERT, T., HEINZE, U., and SCHWIKAL, K. "Starch derivatives of high degree of functionalization 9: carboxymethyl starches" *Cellulose*, vol. 11, pp. 239-245, 2004.
- [110] RIPIN, D. H. and EVANS, D. A. pKa's of Inorganic and Oxo-Acids [Online]. Disponível em: http://mysite.science.uottawa.ca/abeauche/chm4328/chm4328lecture2-evanspka_tables.pdf. Acessado em: 12/08/2014
- [111] SIGMA-ALDRICH. Sodium carbonate [Online]. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s2127?lang=pt®ion=B> R. Acessado em: 12/08/2014
- [112] DIKMEN, S., SHUK, P., GREENBLATT, M., and GOCMEZ, H. "Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid solutions" *Solid State Sciences*, vol. 4, pp. 585-590, 2002.
- [113] YAN, D., LIU, X., BAI, X., PEI, L., ZHENG, M., ZHU, C., WANG, D., and SU, W. "Electrical properties of grain boundaries and size effects in samarium-doped ceria" *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 6486-6490, 2010.
- [114] AVILA-PAREDES, H. J., CHOI, K., CHEN, C.-T., and KIM, S. "Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: A space-charge analysis" *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 4837-4842, 2009.
- [115] ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A., and FRADE, J. R. "An alternative representation of impedance spectra of ceramics" *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 727-740, 2000.
- [116] ABRANTES, J. C. C., LABRINCHA, J. A., and FRADE, J. R. "Representations of impedance spectra of ceramics: Part II. spectra of polycrystalline $SrTiO_3$ " *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 965-976, 2000.

APÊNDICE A

As Figuras a seguir apresentam os difratogramas de raios X obtidos no intervalo de 25 a 65 °. Em cada gráfico está especificada a composição e sinterização.

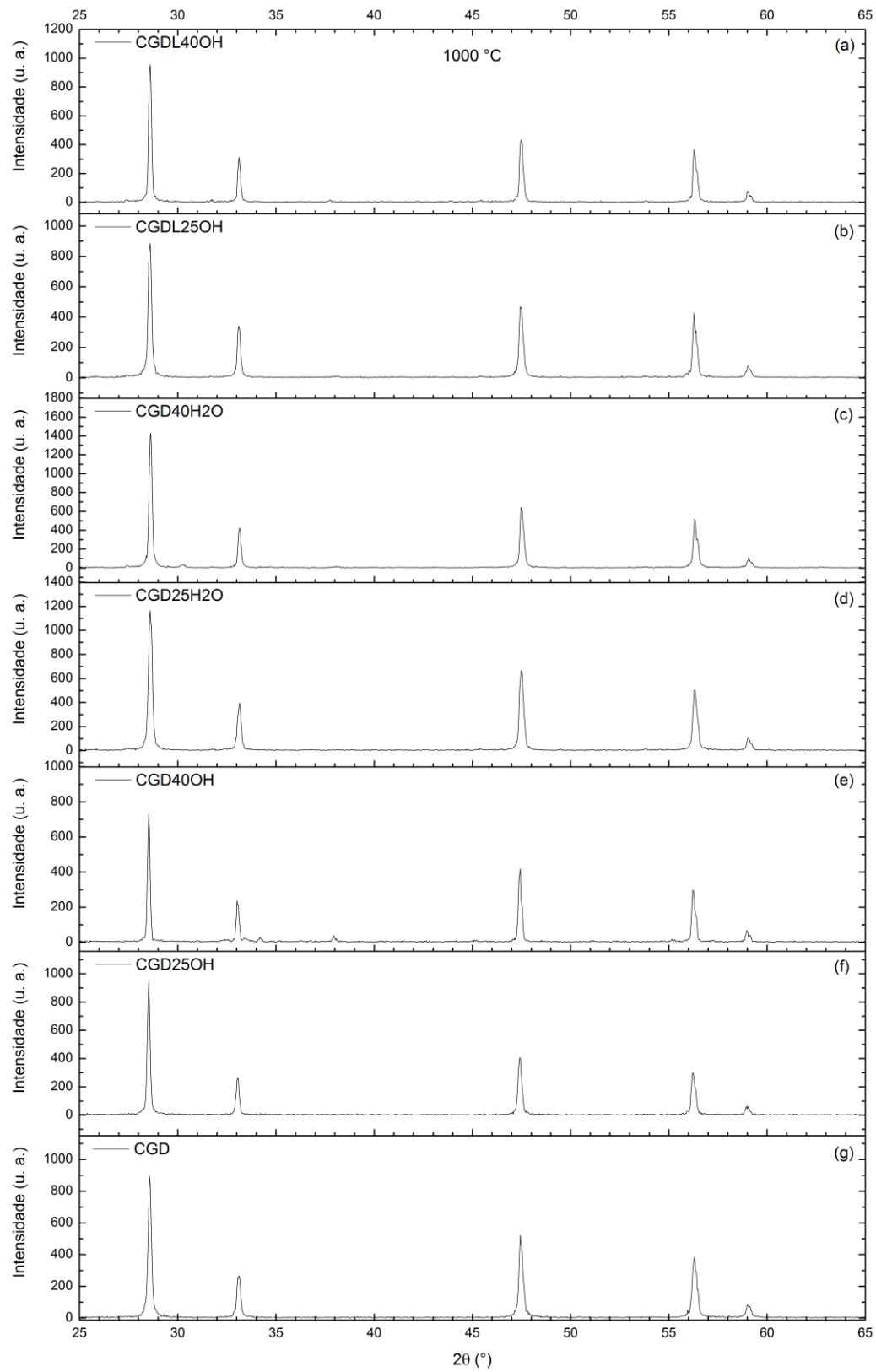


Figura A. 1: Difratoigramas de raios X para as composições sinterizadas a 1000 °C/1 h.

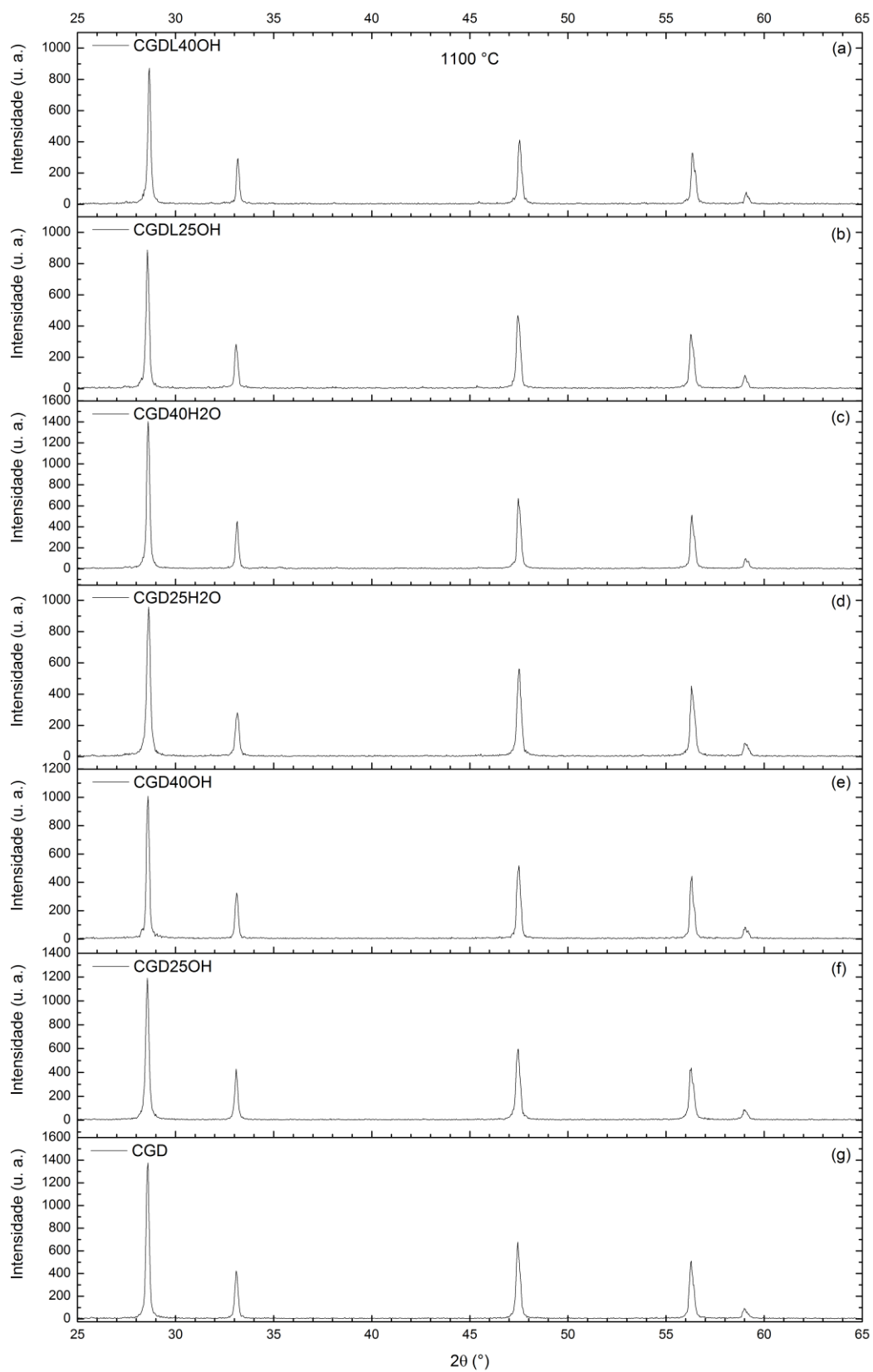


Figura A. 2: Difractogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1100 °C/1 h.

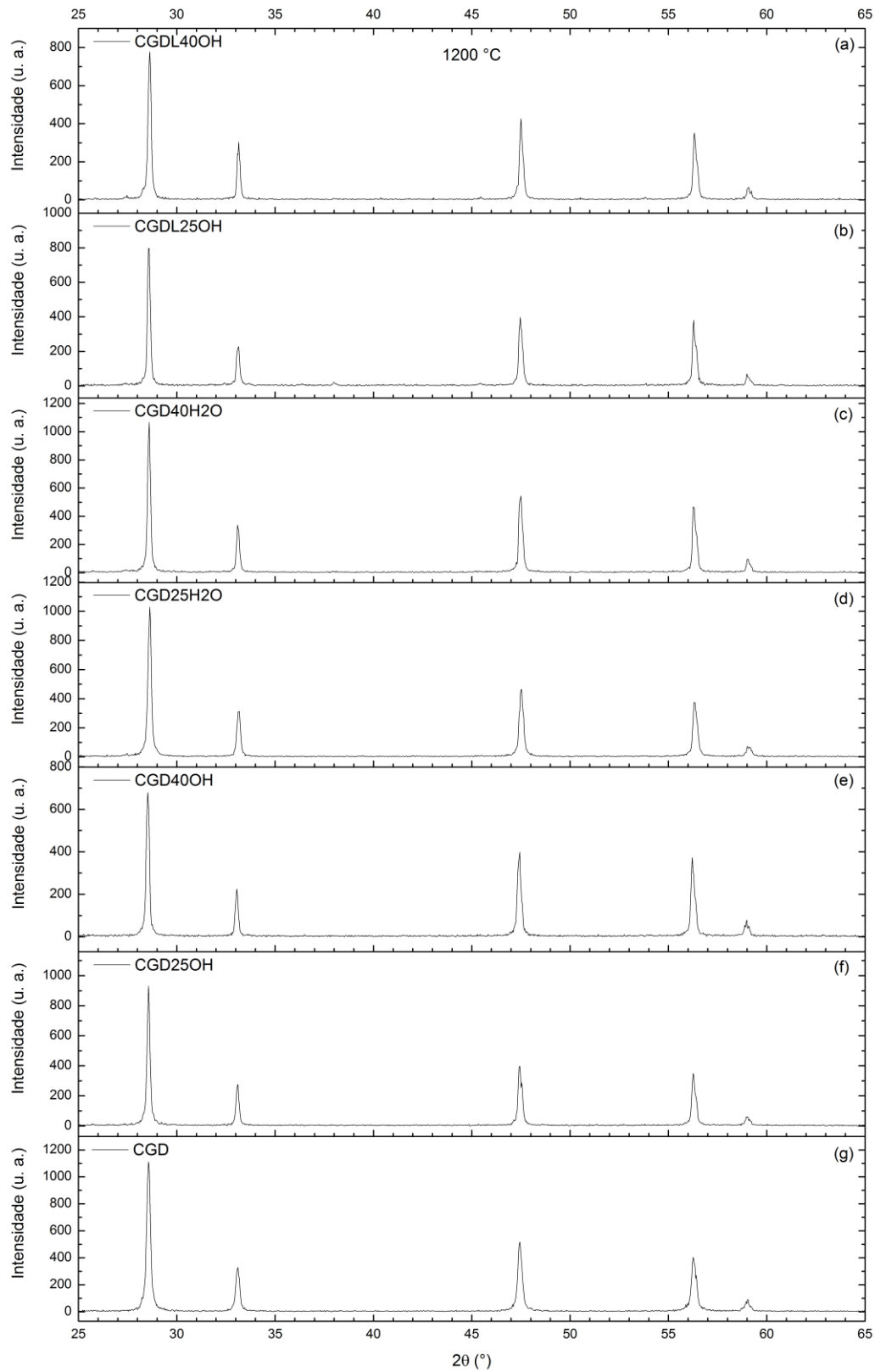


Figura A. 3: Difratoigramas de raios X para as composições sinterizadas a 1200 °C/1 h.

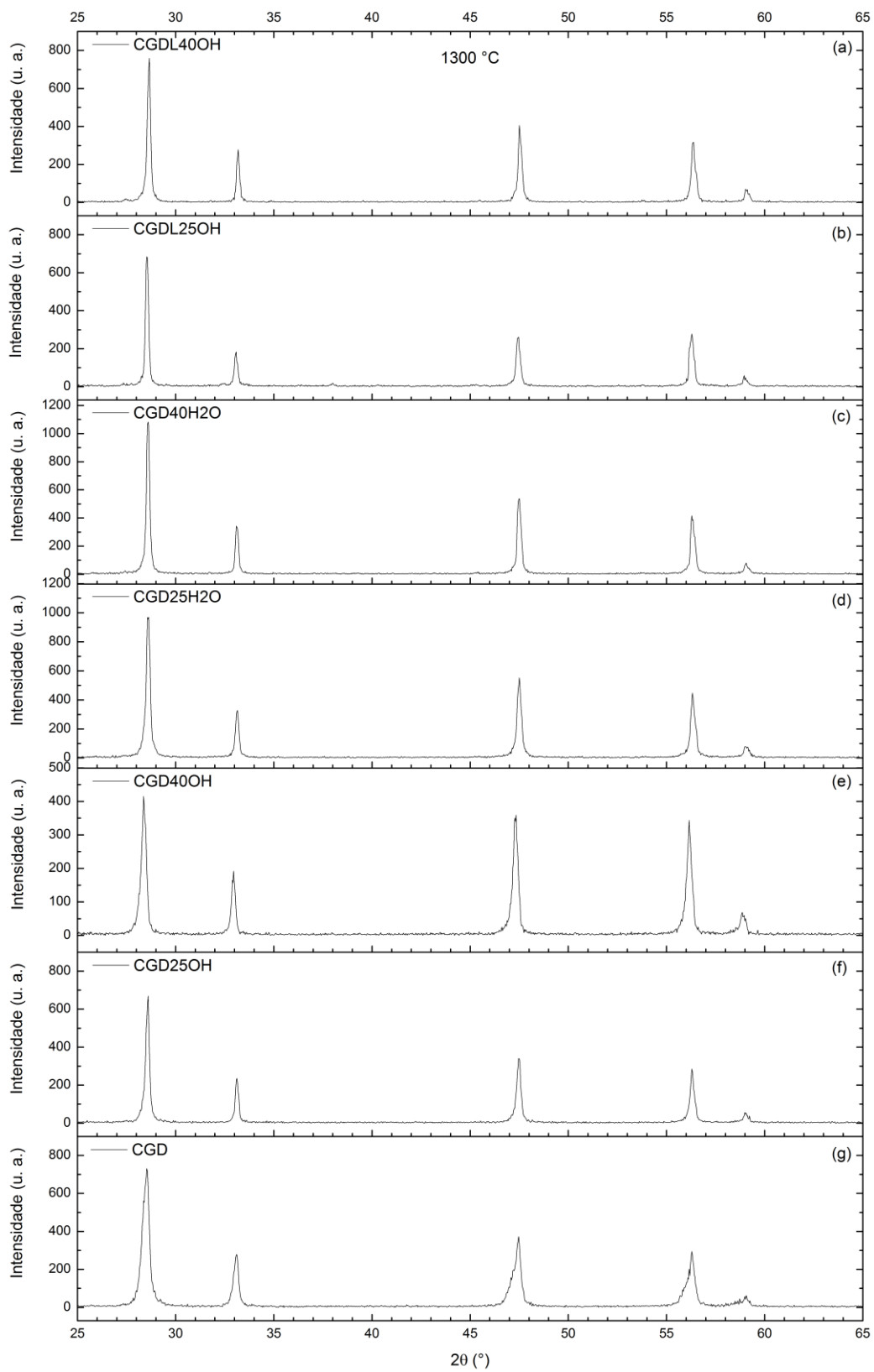


Figura A. 4: Difractogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1300 °C/1 h.

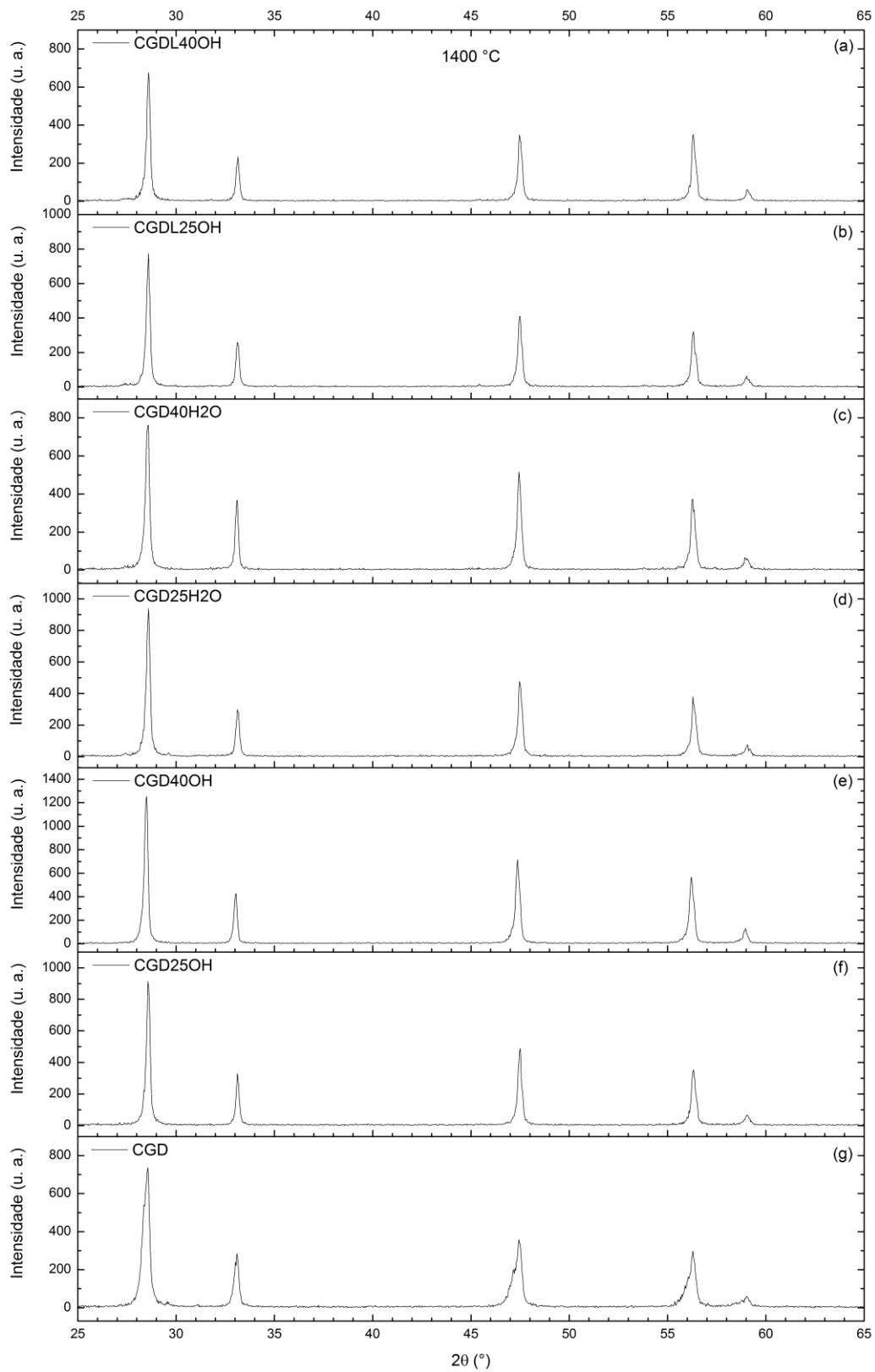


Figura A. 5: Difratoigramas de raios X para as composições sinterizadas a 1400 °C/1 h.

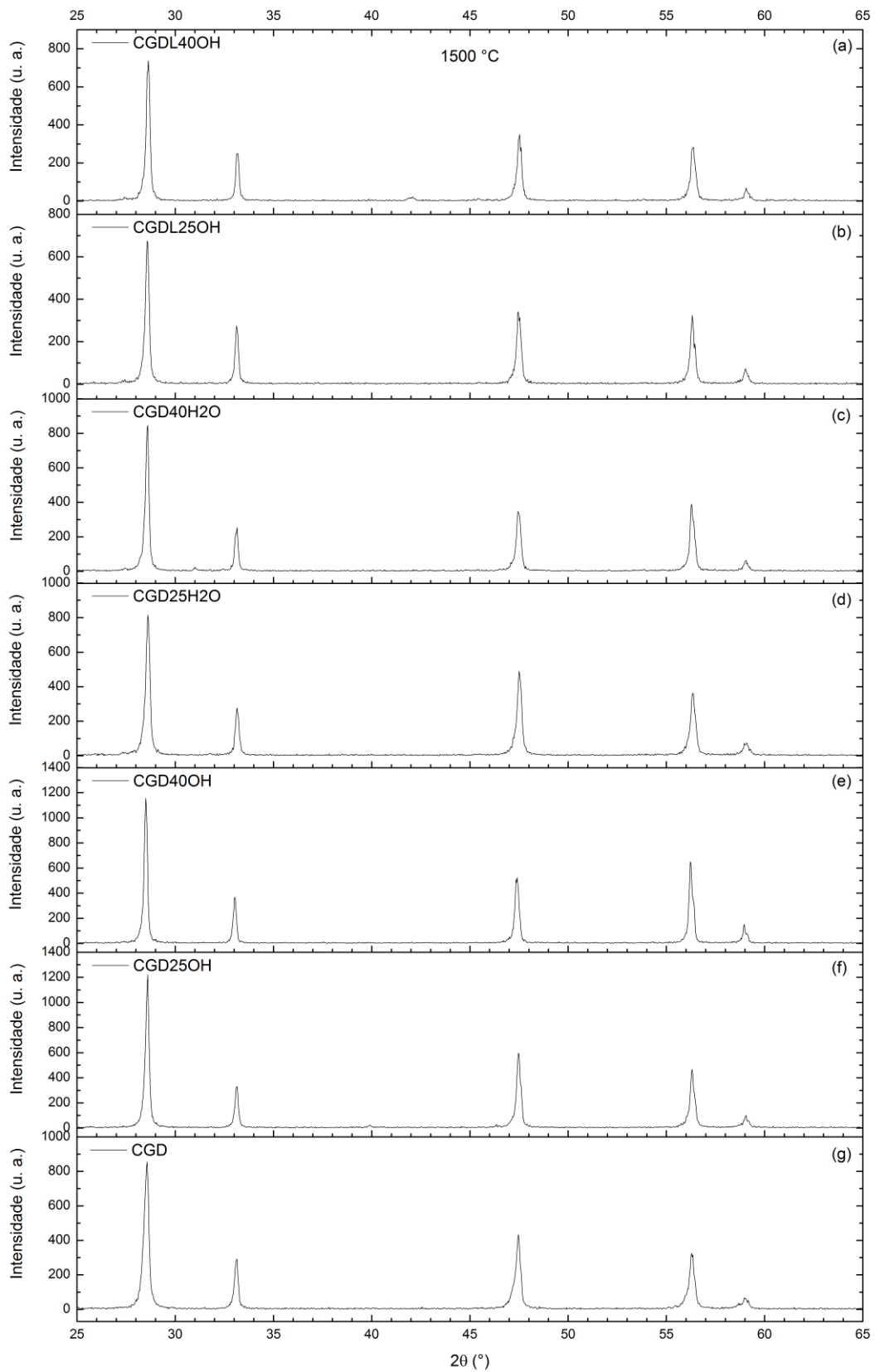


Figura A. 6: Difratoigramas de raios X para as composições sinterizadas a 1500 °C/1 h.