

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

**CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA CÉRIA-ZIRCÔNIA  
DOPADA COM ÍTRIO E GADOLÍNIO**

Fábio Coutinho Antunes

São Carlos

2009



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

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA CÉRIA-ZIRCÔNIA  
DOPADA COM ÍTRIO E GADOLÍNIO

Fábio Coutinho Antunes

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

Orientadora: PROF<sup>a</sup>.DR<sup>a</sup>. Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza  
Agência Financiadora: CNPq, FINEP-Rede PaCOS

São Carlos  
2009

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

A636ce

Antunes, Fábio Coutinho.

Condutividade elétrica da solução sólida céria-zircônia dopada com ítrio e gadolínio / Fábio Coutinho Antunes. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

145 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Engenharia de materiais. 2. Célula a combustível (CAC). 3. Eletrólito sólido. 4. Sólido iônico condutor. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

## DEDICATÓRIA

À minha família, ao meu Padrinho Cláudio Borelli (in memorian), e aos bons amigos.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2006)



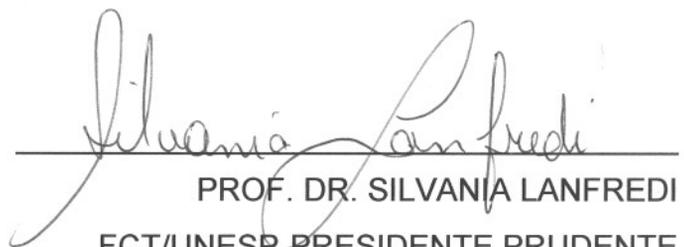
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE  
FÁBIO COUTINHO ANTUNES  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 10 DE SETEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



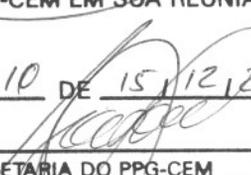
PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. DULCINA M. PINATTI FERREIRA DE SOUZA

PPG-CEM/UFSCar



PROF. DR. SILVANIA LANFREDI

FCT/UNESP-PRESIDENTE PRUDENTE

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº <u>520/10</u> DE <u>15/12/2010</u>
 SECRETARIA DO PPG-CEM



PROF. DR. PEDRO ÍRIS PAULIN FILHO

PPG-CEM/UFSCar



## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, aos amigos do LAPCEC, Ariane S. Melo, Camila M. Hosken, Camila M. Lapa, Raphael F. Marcomini, Wilben M. Bohac, Thiago Dias, em especial ao Guilherme B. Crochemore, Glauber S. Godoy e Lúcia A. Villas Boas pela assistência no decorrer deste trabalho, aos amigos da Moradia Estudantil da Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Alcidino e Caio. Ao PPG-CEM, professores e técnicos pelo auxílio no trabalho e discussão.

À minha orientadora Dulcina, pela confiança, paciência e conselhos que me conduziram ao êxito deste trabalho, nos estudos e, principalmente em minha vida.

À CNPq, FINEP, Rede PaCOS e ao povo brasileiro que de uma forma indireta contribuiu financeiramente para que este trabalho fosse realizado.



## RESUMO

Céria dopada com terras raras apresentam grande potencial para serem utilizadas como eletrólito em pilhas a combustível em temperaturas próximas a 800 °C devido à maior condutividade elétrica comparada à YSZ. Entretanto, a redução do íon  $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$  em baixas pressões parciais de oxigênio limita a utilização de eletrólitos baseados em céria dopada devido à condução eletrônica. Entre as várias soluções sólidas,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  têm atraído atenção por causa da estabilidade em temperaturas ao redor de 800 °C e em pressões parciais de oxigênio de até  $10^{-18}$  atm. Entretanto, soluções sólida de céria são muito sensíveis à pureza das matérias primas e por esta razão, é comum encontrar fase secundária silicosa no contorno de grão bloqueando a condução elétrica. Para estes eletrólitos as impurezas controlam a condutividade do contorno de grão. Nesta dissertação, pós de  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Y}_x)\text{Zr}_{0,1}$  e  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_x)\text{Zr}_{0,1}$  com  $0,10 \leq x \leq 0,24$  foram preparados via mistura de óxidos. O efeito de calcinações sucessivas e a adição do aditivo seqüestrante de sílica  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram avaliados. Amostras obtidas por prensagem isostática foram sinterizadas entre 1450 e 1600 °C com patamar de duas horas. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Dentre todas as amostras, aquelas dopadas com 12 %mol de co-dopante aliovalente ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) apresentaram comportamento elétrico semelhante. Para estas amostras foi observado um grande aumento na condutividade elétrica do contorno de grão para composições calcinadas e aditivadas com  $\text{La}_2\text{O}_3$  refletindo em uma condutividade elétrica total de  $4,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  a 450 °C da mesma ordem de magnitude de eletrólitos de Z8Y preparados neste trabalho. Composições contendo  $\text{Y}^{+3}$  e aditivadas com  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentaram maior domínio eletrolítico comparada às outras composições investigadas.



## ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTION CERIA-ZIRCONIA DOPED YTTRIA AND GADOLINIUM

### ABSTRACT

Rare earth doped ceria has a great potential to be used as electrolyte in temperatures around 800 °C in fuel cells due to its higher electrical conductivity than YSZ. However, the reduction of  $\text{Ce}^{+4}$  to  $\text{Ce}^{+3}$  in low oxygen partial pressure has introduced limitations for using doped ceria electrolyte due to electronic conduction. Among the several ceria solid solutions,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  attracts attention because its stability at temperatures around 800 °C and oxygen partial pressures up to  $10^{-18}$  atm. On the other hand, ceria solid solutions are very sensitive to the purity of the raw material. For these reasons, it is common to find secondary phases along the grain boundary blocking the electrical conduction. For these electrolytes, impurities control the grain boundary conductivity. In this work, powders  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Y}_x)\text{Zr}_{0,1}$  and  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_x)\text{Zr}_{0,1}$  with  $0.10 \leq x \leq 0.24$  were prepared by oxides mixing. The effect of successive calcinations and the addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$  was evaluated. Samples obtained by isostatic pressing, were sintered between 1450 and 1600 °C with two hours of soaking time. Sintered samples were characterized by density measurements, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. Among all samples, those doped with 12 mol% of co-dopant aliovalent ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  or  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) showed similar electrical behavior. For these samples it was observed a large increase of grain boundary electrical conductivity for calcined compositions and doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$  resulting in a total electrical conductivity of  $4,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  at 450 °C in the same order of magnitude of electrolytes Z8Y prepared for this work. Compositions containing  $\text{Y}^{+3}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  showed higher electrolytic domain compared to the other investigated compositions.



## PUBLICAÇÕES

- ANTUNES, F.C.; DE SOUZA, D.P.F. Influence of the procedure for dopant addition on the electrical conductivity of the yttria doped  $\text{CeO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$  solid solution. In: **LIVRO DE RESUMOS DO VII ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS - SBPMat**. Ubatuba-SP. Setembro, 2008.
- ANTUNES, F.C.; DE SOUZA, D.P.F. Caracterização elétrica e microestrutural da solução sólida  $\text{CeO}_2$  - 10 %mol de  $\text{ZrO}_2$  dopada com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . In: 5º SEMINÁRIO DA REDE PACOS. **Livro de resumos do 5º Seminário da Rede Cooperativa Pilha a Combustível de Óxido Sólido**. Rio de Janeiro - RJ. Novembro, 2008.
- CROCHEMORE, G.B.; ANTUNES, F.C.; DE SOUZA, D.P.F. Propriedades elétricas e microestruturais de céria dopada com  $\text{Gd}^{+3}$  e  $\text{Y}^{+3}$  para aplicação como eletrólitos em pilhas a combustível. In: **REVISTA MATÉRIA (UFRJ), V. 13, N. 3, pp. 495-511**. Julho, 2008.
- ANTUNES, F.C; GODOI, G.S.; DA SILVA, C.L.; MORELLI, M.R.; DE SOUZA, D.P.F. Ceria-based ceramics: relationship between composition and glassy phase distribution on the microstructure. In: XX CONGRESS OF THE BRAZILIAN SOCIETY FOR MICROSCOPY AND MICROANALYSIS. **Braz. J. Morphol. Sci - V. Supplement, p. 303-303**. Águas de Lindóia – SP. 2008.
- ANTUNES, F.C; DE SOUZA, D.P.F. Improvement of grain boundary electrical conductivity of 10 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$ -10 mol%  $\text{ZrO}_2$  through heat treatment after sintering. In: Publicado no livro de resumos do **II IBERIAN SYMPOSIUM ON HYDROGEN, FUEL CELLS AND ADVANCED BATTERIES**. Vila Real - Portugal. Setembro, 2009.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	5
2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ELETRÓLITOS CERÂMICOS.....	5
2.2 ANÁLISE DO ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA.....	7
2.3 CÁLCULO DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE..	10
2.4 CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	10
2.5 EFEITO DAS INTERFACES.....	11
2.6 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.....	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 MATERIAIS PARA ELETRÓLITOS EM <i>PaCOS</i> .....	15
3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA CÉRIA E CÉRIA DOPADA.....	17
3.3 APLICAÇÕES DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADA NO SISTEMA $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ .....	21
3.4 SÍNTESE QUÍMICA DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS.....	23
3.5 DEFEITOS PUNTUAIS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO PARA SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ .....	25
3.6 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ .....	28
3.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO.....	31

3.8	FORMAÇÃO DE FASES INTERMEDIÁRIAS E SECUNDÁRIAS.	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	35
4.2	COMPOSIÇÕES QUÍMICAS.....	36
4.3	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	37
4.3.1	MISTURA DE ÓXIDOS.....	37
4.3.2	CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
4.3.3	SINTERIZAÇÃO.....	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	39
4.4.1	DENSIDADE A VERDE E DENSIDADE DO CORPO SINTERIZADO.....	40
4.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
4.4.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NA ATMOSFERA AMBIENTE E EM BAIXAS PRESSÕES PARCIAIS DE O <sub>2</sub> .....	41
4.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	DENSIDADE A VERDE E DO CORPO SINTERIZADO.....	43
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
5.3	EFEITO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DE CO-DOPANTES NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	57
5.3.1	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE (Ce <sub>0,9-x</sub> Y <sub>x</sub> )Zr <sub>0,1</sub> .....	57
5.3.2	GRÁFICOS DE ARRHENIUS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE (Ce <sub>0,9-x</sub> Y <sub>x</sub> )Zr <sub>0,1</sub> E MICROESTRUTURAS.....	60
5.3.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE (Ce <sub>0,9-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Zr <sub>0,1</sub> .....	73
5.3.4	GRÁFICOS DE ARRHENIUS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE (Ce <sub>0,9-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Zr <sub>0,1</sub> E MICROESTRUTURAS.....	74
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA FASE EXUDADA DAS COMPOSIÇÕES Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub> e Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub> .	84
5.5	EFEITO DA CALCINAÇÃO DO PÓ NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub> e Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub> .....	90

5.6	EFEITO DA ADIÇÃO DE $\text{La}_2\text{O}_3$ NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ e $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ .....	106
5.7	AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM BAIXAS PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO.....	120
6	CONCLUSÕES.....	125
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	127
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
	APÊNDICE A.....	137
	APÊNDICE B.....	143



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais tipos de pilhas a combustível.....	2
Tabela 3.1	Análise de fases e parâmetros de rede para vários sistemas do diagrama ternário $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .....	20
Tabela 3.2	Características de algumas soluções sólidas $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ preparadas pelo processo de combustão.....	24
Tabela 3.3	Influência de íons dopantes sobre o parâmetro de rede.....	30
Tabela 4.1	Matérias primas utilizadas.....	35
Tabela 4.2	Nomenclatura e composição química dos eletrólitos cerâmicos estudados neste trabalho.....	36
Tabela 4.3	Análise química da matéria prima $\text{CeO}_2$ .....	37
Tabela 5.1	Exemplo de cálculo de massa por célula unitária.....	43
Tabela 5.2	Parâmetro de rede, volume da célula unitária e densidade teórica.....	44
Tabela 5.3	Espécies iônicas e possíveis estados de valência, número de coordenação e raios iônicos de elementos químicos utilizados neste trabalho.....	45
Tabela 5.4	Densidade a verde, de amostras sinterizadas e densificação das composições estudadas.....	48
Tabela 5.5	Energias de ativação para o processo de condução de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições Z8Y, CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas.....	72
Tabela 5.6	Energias de ativação para o processo de condução de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.....	83
Tabela 5.7	Densidade a verde, do corpo sinterizado e porcentagem da densidade teórica para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	90

Tabela 5.8	Energias de ativação para o processo de condução de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C durante 2 horas de patamar.....	100
Tabela 5.9	Densidade do corpo sinterizado para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	107
Tabela 5.10	Energias de ativação para o processo de condução de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C durante 2 horas de patamar.....	116

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação da impedância no plano complexo.....	7
Figura 2.2	Respostas de alguns circuitos elétricos, no plano complexo, quando submetidos a uma tensão alternada em função da frequência.....	8
Figura 2.3	Respostas elétricas no plano complexo de um material policristalino.....	9
Figura 2.4	Desenho esquemático de uma pilha a combustível do tipo óxido sólido.....	12
Figura 2.5	Desenho esquemático mostrando as interfaces anodo eletrólito e catodo eletrólito.....	13
Figura 3.1	Célula unitária da fluorita para a estrutura cristalina da céria pura e dopada.....	18
Figura 4.1	Fluxograma de preparação dos pós através de mistura de óxidos.....	38
Figura 5.1	Porcentagem da densidade teórica em função da temperatura de sinterização para (A) amostras co-dopadas com $Y^{+3}$ e (B) co-dopadas com $Gd^{+3}$ .....	49
Figura 5.2	Difratogramas de raios X para composições co-dopadas com $Y^{+3}$ sinterizadas: (A) 1500 °C e (B) 1600 °C durante 2 horas.....	50
Figura 5.3	Difratogramas de raios X para composições dopadas com $Gd^{+3}$ sinterizadas: (A) 1500 °C e (B) 1600 °C durante 2 horas.....	51
Figura 5.4	Difratogramas de raios X para composições sinterizadas a 1500 e 1600 °C previamente calcinadas: (A) co-dopada com $Y^{+3}$ e (B) co-dopada com $Gd^{+3}$ .....	52
Figura 5.5	Difratogramas de raios X ampliados para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	53

Figura 5.6	Difratogramas de raios X ampliados para as composições químicas CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	55
Figura 5.7	Espectros de impedância obtidos a 400 °C para as amostras CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas a 1450 °C por 2 horas. (A) espectro completo, (B) espectro ampliado.	57
Figura 5.8	Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as amostras CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y: (A) e (B) espectro completo e ampliado para amostras sinterizadas a 1500 °C, (C) e (D) espectro completo e ampliado para amostras sinterizadas a 1550 °C.....	58
Figura 5.9	Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições químicas CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas a 1600 °C por 2 horas. (A) espectro completo e (B) espectro ampliado.....	59
Figura 5.10	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas com patamar de 2 horas.....	61
Figura 5.11	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas com patamar de 2 horas.....	62
Figura 5.12	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas.....	63
Figura 5.13	Gráfico de Arrhenius da condutividade específica do contorno de grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.....	64
Figura 5.14	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as amostras CZ8Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	65

Figura 5.15	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ8Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	65
Figura 5.16	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ8Y sinterizadas em diferentes temperaturas.....	66
Figura 5.17	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para a composição CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	67
Figura 5.18	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas.....	68
Figura 5.19	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas.....	69
Figura 5.20	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total para as composições CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.....	70
Figura 5.21	Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar. (A) espectro completo e (B) espectro ampliado.....	73
Figura 5.22	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ5Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	75
Figura 5.23	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras CZ5Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.....	76

Figura 5.24	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ8Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	77
Figura 5.25	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ8Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.....	78
Figura 5.26	Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ12Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.....	79
Figura 5.27	Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.....	80
Figura 5.28	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.....	81
Figura 5.29	Difratogramas de raios X para composições químicas codopadas com $Y^{+3}$ sinterizadas a 1550 °C após sinterização (CZ8Y 1550) e depois do ataque térmico (CZ8Y 1550A).....	85
Figura 5.30	Difratogramas de raios X para composições químicas codopadas com $Gd^{+3}$ sinterizadas a 1550 °C após sinterização (CZ8Gd 1550) e depois do ataque térmico (CZ8Gd 1550A).....	86
Figura 5.31	Difratogramas de raios X para composições químicas codopadas com $Y^{+3}$ e $Gd^{+3}$ sinterizadas a 1550 °C após ataque térmico.....	86
Figura 5.32	Microscopia ótica e eletrônica da composição CZ8Y 1550A.....	88
Figura 5.33	Microscopia ótica e eletrônica da composição CZ8Gd 1550A.....	89

Figura 5.34	Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, comparando as composições CZ12Y e CZ12Gd calcinadas e não calcinadas sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	92
Figura 5.35	Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	94
Figura 5.36	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno grão para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	95
Figura 5.37	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	96
Figura 5.38	Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	97
Figura 5.39	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	98
Figura 5.40	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	99
Figura 5.41	Difratogramas de raios X para a composição CZ12YC sinterizada a 1500 °C após sinterização (CZ12YC 1500) e depois do ataque térmico (CZ12YC 1500A).....	100
Figura 5.42	Difratogramas de raios X para a composição CZ12YC sinterizada a 1600 °C após sinterização (CZ12YC 1600) e depois do ataque térmico (CZ12YC 1600A).....	101
Figura 5.43	Microscopia eletrônica de varredura da composição CZ12YC 1500A e CZ12YC 1600A nos modos SE e BSE..	102
Figura 5.44	Difratogramas de raios X para a composição CZ12GdC sinterizada a 1500 e 1600 °C após sinterização (CZ12GdC 1500 e CZ12GdC 1600) e depois do ataque térmico (CZ12GdC 1500A e CZ12GdC 1600A).....	103
Figura 5.45	Microscopia eletrônica de varredura da composição CZ12GdC 1500A e CZ12GdC 1600A nos modos SE e BSE.....	104

Figura 5.46	Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, comparando as composições CZ12Y e CZ12Gd sem La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
Figura 5.47	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.	109
Figura 5.48	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	111
Figura 5.49	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	111
Figura 5.50	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	113
Figura 5.51	Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.....	114
Figura 5.52	Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C....	115
Figura 5.53	Difratogramas de raios X para a composição CZ12Y1,00L sinterizada a 1500 °C após sinterização (CZ12Y1,00L 1500) e depois do ataque térmico (CZ12Y1,00L 1500A).....	117
Figura 5.54	Difratogramas de raios X para a composição CZ12Y1,00L sinterizada a 1600 °C após sinterização (CZ12Y1,00L 1600) e depois do ataque térmico (CZ12Y1,00L 1600A).....	117
Figura 5.55	Difratogramas de raios X para a composição CZ12Gd1,00L sinterizada a 1500 e 1600 °C após sinterização (CZ12Gd1,00L 1500 e CZ12Gd1,00L 1600) e depois do ataque térmico (CZ12Gd1,00L 1500A e CZ12Gd1,00L 1600A).....	118
Figura 5.56	Microscopia eletrônica de varredura das composições CZ12Y1,00L 1500A e CZ12Y1,00L 1600A nos modos SE e BSE.....	119

Figura 5.57	Microscopia eletrônica de varredura das composições CZ12Gd1,00L 1500A e CZ12Gd1,00L 1600A nos modos SE e BSE.....	120
Figura 5.58	Condutividade elétrica total à aproximadamente 615 °C em função da pressão parcial de oxigênio para as composições estudadas.....	122
Figura 5.59	Condutividade elétrica total à 800 °C em função da pressão parcial de oxigênio para as composições químicas estudadas por Lee e colaboradores.....	123



## 1 INTRODUÇÃO

O mundo vêm se preocupando em diversificar sua matriz energética com o maior uso de energias renováveis limpas e eficientes em detrimento de combustíveis fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural. Pilhas a combustível representam uma das alternativas que podem contribuir para a solução de um problema que afeta seriamente o planeta Terra: o aquecimento global. É bem conhecido que este fenômeno acontece devido à emissão de gases poluentes, principalmente o  $\text{CO}_2$ .

Pilhas a combustível apresentam baixa emissão gasosa pois podem operar com diversos tipos de combustíveis, desde o hidrogênio até hidrocarbonetos de origem não fóssil, tais como o etanol da cana-de-açúcar. São características peculiares desta tecnologia o baixo nível de ruído e geração de energia localizada devido à sua característica modular.

Há cerca de 170 anos foi obtida pela primeira vez a conversão de energia química em energia elétrica usando-se uma primitiva pilha a combustível. Durante o seu funcionamento ocorreu a reação entre hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ) com geração de água e energia. Apesar dos benefícios ambientais associados à tecnologia de pilhas a combustível e a atrativa eficiência teórica de conversão, houve dificuldades para transformar o protótipo experimental em produto industrial comercialmente viável. O custo do kWh de energia produzido pelo protótipo não tinha como competir com as tecnologias de geração de energia já existentes. A primeira vez que o custo do kWh tornou-se aceitável foi apenas há 40 anos. Desde então, ocorreram avanços tecnológicos nos diversos tipos de pilhas.

Pilhas a combustível de óxido sólido são formadas por cinco componentes: eletrólito, anodo, catodo, interconectores e selos vedantes [1,2]. O eletrólito é o componente que define a temperatura de operação da pilha. Deve ser um material condutor iônico capaz de transportar os portadores de carga entre o catodo e o anodo. O catodo (eletrodo em contato com o ar) e o anodo (eletrodo em contato com o combustível) são os sítios onde ocorrem as reações químicas. O interconector é um condutor elétrico conectado ao catodo

e protege o eletrólito da atmosfera redutora. Os selos têm a função de conferir adesão entre diferentes componentes e evitar a permeação de gases entre os mesmos. O eletrólito, interconectores e selos são barreiras aos gases direcionando o fluxo de reagentes. O anodo e o catodo são porosos para permitir o transporte dos reagentes e produtos das reações químicas. A tabela abaixo resume os vários tipos de pilhas a combustível e suas principais características. O nome de cada pilha está associado ao tipo de eletrólito utilizado.

Tabela 1.1 Principais tipos de pilhas a combustível.

Adaptado de M. Mogensen et al, Solid State Ionics 150 (2002) 123 [1].

	Temperatura de Operação	Eficiência	Potência Típica	Combustível
MCFC	650-700 °C	40-50 %	> 1 MW	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO
PAFC	190-210 °C	35-45 %	> 50 KW	H <sub>2</sub>
PEMFC	65-85 °C	25-35 %	< 250 KW	H <sub>2</sub> puro
PaCOS	750-1000 °C	45-55 %	> 200 KW	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO

A tecnologia de alguns tipos de pilhas já se encontra bastante avançada. Pilha do tipo *PAFC* (ácido fosfórico) já foi comercializada, entretanto, problemas como durabilidade e sensibilidade a contaminantes tornaram inviáveis sua rota tecnológica. Por outro lado, tecnologias como as das pilhas tipo membranas poliméricas (*PEMFC*), a tipo óxido sólido (*PaCOS*) e a carbonato fundido (*MCFC*) estão em desenvolvimento acelerado. No entanto, estes sistemas não são produtos comerciais, mas sim protótipos avançados. Atualmente, a pilha a combustível de óxido sólido (*PaCOS*) é a mais estudada e avançada alternativa, pois tem potencial excepcional para uso como sistemas de geração de energia elétrica devido à alta eficiência de conversão de energia. Outra grande vantagem da *PaCOS* é que ela não opera somente com hidrogênio como combustível, mas também com gás natural, biogás, gasolina, metanol e etanol. Este aspecto é muito interessante para o

Brasil, devido ao sólido programa de produção de álcool, que além da disponibilidade do produto já possui a rede de distribuição bem estabelecida. A opção de utilização indireta de etanol para a produção de  $H_2$  pode ser também considerada, uma vez que é a principal fonte renovável de  $H_2$  e a demanda interna prevista para a produção em 2010 é entre 15 e 18 bilhões de litros de etanol<sup>1</sup>. Entretanto, a alta temperatura de operação (aproximadamente 1000 °C) das *PaCOS*, determinada pelas características do eletrólito, restringe a utilização de materiais para seus componentes, e a aplicação prática é ainda limitada por vários problemas. Neste cenário, as pesquisas atuais visam reduzir a temperatura de operação das células, buscando eletrólitos eficientes em temperaturas relativamente baixas, pois desta forma solucionaria a maior parte dos problemas.

Redução da temperatura de operação da *PaCOS* só pode ser conseguida se a resistência elétrica do eletrólito for reduzida, o que pode ocorrer de duas formas: redução da espessura do eletrólito ou utilizar como eletrólito materiais cerâmicos de elevada condução iônica. Diminuição da espessura está associada ao aumento do custo de fabricação, pois exige processos caros de obtenção. Portanto, a busca pela redução da temperatura de operação da *PaCOS* tem se concentrado na descoberta de novos materiais cerâmicos condutores iônicos, com condutividade superior à da zircônia estabilizada com ítria, que é o material que apresenta melhor desempenho como eletrólito até o momento.

Céria dopada com terras raras tem sido mencionada com frequência pela literatura, como um material com elevado potencial para ser utilizado como eletrólito sólido e atender a expectativa de redução da temperatura de operação da célula tipo *PaCOS*. Céria dopada com zircônia ( $CeO_2-ZrO_2$ ) é um material que apresenta condução mista (elétrons e íons oxigênios) em altas temperaturas e/ou sobre atmosferas redutoras. Neste sistema, os elétrons resultantes da redução do íon  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$  são os responsáveis pela condutividade eletrônica. Porém, a dopagem deste sistema com  $Y_2O_3$ , gerando

---

<sup>1</sup> fonte: [www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  tem sido muito investigada na literatura, buscando composições que forneçam número de transporte iônico próximo de 1, elevada condutividade iônica em temperaturas próximas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e em pressões parciais de oxigênio da ordem de  $10^{-18}$  atm [3-5].

Considerando o que foi exposto acima, foram preparadas e caracterizadas soluções sólidas à base de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Este procedimento aumenta o domínio eletrolítico dos eletrólitos de céria, para que sua elevada condutividade iônica possa ser usada tecnologicamente. Para  $\text{CeO}_2 - 10\text{ \%mol ZrO}_2 - X\text{ \%mol Y}_2\text{O}_3$  (síntese por precipitação) foi determinado que para  $X > 6\text{ \%mol}$  a condução é puramente iônica mesmo a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e a condutividade elétrica desse sistema é maior que a apresentada pelo sistema céria dopada com ítria [3].

O objetivo deste trabalho é obter eletrólitos de céria co-dopados com zircônia e ítria ou gadolínia por mistura de óxidos. Corpos de prova serão sinterizados entre  $1450$  e  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Para amostras co-dopadas com  $12\text{ \%mol}$  de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , os efeitos da calcinação e do aditivo óxido de lantânio sobre a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão serão investigados. Os domínios eletrolíticos de amostras sinterizadas serão avaliados até pressões parciais de oxigênio da ordem de  $10^{-12}$  atm.

## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ELETRÓLITOS CERÂMICOS

Segundo Macdonald [6], o conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside, em 1880, e foi rapidamente desenvolvido em termos de diagramas de vetores e representação complexa por A. E. Kennelly e por C. P. Steinmetz. Trata-se de um método de caracterização das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces. Pode ser utilizado para analisar a dinâmica da união ou perda de mobilidade dos portadores no grão ou das regiões interfaciais de materiais sólidos ou líquidos. As propriedades físico-químicas (cristalografia, composição) de uma interface, particularmente, as propriedades elétricas, variam bruscamente com heterogeneidades e geram polarizações, reduzindo a condutividade elétrica geral do sistema.

Utilizada primeiramente por Bauerle [7] em 1969, esta técnica consiste em aplicar um sinal alternado conhecido (tensão ou corrente) nas faces da amostra do eletrólito e medir a resposta do eletrólito em termos de tensão ou corrente. As amostras têm o formato de cilindro ou paralelepípedo e, antes da realização da medida elétrica, deve ser depositado um eletrodo em suas faces opostas.

O conceito de impedância é mais abrangente que a própria resistência elétrica, podendo fornecer valores sobre o comportamento resistivo, indutivo e capacitivo de um circuito elétrico, além da defasagem entre a tensão alternada aplicada e a resposta fornecida em termos de corrente alternada. Aplicando-se em um eletrólito uma tensão alternada senoidal  $V(t)$  (equação 2.1), de frequência angular  $\omega$  (equação 2.2), tem-se como resposta uma corrente alternada senoidal expressa por  $I(t)$  (equação 2.3), onde  $\theta$  é o ângulo de defasagem entre a tensão e a corrente. O ângulo  $\theta$  é zero para um comportamento puramente resistivo.

$$V(t) = V_{\text{máx}} \cdot \text{sen}(\omega.t) \quad (2.1)$$

$$f = \omega / (2\pi) \quad (2.2)$$

$$I(t) = I_{\text{máx}} \cdot \text{sen}(\omega.t + \theta) \quad (2.3)$$

O ângulo de defasagem ( $\theta$ ) varia com a frequência do sinal aplicado, sendo, portanto, a impedância uma função da frequência.

A definição convencional de impedância é dada por:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (2.4)$$

e o módulo é dado por:

$$|Z(\omega)| = (V_{\text{MAX}} / I_{\text{MAX}})(\omega) \quad (2.5)$$

Utilizam-se números complexos para expressar a impedância, recorrendo-se a vetores onde as relações podem ser efetuadas por coordenadas retangulares ou polares, como segue abaixo:

$$Z(\omega) = Z' + j.Z'' \quad (2.6)$$

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos \theta \quad (2.7)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \cdot \text{sen} \theta \quad (2.8)$$

Onde  $Z'$  é a componente real da impedância ( $\text{Re}(Z)$ ), representando a parte resistiva;  $Z''$  é a componente imaginária da impedância ( $\text{Im}(Z)$ ), representando a reatância capacitiva ou indutiva. O número imaginário  $j\sqrt{-1} = \exp(j * \pi / \pi)$  indica uma rotação anti-horária de  $\pi/2$  em relação ao eixo x. Portanto, a impedância  $Z = Z' + jZ''$  é um vetor soma e pode ser plotado em um plano de coordenadas polar ou retangular. A figura 2.1 representa a impedância no plano complexo.

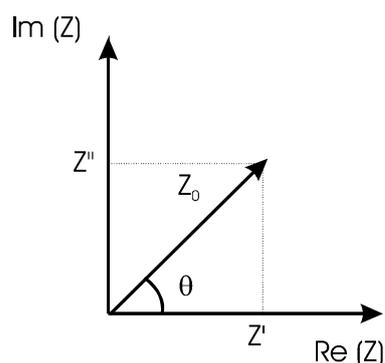


Figura 2.1 Representação da impedância no plano complexo.

com ângulo de fase:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.9)$$

e módulo:

$$|Z| = \left[ (Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Uma das vantagens da espectroscopia de impedância em relação as outras técnicas de medidas elétricas, está no tratamento dos dados através da associação do sistema físico estudado, com um circuito elétrico equivalente composto por componentes elétricos. Este procedimento empírico pode ser seguido por ajuste de curva, a partir do qual obtêm-se os valores dos elementos do circuito.

## 2.2 ANÁLISE DO ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA

Para a análise do espectro de impedância podemos considerar que a resposta do material pode ser representada por circuitos elétricos relativamente simples, os quais são chamados de circuitos equivalentes. A

figura 2.2 representa a resposta de alguns circuitos elétricos no plano complexo, quando aos mesmos aplica-se uma tensão alternada em função da freqüência.

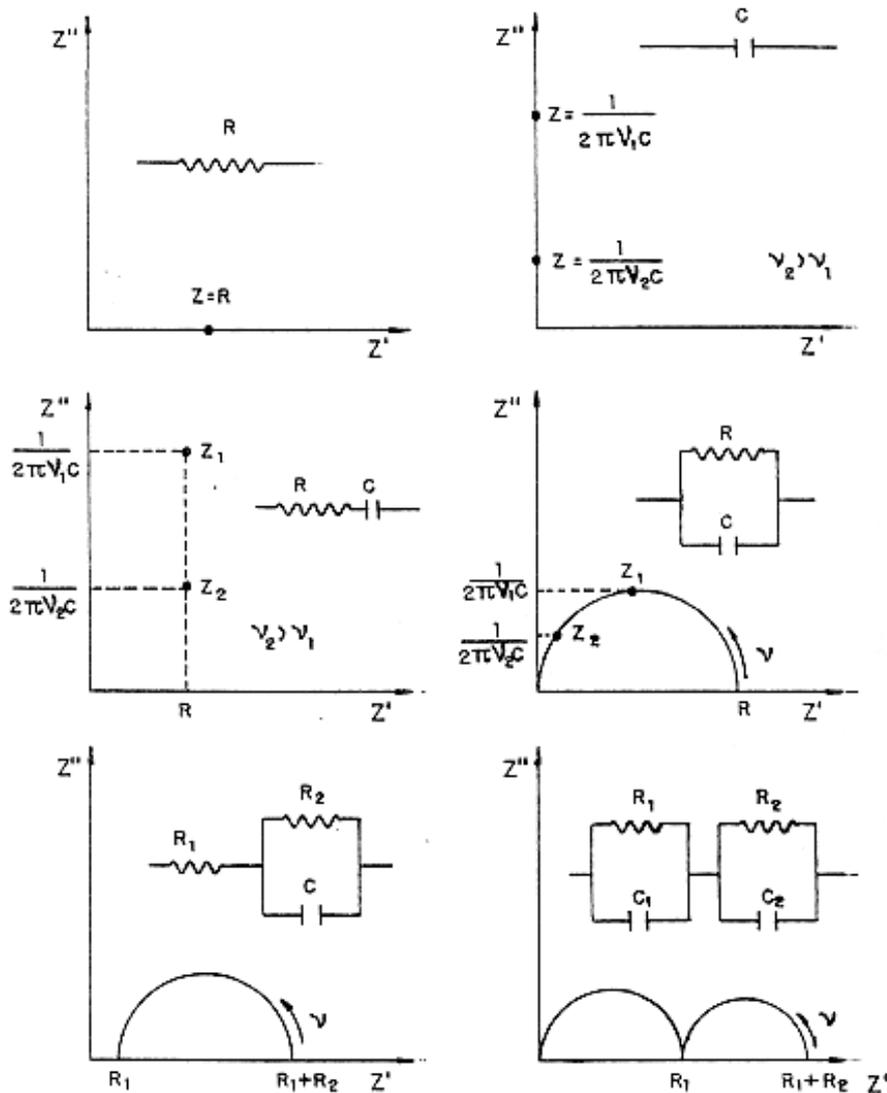


Figura 2.2 Respostas de alguns circuitos elétricos, no plano complexo, quando submetidos a uma tensão alternada em função da freqüência.

Uma resistência é considerada um caminho condutivo. Assim, um certo resistor em um circuito pode ser considerado como a porção condutiva do volume do material ou ainda, etapas da reação química nos eletrodos. As capacitâncias e indutâncias por sua vez são associadas à regiões polarizadas

(de cargas espaciais) com adsorção específica e processos de eletrocristalização dos eletrodos.

Nos espectros de impedância, é possível observar semicírculos que estão associados a um efeito de polarização característico de cada região do material (grão, contorno de grão e eletrodo) e podem ser representados por um circuito elétrico tipo RC em paralelo. Deste modo, o espectro de impedância de um material monocristalino pode ser representado por dois circuitos elétricos paralelos montados em série, sendo um associado ao comportamento do interior do grão e o outro à interface eletrólito-eletrodo. Para um material policristalino existem no mínimo dois circuitos RC paralelos montados em série, sendo um associado ao interior do grão, um segundo associado ao contorno de grão e um terceiro que pode estar associado à interface eletrólito-eletrodo.

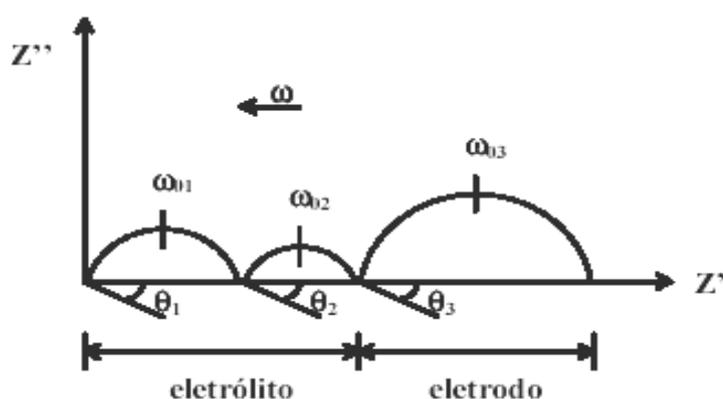


Figura 2.3 Respostas elétricas no plano complexo de um material policristalino.

Na figura 2.3 podemos visualizar os ângulos de depressão e a frequência média de relaxação associado a cada mecanismo de polarização de diferentes regiões do material. A frequência de relaxação  $\omega_{01}$ ,  $\omega_{02}$ ,  $\omega_{03}$  correspondem respectivamente ao grão, contorno de grão e ao eletrodo. O ângulo de depressão  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $\theta_3$  correspondem respectivamente ao grão, contorno de grão e ao eletrodo.

O ângulo de depressão representa fisicamente a heterogeneidade composicional do material. Regiões com diferentes composições apresentam frequências de relaxação diferentes porém próximas, resultando em um semicírculo “achatado”, o qual apresenta um alto valor de  $\theta$  em módulo. O espectro de impedância mostrado na figura 2.3 é conhecido como diagrama de Nyquist.

### 2.3 CÁLCULO DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE

A análise do espectro de impedância fornece os elementos do circuito equivalente, isto é, a resistência e capacitância característicos de cada região da microestrutura.

O valor de R pode ser obtido diretamente do espectro de impedância no plano complexo, onde o seu valor é igual ao diâmetro do semicírculo, lido no eixo dos reais ( $\text{Re}(Z)$ ). O valor de C é igual a  $1 / (2\pi R\omega)$ , onde  $\omega$  é a frequência de relaxação correspondente ao ponto mais alto do semicírculo (figura 2.3). O valor de  $\omega$  está associado ao tempo de relaxação de acordo com a equação 2.11:

$$1 / \omega = \tau = R \cdot C \quad (2.11)$$

onde:  $\tau$  = tempo de relaxação, R = resistência e C = capacitância

### 2.4 CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Conhecendo-se a resistência elétrica associada ao interior do grão e ao contorno de grão, pode-se calcular a condutividade elétrica mediante as seguintes equações:

$$\sigma_g = L / (R_g \cdot A) \quad (2.12)$$

$$\sigma_{cg} = L / (R_{cg} \cdot A) \quad (2.13)$$

Onde “L” é a espessura da amostra; A é a área do eletrodo;  $\sigma_g$  é a condutividade elétrica associada ao grão;  $\sigma_{cg}$  é a condutividade elétrica associada ao contorno de grão;  $R_g$  é a resistência elétrica do grão e  $R_{cg}$  é a resistência elétrica do contorno de grão.

A condução iônica segue a equação de Arrhenius (equação 2.14):

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / (k \cdot T)) \quad (2.14)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação; k é a constante de Boltzman; T é a temperatura absoluta e  $\sigma_0$  é uma constante pré-exponencial.

## 2.5 EFEITO DAS INTERFACES

A condutividade iônica pode ser reduzida nas interfaces devido à existência de descontinuidades cristalográficas, composicionais e pela distribuição heterogênea de cargas (polarização).

Cada interface exibe uma polarização característica quando submetida a uma tensão. Essa polarização é lenta para as reações químicas ocorridas no contato eletrodo-eletrólito e eletrodo-atmosfera, sendo relativamente mais rápida no contorno de grão em materiais policristalinos. Diante disso, pode-se caracterizar as interfaces pelos tempos de relaxação associada à dupla camada elétrica (“*space charge layer*”) e à sua inerente reatância capacitiva.

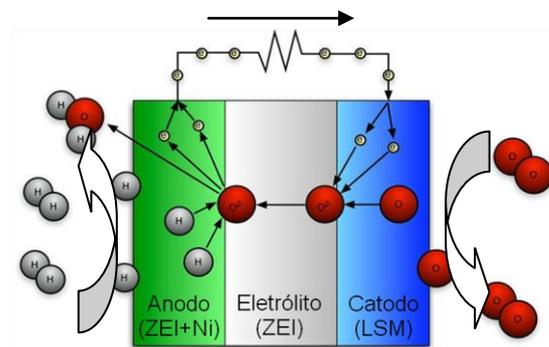
## 2.6 PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Pilhas a combustível do tipo *PaCOS* foram inicialmente desenvolvidas pela *SIEMENS* e podem operar com uma ampla gama de combustíveis

primários, devido a alta temperatura de operação (800 - 1000 °C). São versáteis, podendo gerar energia elétrica e térmica tanto para residências como para indústrias, hospitais e aeroportos com co-geração. Apresentam potência entre 1 KW e 1 MW com até 70 % de eficiência elétrica e térmica. Como anodo utilizam-se cermetos compostos de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) (tamanho de grão entre 0,1-1,0  $\mu\text{m}$ ) e Ni (tamanho de grão entre 5-10  $\mu\text{m}$ ). O Ni atua como catalizador da reação anódica e condutor metálico, sendo que a espessura da camada ativa do anodo é da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . O catodo de uma *PaCOS* é composto geralmente de óxidos mistos do tipo *perovskitas* tal como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+x}$  poroso (50 % porosidade total com grãos de  $\sim 10 \mu\text{m}$  e poros de  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) com 200  $\mu\text{m}$  de espessura, possuindo excelente condutividade eletrônica e moderada condutividade iônica. O eletrólito, geralmente de ZEI, é uma membrana de 50-150  $\mu\text{m}$  para células suportada pelo próprio anodo [1,2].

*PaCOS* são dispositivos, cuja função é produzir eletricidade e calor mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante. O fluxo de corrente elétrica se dá no sentido do anodo para o catodo, uma vez que a oxidação do combustível ocorre no anodo e a redução do oxidante no catodo.

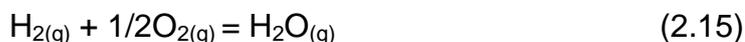
O desenho da figura 2.4 mostra a representação esquemática de uma *PaCOS*. O fluxo de reagentes, produtos, elétrons e íons oxigênio são também apresentados.



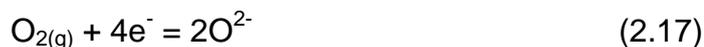
Fonte: <http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/linic/index.html>

Figura 2.4 Desenho esquemático de uma pilha a combustível do tipo óxido sólido.

Considerando que o combustível utilizado é hidrogênio e o oxidante é oxigênio, a reação eletroquímica global é apresentada na equação 2.15.

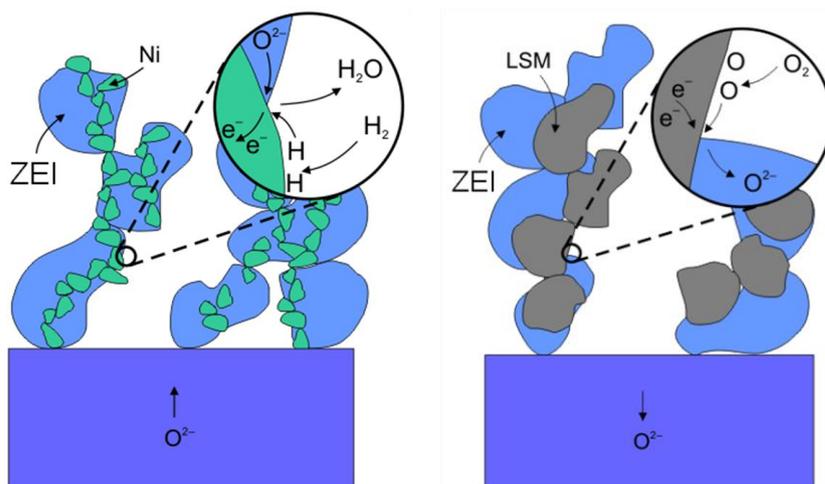


Os principais produtos desta reação é a energia elétrica associada, sendo que calor e água são os subprodutos. As reações eletroquímicas parciais anódica e catódica são apresentadas nas equações 2.16 e 2.17, respectivamente.



Essas reações parciais ocorrem nas interfaces anodo-eletrólito e catodo eletrólito, mais precisamente em regiões denominadas contornos de triplas fases (*TPB*, do original em inglês *Triple Phase Boundary*).

O desenho da figura 2.5 representa um esboço esquemático das interfaces anodo-eletrólito e catodo eletrólito onde essas reações parciais ocorrem.



Fonte: [http://sitecoremedia.risoe.dk/research/fuel\\_cells](http://sitecoremedia.risoe.dk/research/fuel_cells)

Figura 2.5 Desenho esquemático mostrando as interfaces anodo eletrólito e catodo eletrólito.

Cabe ressaltar que o o anodo e catodo apresentados na figura 2.5 são na verdade compósitos de ZEI-Ni e ZEI-LSM, respectivamente.

A viabilidade econômica das *PaCOS* ainda é limitada devido aos altos custos de materiais usados nos componentes. Este fato se deve à alta temperatura de operação das *PaCOS*, basedas em ZEI, que é aproximadamente 1000 °C. Elevada temperatura de operação possui algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de utilizar hidrocarbonetos, dispensando o uso de um reformador de combustível externo, maior eficiência global, devido à produção de calor como um subproduto das reações eletroquímicas, possibilitando o aproveitamento dos gases de exaustão na movimentação de turbinas para co-geração em sistemas híbridos. Porém, esta alta temperatura de operação implica em algumas desvantagens tais como: longo tempo para aquecimento e resfriamento, pois os materiais cerâmicos utilizados estão sujeitos a fraturas frágeis e fadigas térmicas, devido à diferença nos coeficientes de expansão entre componentes [8,9].

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATERIAIS PARA ELETRÓLITOS EM *PaCOS*

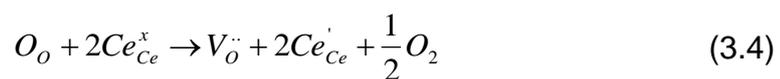
O eletrólito é um componente fundamental de uma pilha a combustível, pois é ele que determina a temperatura de operação. Em uma *PaCOS* o eletrólito é o portador de carga aniônico  $O^{2-}$  e as reações de oxidação e redução ocorrem separadamente em cada lado do mesmo. Características básicas necessárias para um eletrólito são [10-13]: *i)* condutor puramente iônico de íons oxigênio; *ii)* quimicamente estável em altas temperaturas, em atmosferas redutoras e oxidantes; *iii)* impermeável a gases; *iv)* coeficiente de expansão térmica o mais próximo possível dos coeficientes de expansão térmica dos eletrodos.

Singhal e Kendall [14] publicaram que, óxidos com estrutura cristalina da fluorita, tais como zircônia estabilizada e céria dopada com terras raras são favoritas para eletrólitos de *PaCOS*, juntamente com as perovskitas, brownmilleritas, e óxidos de estrutura hexagonal, que são alternativas recentes. Em temperaturas baixas/intermediárias (600-800 °C) as pilhas devem ser suportadas pelo anodo, pois o eletrólito deve ser necessariamente fino (~7  $\mu\text{m}$ ) devido à condutividade iônica não ser suficientemente elevada nesta faixa de temperatura [15]. Para operação em altas temperaturas (~1000 °C), o eletrólito pode possuir espessura entre 150-250  $\mu\text{m}$ , pois nesta temperatura a condutividade iônica é adequada para um bom rendimento da pilha.

Badwal e Foger [11] publicaram que em temperaturas de operação entre 800 e 1000 °C a  $ZrO_2$  tem boa resistência mecânica e ao choque térmico, quando dopado com  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  e  $MgO$ . Entre os eletrólitos de zircônia, a ZEI é a mais usada, pois apresenta boa estabilidade mecânica e química nas condições de operação da célula [2].

Céria dopada tem sido investigada como eletrólito para *PaCOS* em temperaturas reduzidas [16]. Em contraste com as desordens Schottky e Frenkel, a maioria dos defeitos em óxidos não estequiométricos são formados por reações com a atmosfera (oxidação e redução). O tipo de defeito formado em um dado óxido depende dos possíveis estados de valência dos cátions. Se

estes são facilmente reduzidos para um menor estado, então vacâncias de oxigênio geralmente se formarão. Um típico exemplo de um óxido, no qual vacâncias de oxigênio são facilmente formadas é o próprio  $\text{CeO}_2$ , que acima de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  se torna não estequiométrico com composição geral  $\text{CeO}_{2-x}$  com  $x$  variando entre 0 e 0,25. Em baixas pressões parciais de oxigênio, íons oxigênio são liberados de um sítio da rede cristalina e uma vacância de oxigênio ( $V_o$ ) e dois elétrons são deixados. Devido ao campo eletrostático ao redor dos íons de carga oposta na rede cristalina, estes elétrons poderão ser estabilizados na vacância em menores temperaturas. Entretanto, em óxidos nos quais os cátions são facilmente reduzidos, como no óxido de cério, existe uma forte tendência de ocorrer ionização das vacâncias neutras de oxigênio, especialmente em altas temperaturas. Portanto, neste óxido os elétrons reduzem dois cátions da posição normal da rede cristalina ( $\text{Ce}^{+4}$  para  $\text{Ce}^{+3}$ ) e as vacâncias de oxigênio se tornam carregadas com dupla carga efetiva positiva. Reações envolvidas na formação de vacâncias de oxigênio e sua ionização, de acordo com a notação de *Kröger-Vink* [17], podem ser expressas pelas equações descritas abaixo, onde  $e'$  é um elétron quase livre com carga efetiva negativa, o qual pode reduzir os cátions.



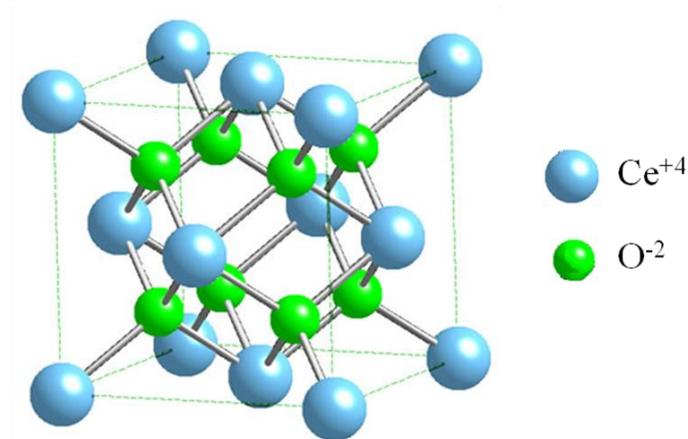
Devido às cargas opostas de vacâncias de oxigênios e cátions reduzidos ocorrerá, dependendo das condições, formação de defeitos associados do tipo “clusters” por interações eletrostáticas coulombianas. Portanto, a condutividade iônica intrínseca da céria pura é baixa, mesmo em alta temperatura, pois a concentração de vacâncias é pequena.

Contudo, céria dopada com gadolínia (CDG), samária (CDS), ítria (CDY) e cálcia (CDC) apresentam condutividade de íons oxigênio maior que a ZEI [8]. Embora estes materiais apresentem elevada condutividade iônica, eles deixam de ser condutores iônicos puros em baixas pressões parciais de oxigênio e acima de 700 °C, devido à redução do  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$  como descrito acima e, por consequência, surge condução eletrônica causando uma espécie de curto circuito na pilha.

Dopagem de  $ZrO_2$  e  $CeO_2$  com íons aliovalentes aumentam a concentração de defeitos, tipo vacâncias de oxigênio, aumentando a condutividade elétrica pela difusão de íons oxigênio através da estrutura cristalina. Processos difusionais de íons em um óxido é fortemente afetado pela temperatura e também pela estrutura cristalina. Para cada espécie de íon que difunde no material monocristalino, a mobilidade será maior, quando o diâmetro do íon portador de carga for semelhante ao tamanho dos canais por onde o mesmo se difundirá, ou seja, a mobilidade depende da estrutura cristalina e, em consequência, a condutividade iônica será maior quanto maior a mobilidade dos portadores de carga iônicos. Portanto, é importante que a estrutura cristalina, para a faixa de composições estudadas, seja monofásica e do tipo fluorita, característica esta que permite a melhor mobilidade dos portadores de cargas aniônicos, com mínima energia de ativação para o monocristal ou no interior de grãos de policristais.

### **3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA CÉRIA E CÉRIA DOPADA**

Na figura 3.1 é apresentada, em vista expandida, a célula unitária da estrutura cristalina da fluorita para a céria pura, que é a mesma para a céria dopada, desde que a concentração de dopantes não exceda o limite de solubilidade da solução sólida.



Fonte: <http://www.e-agps.info/angelus/cap8/caf.htm>

Figura 3.1 Célula unitária da fluorita para a estrutura cristalina da céria pura e dopada.

Na literatura existem vários estudos sobre diagramas de fases binários tais como:  $Gd_2O_3-CeO_2$  [18],  $CeO_2-ZrO_2$  [19] e  $Gd_2O_3-ZrO_2$  [20]. O diagrama de fases do sistema  $CeO_2-ZrO_2$  consiste de duas regiões: uma solução sólida monoclinica até cerca de 18 %mol de céria em zircônia e uma região bifásica consistindo de uma solução sólida tetragonal e outra solução sólida cúbica rica em céria. Sob aquecimento apropriado em elevadas temperaturas e, dependendo da composição, as soluções sólidas monoclinica e tetragonal se transformam em tetragonal e cúbica, respectivamente [21].

Grover e Tyagy [22] investigaram as fases presentes no sistema  $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$ . Cada óxido (todos com 99,9% pureza) foi previamente aquecido a 900 °C durante 12 horas e caracterizados por difração de raios-X (DRX).  $CeO_2$  apresentou estrutura cúbica da fluorita e parâmetro de rede de 5,411 Å.  $Gd_2O_3$ : estrutura cúbica com parâmetro de rede de 10,813 Å e  $ZrO_2$ : estrutura monoclinica ( $a = 5,313$  Å;  $b = 5,212$  Å;  $c = 5,147$  Å e  $\alpha = 99,22^\circ$ ). Composições  $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$  foram preparadas e sinterizadas em três estágios: misturas intimamente moídas foram aquecidas a 1200 °C por 36 horas, seguido por outro aquecimento a 1300 °C por 36 horas, depois de serem remoídas e remisturadas. Para obter uma melhor homogeneidade, os produtos obtidos após o segundo aquecimento foram novamente moídos, misturados,

sinterizados a 1400 °C por 48 horas e resfriados lentamente. Baseado em dados de *DRX* várias fases cristalinas foram identificadas: cúbica do tipo fluorita, cúbica, e várias regiões bifásicas. O sistema ternário foi caracterizado pela presença de amplos intervalos de homogeneidade de soluções sólidas do tipo fluorita ou fases cúbicas.

Sob condições idênticas acima, os mesmos autores, estudaram o sistema binário  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  como parte do diagrama ternário  $ThO_2-CeO_2-ZrO_2$ . Eles observaram que cerca de 20 %mol de  $ZrO_2$  é solúvel na rede da céria e o parâmetro de rede diminuiu com a substituição do íon  $Ce^{+4}$  pelo  $Zr^{+4}$  (menor raio iônico). No sistema  $(Ce_{0,50}Zr_{0,50})_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ , sem a adição de gadolína,  $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_{2,00}$  apresentou estrutura bifásica consistindo de uma fase cúbica de céria dopada com zircônia e outra de zircônia tetragonal estabilizada com céria. Com a co-dopagem até 10 %mol de  $Gd_2O_3$  em  $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_{2,00}$  (fornecendo  $Ce_{0,40}Zr_{0,40}Gd_{0,20}O_{1,90}$ ) resulta na formação de um produto monofásico com estrutura da fluorita. Com o aumento no teor de gadolína até 30 %mol ( $Ce_{0,20}Zr_{0,20}Gd_{0,60}O_{1,70}$ ) os difratogramas de raios X apresentou um alargamento dos picos, o que pode estar associado à separação de fases destas composições em duas fases, com parâmetros de rede muito próximos. O parâmetro de rede destas soluções sólidas tipo fluorita aumenta sistematicamente com o aumento na quantidade de gadolína, devido ao aumento no tamanho médio catiônico com a substituição de  $Zr^{+4}$  ou  $Ce^{+4}$  por  $Gd^{+3}$  (de maior raio iônico). No sistema  $(Zr_{0,50}Gd_{0,50})_{1-x}Ce_xO_{1,75+x/4}$  as composições co-dopadas com teores de  $CeO_2$  entre 60 %mol ( $Zr_{0,20}Gd_{0,20}Ce_{0,60}O_{1,90}$ ) até 90 %mol ( $Zr_{0,05}Gd_{0,05}Ce_{0,90}O_{1,975}$ ) apresentaram estrutura monofásica cúbica tipo fluorita. No último sistema estudado,  $(Ce_{0,80}Zr_{0,20})_xGd_{1-x}O_{1,5+x/2}$ , com a adição de até 50 %mol de  $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_{2,00}$  em gadolína, ou seja 25 %mol de  $Gd_2O_3$  ( $Ce_{0,40}Zr_{0,10}Gd_{0,50}O_{1,75}$ ) em  $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_{2,00}$ , observa-se apenas a formação da estrutura cubica tipo fluorita. O parâmetro de rede desta solução sólida aumenta até 50 %mol de  $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_{2,00}$  com o aumento no teor de gadolínio, devido ao aumento do raio médio catiônico, uma vez que o  $Gd^{+3}$  (de maior raio iônico) substitui o  $Ce^{+4}$  ou  $Zr^{+4}$ . De acordo com estes dados é de se esperar, que muito

provavelmente, a adição de até 25 %mol de gadolína no sistema céria-zircônia rico em céria, ocorrerá apenas a formação de uma solução sólida cúbica tipo fluorita. Na tabela 3.1 são apresentados as fases e parâmetros de rede para algumas composições do sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  estudadas por Grover e Tyagi.

Tabela 3.1 Análise de fases e parâmetros de rede para vários sistemas do diagrama ternário  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Adaptado de V. Grover, A.K. Tyagi, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4197-4204 [22].

F: fluorita e T: tetragonal.

F<sup>1</sup>: soluções sólida tipo fluorita com alargamento de picos de DRX.

Composição Nominal	Análise da Fase	a(Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
<b>Sistema <math>(\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50})_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}</math></b>			
$\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{Gd}_{0,00}\text{O}_{2,00}$	F + T	$a_F = 5,344$ $a_T = 5,141$ $c_T = 5,254$	$V_F = 152,6$ $V_T = 138,8$
$\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$	F	5,285	147,63
$\text{Ce}_{0,40}\text{Zr}_{0,40}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,90}$	F	5,294	148,33
$\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{Gd}_{0,30}\text{O}_{1,85}$	F <sup>1</sup>	5,324	150,89
$\text{Ce}_{0,30}\text{Zr}_{0,30}\text{Gd}_{0,40}\text{O}_{1,80}$	F <sup>1</sup>	5,352	153,27
$\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Gd}_{0,50}\text{O}_{1,75}$	F <sup>1</sup>	5,368	154,65
$\text{Ce}_{0,20}\text{Zr}_{0,20}\text{Gd}_{0,60}\text{O}_{1,70}$	F <sup>1</sup>	5,377	155,44
<b>Sistema <math>(\text{Zr}_{0,50}\text{Gd}_{0,50})_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1,75+x/4}</math></b>			
$\text{Zr}_{0,20}\text{Gd}_{0,20}\text{Ce}_{0,60}\text{O}_{1,90}$	F <sup>1</sup>	5,371	154,97
$\text{Zr}_{0,15}\text{Gd}_{0,15}\text{Ce}_{0,70}\text{O}_{1,925}$	F	5,373	155,14
$\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,10}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{1,95}$	F	5,385	156,15
$\text{Zr}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,975}$	F	5,395	157,02
<b>Sistema <math>(\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20})_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{1,50+x/2}</math></b>			
$\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{Gd}_{0,00}\text{O}_{2,00}$	F	5,356	153,61
$\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$	F	5,362	154,14
$\text{Ce}_{0,64}\text{Zr}_{0,16}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,90}$	F	5,388	156,46
$\text{Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,14}\text{Gd}_{0,30}\text{O}_{1,85}$	F	5,410	158,31
$\text{Ce}_{0,48}\text{Zr}_{0,12}\text{Gd}_{0,40}\text{O}_{1,80}$	F	5,413	158,63
$\text{Ce}_{0,40}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,50}\text{O}_{1,75}$	F	5,414	158,69

Estudos teóricos sobre  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  demonstram a importância do tipo de superfícies expostas, de monocristais, no fenômeno de troca de oxigênio destes óxidos com a atmosfera [23, 24]. Superfícies com elevados índices de Miller, tais como (211) e (310) apresentam maior reatividade, devido à insaturação das ligações químicas e desordem atômica, do que faces (111) mais estáveis.

Sakai *et al* [4] publicaram que o aumento no teor de ítrio em  $\{(\text{CeO}_2)_{0,5}(\text{ZrO}_2)_{0,5}\}_{1-x}(\text{YO}_{1,5})_x$  onde,  $x$  varia entre 0,20 e 0,35 (10 e 17,5 % em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), suprime a transição de fase da estrutura cúbica da fluorita para pirocloro em atmosferas redutoras. Para o sistema céria-zircônia-ítria, rico em céria, quantidades de até 18% mol de ítria mantém a estrutura cúbica da fluorita.

Portanto, de acordo com a literatura, justifica-se estudar as composições  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  com teores máximos de  $\text{ZrO}_2$  e,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de aproximadamente 10 %mol e 12 %mol, respectivamente, a fim de obter a estrutura cristalina cúbica da fluorita.

### **3.3 APLICAÇÕES DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADA NO SISTEMA $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$**

Soluções sólidas baseadas no sistema céria-zircônia apresentam grande potencial para aplicações em vários campos tecnológicos. Dependendo da composição, este tipo de solução sólida pode ser usada em pilhas a combustível, sensores de gases, membranas semipermeáveis a oxigênio para eletrólise e eletrodos de sistemas magneto-hidrodinâmicos [25]. Filmes finos nanoestruturados de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  são utilizados como material de eletrodo em pilhas a combustível, como contra-eletrodo transparente para dispositivos eletro-crômicos ou óptico-iônico e como catodo em microbaterias de estado sólido [26]. Geralmente, composições ricas em zircônia ( $x < 0,3$  em  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ) encontram aplicações como condutores iônicos e composições ricas em céria ( $x > 0,3$ ) são explorados devido às suas propriedades catalíticas [27-29].

Soluções sólidas ricas em céria são amplamente utilizadas como componentes armazenadores de oxigênio na tecnologia *TWC's* (do inglês *three-way catalysts*) para recobrimento de catalisadores automotivos [30-32], uma vez que, vacâncias de oxigênio são formadas em atmosferas pobres em oxigênio as quais, reversivelmente, são rapidamente preenchidas quando estão em atmosferas ricas em oxigênio. Esta característica, está associada à OSC (do inglês *oxygen storage-release capacity*), que é uma medida da capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio molecular. Como materiais catalisadores eles têm sido amplamente caracterizados pela estrutura [33-35], morfologia [36,37] e capacidade de redox (ciclos redução-oxidação) [38,39].

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$  com  $0,2 < x < 0,5$  vêm demonstrando resultados promissores para aplicação como catalisadores pois apresentam elevada OSC. Melhoria nas propriedades catalíticas em relação ao  $CeO_2$  puro é devido principalmente à modificações estruturais. Substituição do íon  $Ce^{+4}$  (raio iônico 0,97 Å) pelo íon  $Zr^{+4}$  (raio iônico 0,84 Å) provoca uma distorção da célula unitária da fluorita, enfraquecendo a energia de ligação dos íons oxigênio, tornando-os mais susceptíveis à mobilidade, diminuindo a energia de ativação para a difusão do íon oxigênio dentro da rede cristalina. Introdução do  $ZrO_2$  na rede do  $CeO_2$  também aumenta a estabilidade térmica preservando a área superficial. Características microestruturais e superficiais são importantes, mas poucos trabalhos relacionado à este assunto está publicado.

Na literatura, há vários estudos que enfatizam a relação entre a atividade catalítica e a estrutura de defeitos destes óxidos [40-42]. Muitas reações catalíticas nas quais, as soluções sólidas  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  são utilizadas, envolvem a mobilidade de vacâncias e íons oxigênio do interior para a superfície, e vice-versa. Natureza dos defeitos e equilíbrio termodinâmico são de interesse particular, para o uso desta solução sólida em catalisadores.

Como eletrólito, soluções sólidas  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , não apresentam aplicação em *PaCOS*, devido à condução mista. Entretanto, este tipo de solução sólida poderia ser utilizado como eletrodo, pois apresenta condutividade iônica e eletrônica com ótima característica de catálise.

### 3.4 SÍNTESE QUÍMICA DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS

Janvier *et al* [43] estudaram a variação da concentração de vacâncias de oxigênio, na solução sólida  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,36$ ), em função da pressão parcial de oxigênio e da concentração de zircônio. Pós desta solução sólida foram fornecidos pela *Rhodia*<sup>®</sup>, calcinados em ar a 650 °C durante 3 h, e a área específica superficial foi medida pelo método *BET*, usando adsorção de nitrogênio. A área específica superficial dos pós calcinados foram 203, 109, 104, 123, 113, 126 e 119  $m^2 \cdot g^{-1}$  para x igual a 0,00; 0,09; 0,14; 0,19; 0,25; 0,32 e 0,36 respectivamente.

Aruna e Patil [44] prepararam nanopartículas de soluções sólidas céria-zircônia  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) pela combustão de uma solução, em uma única etapa, usando  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , carbohidrazida e oxalil dihidrazida. Os pós, como sintetizado, demonstraram amplo alargamento dos picos de difração de raios X. O tamanho dos cristais, calculado a partir dos dados de raios-X eram aproximadamente entre 6 e 11 nm. Essas soluções sólidas exibiram área superficial entre 36-120  $m^2/g$ . Calcinação destas composições a 1350 °C apresentaram três regiões de soluções sólidas distintas: uma única fase cúbica da fluorita ( $x \leq 0,2$ ), uma região bifásica cúbica-tetragonal ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) e tetragonal ( $x \geq 0,8$ ). Quando  $0,8 \leq x \leq 0,9$ , a fase metaestável tetragonal formada se transforma para a fase monoclinica sob resfriamento, depois de calcinações acima de 1100 °C. Ensaio de *Redução Programada da Temperatura (TPR)* para  $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_{2,00}$  foram realizados na presença de  $H_2$  e o perfil de *TPR* exibiu dois picos de formação de água, correspondente à reações com oxigênio da superfície do catalisador e com oxigênio proveniente do interior do cristal. Na tabela 3.2 são apresentados algumas características das composições estudadas por Aruna e Patil.

Tabela 3.2 Características de algumas soluções sólidas  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  preparadas pelo processo de combustão.

Adaptado de Aruna e Patil, NanoStructured Materials, Vol. 10, N. 6, (1998) 955-964 [44].

\*calculado a partir da área superficial

\*\*calculado a partir de ensaios de sedimentação

Composição	Parâmetro Rede (nm)	Densidade Pó ( $g/cm^3$ )	Área Superficial ( $m^2/g$ )	Tamanho Partícula (nm)*	Tamanho Médio 50 % Aglomerado ( $\mu m$ )**
$Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2,0}$	0,541	2,4	120	18	1,65
$Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_{2,0}$	0,518	3,2	36	51	0,78

Vários métodos vêm sendo estudados para sintetizar soluções sólidas céria-zircônia, tais como moagem em alta energia, co-precipitação, técnicas sol-gel, microemulsão, processos hidrotérmicos e o processo de síntese por combustão induzida por microondas [45,46]. Propriedades microestruturais e de *redox* destes materiais são fortemente dependente das condições de síntese. Processamento por microondas é fundamentalmente distinto do processamento convencional, devido ao mecanismo de aquecimento. Em um forno microondas o calor é gerado pela própria amostra através da interação de microondas com o material, sinterizando de forma rápida, uniforme e com baixo consumo de energia.

Hu *et al* [47] sintetizaram pelo método de irradiação por microondas  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2,0}$  nanoestruturada usando nitrato de cério, nitrato de zircônio e uréia como matérias primas para desenvolver um catalisador ácido/sólido *verde*. Do ponto de vista ambiental, há um interesse em substituir catalisadores ácidos líquidos tradicionais, como  $H_2SO_4$ , HF e ácido *p*-toluenosulfônico devido às características tóxicas, corrosivas, e de difícil separação a partir dos produtos de reação da solução. A atividade deste ácido catalítico foi avaliada pela extensão da reação de esterificação de ácido acético e *n*-butil álcool. Os resultados demonstraram que  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2,0}$  é uma solução sólida cúbica tipo fluorita, com diâmetro de partícula em nanoescala. Incorporação de zircônia dentro da céria modifica as propriedades ácido-base da superfície, envolvendo

exposição de íons  $\text{Ce}^{+4}$  e  $\text{Zr}^{+4}$  (sítios ácidos de *Lewis*) e íons  $\text{O}^{2-}$  (sítios de *Brønsted* ou *Lewis*) [48-49].

Na literatura quase não há informação dos sistemas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  para aplicação em pilhas a combustível. Salvo algumas exceções, alguns sistemas deste tipo são estudados para aplicação como catalisadores em *TWC*'s, entretanto os teores de dopantes aliovalentes são da ordem de 1 a 5 %mol, para melhoria da estabilidade térmica, preservando a área superficial, garantindo elevada condução eletrônica.

Também não há muitos trabalhos que envolvem o estudo de soluções sólidas deste tipo, preparadas a partir de mistura de óxidos.

### 3.5 DEFEITOS PUNTUAIS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO PARA SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$

Nesta seção é discutido brevemente uma descrição termodinâmica qualitativa da não-estequiometria de soluções sólidas  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  de elevada área superficial, proposta por Janvier *et al* [50]. Neste modelo a subrede aniônica demonstrou seguir comportamento termodinâmico ideal e a subrede catiônica foi descrita por uma solução sólida não ideal, na qual os elementos estruturais  $\text{Ce}_{\text{Ce}}^x$ ,  $\text{Zr}_{\text{Ce}}^x$ ,  $(\text{Zr}_{\text{Ce}}^x, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$  interagem um com o outro. Os autores argumentaram que, na faixa de temperatura e pressão investigados, a superfície é o principal contribuinte para a troca de oxigênio entre a fase gasosa e  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Com esta limitação, eles avaliaram que a entalpia padrão de redução (formação de vacância de oxigênio bivalente) é 2,09 eV para o  $\text{CeO}_2$ . Outros autores encontraram valor semelhante para céria nanocristalina [50]. Elevada densidade de defeitos em materiais nanocristalinos fornecem um grande número de sítios ativos, para condução iônica com elevada difusividade via interfaces, promovendo rápida cinética. Química de defeitos e mecanismos de transporte são frequentemente investigados por medidas de condutividade elétrica [51,52]. Céria pura, na forma nanocristalina, exhibe elevada

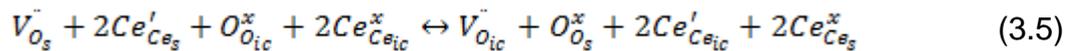
condutividade eletrônica e menor entalpia de redução, em comparação com céria microcristalina.

O equilíbrio entre oxigênio gasoso (870-20000 Pa) e vários pós do sistema  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,36$ ), de alta área superficial, já discutido na seção 2.6, foram estudados por termogravimetria, para compreender a natureza e o comportamento dos defeitos pontuais [53]. Medindo a variação de massa, em diferentes pressões parciais de oxigênio, pode-se obter a variação experimental da concentração de vacâncias de oxigênio na superfície da solução sólida em função da pressão parcial de oxigênio e concentração do íon  $Zr^{+4}$ . A subrede aniônica demonstrou seguir um comportamento ideal termodinâmico, sendo a concentração de vacâncias de oxigênio proporcional à  $P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ . Comparando as variações teóricas e experimentais da concentração de vacâncias de oxigênio em função da concentração do íon  $Zr^{+4}$ , observou-se que a subrede catiônica era satisfatoriamente descrita por um modelo não ideal (regular) na qual os coeficientes de atividade dos elementos estruturais  $Ce_{Ce}^x$ ,  $Zr_{Ce}^x$ , e o defeito associado  $(Zr_{Ce}^x, Ce'_{Ce})'$  são diferentes de 1.

Também foram obtidos dados experimentais da  $[V_O^{\bullet}]$  em função da  $P_{O_2}$  e  $x$  para  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  para amostras em pó (0,400 g), as quais foram introduzidas em um forno preaquecido a 600 °C. O forno foi evacuado até 0,01 Pa. Durante este estágio as impurezas da superfície tais como  $H_2O$  e  $CO_2$  são desorvidos da amostra. Depois de 12 h sobre vácuo o peso foi estabilizado e  $O_2$  de referência ( $P_r = 870$  Pa) foi injetado. Houve um aumento no peso até atingir um regime constante depois de 10 h. A variação de massa ( $\Delta m$ ) foi medida até pressões parciais de  $O_2$  de 20000 Pa. Após cada aumento na  $P_{O_2}$  foi necessário 1 h para que o peso se mantivesse constante. Variação da massa da amostra em função da  $P_{O_2}$ , medidos no aumento e na diminuição da  $P_{O_2}$  (histerese) foram equivalentes, na qual é uma forte indicação de que o equilíbrio termodinâmico tinha sido atingido. Sobre estas condições, a mudança no peso da amostra com o aumento da  $P_{O_2}$  foi atribuída à troca de  $O_2$  entre a solução sólida e a fase gasosa, podendo ser relacionada com a mudança na  $[V_O^{\bullet}]$ . Encontrou-se para a superfície do  $CeO_2$  puro a 600 °C o

valor da constante de equilíbrio de  $K_e = 5,1 \cdot 10^{-7}$ . Somente a superfície (provavelmente as primeiras camadas atômicas) está envolvida no equilíbrio entre oxigênio gasoso e céria, de elevada área superficial, e a química de defeitos é aplicada à espécies na superfície, considerando que a periodicidade das posições atômicas nesta região não varia e a neutralidade elétrica é mantida.

Basicamente a reação entre oxigênio gasoso e um óxido é atingido devido à fixação de oxigênio na superfície, seguido pela difusão dentro da partícula via vacâncias de oxigênio. Moléculas de oxigênio são dissociadas em íons oxigênio antes de sua migração para o interior do cristal e a reação de equilíbrio da equação 3.4 na verdade torna-se:



onde os subscritos *s* e *ic* se referem a defeitos da superfície e do interior do cristal, respectivamente. O equilíbrio da reação (3.5) representa a migração da vacância de oxigênio no interior do cristal, na qual é acompanhada pela transferência de dois elétrons de íons cério da superfície para átomos de cério no interior do cristal (não há deslocamento de íons cérios). Em elevadas temperaturas, a troca entre superfície e o interior do cristal, de acordo com a reação (3.5), é rápida e a  $[V_O^-]$  na região da superfície é idêntica à do interior do cristal ( $[V_{O_s}^-] = [V_{O_{ic}}^-]$ ). Em temperaturas moderadas e no caso da solução sólida  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ , a concentração de vacâncias de oxigênio resulta do equilíbrio descrito na reação 3.5. A diferença entre os valores de  $\Delta H^0$  do equilíbrio no interior do cristal (3.4) e na superfície (3.5), no caso do  $CeO_2$ , é certamente devido à contribuição da energia de superfície para a energia livre de Gibbs e, portanto, os sítios de oxigênio próximos da superfície são fortemente perturbados, comparado aos do interior do cristal, considerando que não há mudança na periodicidade da estrutura ou da neutralidade elétrica na superfície e no interior do cristal. O modelo, descrito por Janvier, permite uma simples interpretação qualitativa do desvio estequiométrico, comprovando que as características superficiais do pó são importantes para a mobilidade dos

portadores de cargas, ou mesmo, a superfície exposta do eletrólito em contato com o cátodo e anodo formando as *TPB* (*triple phase boundary*).

Este estudo é importante, uma vez que, para a medida do domínio eletrolítico das soluções sólidas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  é necessário conhecer um tempo de partida para saber se o equilíbrio termodinâmico foi estabelecido, se não, corre-se o risco de grandes desvios nos valores de condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio. Além do controle sobre o tempo, na qual deve-se esperar estabilizar o sistema, é importante considerar também as características de adsorção e desorção de gases na superfície da amostra.

### **3.6 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS BASEADAS EM $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$**

Como já foi discutido na seção 3.3, soluções sólidas do tipo  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  apresentam propriedades catalíticas melhores que a céria pura. Uma maneira de medir o potencial de catálise de um óxido é a OSC (do inglês *oxygen storage-release capacity*). OSC está relacionada com a habilidade do óxido formar vacâncias de oxigênio em atmosferas pobres de oxigênio e, preencher estas vacâncias em uma atmosfera rica em oxigênio. Esta capacidade está diretamente relacionada com a máxima quantidade de vacâncias de oxigênio que podem ser criadas no equilíbrio em uma atmosfera pobre em oxigênio.

Para a redução dos gases de exaustão, provenientes da combustão interna em motores de automóveis, a difusão de vacâncias limita a extensão da reação catalítica. Um gradiente da concentração de vacâncias fornece a força motriz para a dissociação de NO (subproduto da combustão do combustível de veículos automotores), adsorvido à superfície, em  $\text{N}_2$ .

Yuan *et al* [54] investigaram a influência de CaO e MgO na microestrutura e na capacidade dinâmica da composição  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_{2,00}$  em armazenar oxigênio (OSC). Espectroscopia Raman e observações em microscopia de transmissão de alta resolução confirmou, que depois da

dopagem com MgO e CaO, mais defeitos na rede da fluorita e vacâncias de oxigênio foram produzidos devido ao efeito de compensação de carga e de raio iônico. Observou-se um aumento da estabilidade térmica da fase com a dopagem.

Xiaodong *et al* [55] investigaram a influência de  $MnO_x$  na solução sólida céria-zircônia. Soluções sólidas de  $Ce_{0,5}Zr_{0,5-x}Mn_xO_y$  ( $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5$ ) foram preparadas pelo método sol-gel. Para medir a capacidade total de armazenar oxigênio (OSCC) foram usados pulso de CO e ciclos de medida CO-O<sub>2</sub> para avaliar a capacidade dinâmica de armazenar oxigênio (OSC). O método de dopagem promoveu fortes interações entre o óxido de manganês e céria, ambos se encontram em sítios da rede cristalina no interior das partículas e na superfície. Somente uma pequena parte dos cátions Mn são incorporados dentro da rede da céria para formar soluções sólidas e o restante permaneceu como  $Mn_3O_4$  finamente disperso na superfície. O comportamento da OSC destes materiais foram influenciados pela quantidade de dopante Mn e a sua solubilidade na rede do  $CeO_2$ . A capacidade de armazenar e liberar oxigênio (OSC) é muito afetada pela disponibilidade dos componentes estruturais, que armazenam oxigênio (vacâncias de oxigênio) em ciclos de medida em baixa frequência de pulsos. Enquanto que, a concentração de defeitos na rede, a qual afeta a mobilidade do oxigênio, é o fator determinante em elevadas frequências de pulsos (OSSC). O processo de redução deste sistema é muito dependente da cinética química, que envolve o transporte de íons oxigênio pelo mecanismo de vacâncias de oxigênio.

Terribile *et al* [56] investigaram o efeito de pequenas quantidades de Mn ( $x = 0,05$ ) em  $CeO_2-ZrO_2$  sobre a oxidação total do metano e hidrocarbonetos leves. Soluções sólidas  $CeO_2-ZrO_2$  dopadas com Mn elevam consideravelmente a OSC e atividade catalítica para a combustão do metano [54]. Estes pesquisadores demonstraram que os defeitos iônicos são criados por um mecanismo de compensação de cargas devido à presença de  $Mn^{+x}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) com cargas distintas, da mesma maneira que Xiaodong [55] e colaboradores encontraram.

Sakai *et al* [4] publicaram que a taxa de troca superficial e a difusividade de isótopos de oxigênio para a composição  $\{(CeO_2)_{0,5}(ZrO_2)_{0,5}\}_{0,65}(YO_{1,5})_{0,35}$  são comparáveis à composição  $\{(CeO_2)_{0,5}(ZrO_2)_{0,5}\}_{0,8}(YO_{1,5})_{0,2}$ . Expansão química devido à redução do íon cério foi bem menor, quando comparada com o sistema céria dopada com terras raras.

Minami *et al* [57] sintetizaram, pela calcinação a 1000 °C de pós oxalatos co-precipitados, as soluções sólidas  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_{2,0}$ ,  $Ce_{0,64}Zr_{0,16}Bi_{0,20}O_{1,90}$  e  $Ce_{0,64}Zr_{0,16}Y_{0,20}O_{1,90}$ . Solução sólida céria-zircônia dopada com  $Bi_2O_3$  pode liberar e armazenar oxigênio eficientemente em menores temperaturas (327 °C). A razão para tal comportamento é atribuída à formação de vacâncias de oxigênio, que aumentam a mobilidade aniônica pela substituição de  $Ce^{+4}$  ou  $Zr^{+4}$  da rede cristalina por  $Bi^{+3}$ , e também devido à simultânea redução de  $Ce^{+4}$  e  $Bi^{+3}$  na solução sólida  $Ce_{0,64}Zr_{0,16}Bi_{0,20}O_{1,90}$ .

Mei *et al* [58] sintetizaram CeYZrO (onde Ce = 68 % em peso, Y = 2 % em peso e Zr = 30 % em peso) por co-precipitação. Quando comparado CeYZrO com CeZrO (onde Ce = 75 % em peso e Zr = 25 % em peso), observou-se que a dopagem com ítria aumenta a área específica superficial e a estabilidade térmica.

Hu *et al* [59] prepararam soluções sólidas  $Ce_{0,6}Zr_{0,3}RE_{0,1}O_{2,0}$  (RE= Y, La, Pr, Tb) pela técnica de co-precipitação. Difração de raios X e espectroscopia Raman confirmaram que estas soluções sólidas são cúbicas tipo fluorita. Os diferentes raios iônicos afetam de forma distinta os parâmetros de rede das soluções sólidas. Na tabela 2.3 são apresentados parâmetros de rede para céria pura, dopada com 40 %mol de  $ZrO_2$  e co-dopada com 5 %mol de  $Y_2O_3$ .

Tabela 3.3 Influência de íons dopantes sobre o parâmetro de rede.

Adaptado de Y. HU et al, J. Rare Earths, Vol. 24, Dec. (2006) p.86 [59].

Composições	Raio Iônico (nm)	$d_{interplanar}$ (111) (nm)	Parâmetro Rede (nm)
$CeO_2$	$Ce^{+4}$ ; 0,097	0,3123	0,5409
$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_{2,0}$	$Zr^{+4}$ ; 0,084	0,3108	0,5383
$Ce_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{2,0}$	$Y^{+3}$ ; 0,102	0,3114	0,5393

### 3.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO

Boaro *et al* [60] estudaram as propriedades elétricas da solução sólida  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2,00}$  nanocristalina através da técnica de quatro pontos em corrente contínua e espectroscopia de impedância entre 450-548 °C e  $P_{\text{O}_2}$  entre  $10^{-3}$ -1 atm. Os resultados foram comparados com amostras microcristalinas de composição semelhante. Ambas amostras nanocristalina e microcristalina exibiram condução mista, prevalecendo a contribuição eletrônica. Entretanto, os óxidos nanocristalinos demonstraram uma contribuição iônica maior devido ao aumento na mobilidade da vacância aniônica (uma ordem de magnitude maior). Em contraste com  $\text{CeO}_2$  puro, a condutividade eletrônica e a energia de ativação para difusão são semelhantes em ambos materiais nano e microcristalino. Isto poderia explicar o comportamento de redox semelhantes exibido por amostras de elevada e baixa área superficial. Diagramas de Nyquist da  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2,00}$  demonstraram espectros de apenas um arco, cujo tamanho diminui com a temperatura. A depressão do arco abaixo do eixo real é desprezível. Esta característica pode ser interpretada como homogeneidade química, ou seja, os defeitos formadores de portadores de cargas estão homogeneamente distribuídos. Gráficos de  $\log \sigma$  em função do  $\log P_{\text{O}_2}$  apresentou um comportamento linear com uma inclinação de aproximadamente  $-1/5$ . Este comportamento é devido à condução de elétrons e vacâncias aniônicas (fixada pela concentração de impurezas aliovalentes). Condutividade iônica ocorre através de difusão aniônica pelo mecanismo de vacâncias, enquanto a condutividade eletrônica ocorre por saltos de pequenos “*polarons*” entre íons cério [61].

Elevada densidade de interfaces em materiais nanocristalinos geram um grande número de caminhos preferenciais de difusão (tipo curto-circuito). Estes materiais exibem elevada difusividade em relação à monocristais ou policristais com a mesma composição química. Contornos de grão são caracterizados pela reduzida densidade atômica e espaçamentos atômicos diferentes daquele

do interior do grão. O que gera estes defeitos é o encontro de redes cristalinas com diferentes orientações cristalográficas [62].

Kawamura *et al* [63] investigaram a condutividade elétrica do sistema  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2)_{0,9}(\text{CaO})_{0,1}$  com  $0,1 \leq x \leq 1,0$  pela técnica de quatro pontos entre 900-1300 °C em função da pressão parcial de oxigênio entre  $1-10^{-15}$  atm. Na região  $0,4 \leq x \leq 1,0$ , a condutividade elétrica é separada em iônica e eletrônica usando a relação  $\sigma = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_e P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ . Condução elétrica a  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  é essencialmente iônica. Condutividade eletrônica aumenta com o teor de  $\text{CeO}_2$  e exibe um máximo a  $x \cong 0,6$ , e depois diminui com a variável  $x$ , enquanto que a condutividade iônica se comporta ao contrário. No sistema céria-zircônia dopada com cálcia, a solução sólida apresenta baixa condutividade iônica e elevada condução eletrônica.

Xiong *et al* [64] mediram a condutividade eletrônica de soluções sólidas  $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x]_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$  e  $x = 0$  a 1, intervalos de 0,1, em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio. O principal portador de carga foi elétrons para composições com  $x \geq 0,1$  em todo intervalo de pressão parcial de oxigênio medido ( $\log(P_{\text{O}_2}/\text{Pa}) = -6 \text{ a } 3$ ). Com o aumento da concentração de  $\text{CeO}_2$  a condutividade eletrônica drasticamente aumenta para  $x = 0$  a 0,5 e ligeiramente diminui para  $x = 0,5$  a 1,0 demonstrando um máximo a  $x = 0,5$ . Condutividade eletrônica é proporcional a  $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$  em elevadas pressões parciais de oxigênio e a  $P_{\text{O}_2}^{-1/m}$  ( $m \leq -4$ ) em menores pressões parciais de oxigênio. Isto pode ser atribuído à íons  $\text{Ce}^{+4}$ , que em solução sólida com baixa concentração de  $\text{CeO}_2$ , foram reduzidos mais facilmente.

Sakai *et al* [4] investigaram a condutividade eletrônica (elétrons/buraco), propriedades de transporte de íons oxigênio e o comportamento de expansão térmica da solução sólida  $\{(\text{CeO}_2)_{0,5}(\text{ZrO}_2)_{0,5}\}_{0,65}(\text{YO}_{1,5})_{0,35}$ . O efeito do teor de ítria foi examinado comparando os dados com  $\{(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x\}_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$ . Condutividade eletrônica da composição  $\{(\text{CeO}_2)_{0,5}(\text{ZrO}_2)_{0,5}\}_{0,65}(\text{YO}_{1,5})_{0,35}$  foi medida pelo método de bloqueio iônico e a mesma foi uma ordem de magnitude menor que a composição  $\{(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x\}_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$ .

### 3.8 FORMAÇÃO DE FASES INTERMEDIÁRIAS E SECUNDÁRIAS

Kawamura *et al* [63] prepararam  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2)_{0,9}(\text{CaO})_{0,1}$  com  $0,1 \leq x \leq 1,0$  por reação no estado sólido de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , todos com 99,99 % pureza e previamente misturados em um *mortar* de alumina. Os pós foram calcinados em cadinhos de alumina a 1400 °C por 4 horas de patamar a fim de obter as soluções sólidas. Nenhum pico de difração referente à impurezas foi detectado em difração de raios X. Os pós exibiram estrutura cristalina monofásica cúbica tipo fluorita. A relação entre o parâmetro de rede e o teor de  $\text{ZrO}_2$  foi linear sem qualquer descontinuidade que indique a existência de fases secundárias.

Maschio *et al* [65] investigaram a influência de 1 %mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na microestrutura de  $\text{CeO}_2$  dopada com 20 %mol  $\text{ZrO}_2$ . Todas as amostras apresentaram estrutura cúbica da fluorita e a adição destes óxidos em pequena quantidade reduzem consideravelmente o tamanho de grão em relação a  $\text{CeO}_2$  dopada com 20 %mol  $\text{ZrO}_2$ . Todos os sais de nitrato dos metais utilizados apresentavam 99,99 % de pureza. Entretanto, fases diferentes surgiram em pontos triplos. Nestes locais apareceram algo protuberante ou de características de exudação. Os pesquisadores atribuíram a uma fase intermediária no contorno de grão, que fluía durante o processo de resfriamento e então, se cristalizava no mesmo lugar.

Sakai *et al* [4] prepararam as soluções sólidas  $\{(\text{CeO}_2)_{0,5}(\text{ZrO}_2)_{0,5}\}_{0,65}(\text{YO}_{1,5})_{0,35}$  e  $\{(\text{CeO}_2)_{0,5}(\text{ZrO}_2)_{0,5}\}_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$  por reação no estado sólido de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ambos *Wako*<sup>®</sup>) e  $\text{ZrO}_2$  monoclinica (*TOSOH TZ-0*<sup>®</sup>). Corpos de prova prensados isostaticamente foram sinterizados a 1600 °C durante 10 h e densidade média de 99 % da densidade teórica foi obtida. Nenhum pico de difração de raios X foi observado para impurezas ou fases secundárias silicosas de amostras sinterizadas. Apenas a fase cúbica tipo fluorita foi identificada.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As matérias primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos estão listados na tabela 4.1

Tabela 4.1 Matérias primas utilizadas.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Fornecedor</b>
ZrO <sub>2</sub> -TZ-0 (monoclínica)	TOSOH
ZrO <sub>2</sub> – TZ – 8 (cúbica)	TOSOH
CeO <sub>2</sub> – 99,9 % pureza	ALDRICH
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 99,99 % pureza	ALFA AESAR
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 99,9 % pureza	ALDRICH
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	ALDRICH
Polivinil Butiral 98 (PVB B-98)	SOLUTIA

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a obtenção e caracterização das amostras:

- Balança de precisão Gehaka – BG440
- Balança de alta precisão Mettler-Toledo (AX204) – erro relativo de 10<sup>-4</sup>
- Jarro de polietileno de alto peso molar (HDPE) – Nalgene
- Esferas para moagem de YTZ ( $\phi = 4,85$  mm) – TOSOH
- Estufa Soc. Fabbe Ltda
- Forno CM, Inc – Temperatura máxima de 1700 °C.
- Prensa Uniaxial Schwing Siwa – Capacidade de 15 toneladas
- Prensa isostática CP360/AIP
- Politriz MiniMet<sup>®</sup> 1000/Grinder-Polisher/Buehler
- Ultra-som Ultrasonic Processor (500 W, 20 KHz)
- Analisador de impedância LF modelo HP 4192A
- Multímetro Agilent 3442-0A/34401A
- Multímetro Digital HP 3457 A/HP 3468A

- Controlador de temperatura Incon/Gefran 500 e Incon TD 502
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30 TMP (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE – DEMa)
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30 FEG equipado com microanálise Link Analitical - ISIS (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE – DEMa)
- Difratorômetro de raios-X modelo D5000 – Siemens – radiação Cu K $\alpha$  (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE – DEMa)

## 4.2 COMPOSIÇÕES QUÍMICAS

Na tabela 4.2 são apresentados os sistemas cerâmicos estudados neste trabalho:

Tabela 4.2 Nomenclatura e composição química dos eletrólitos cerâmicos estudados neste trabalho.

Nomenclatura	Composição Química	Matérias Primas (%mol)				
		CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CZ5Y	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	80	10	5	-	-
CZ8Y	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	74	10	8	-	-
CZ12Y	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	12	-	-
CZ5Gd	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	80	10	-	5	-
CZ8Gd	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	74	10	-	8	-
CZ12Gd	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	-	12	-
CZ12YC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	12	-	-
CZ12GdC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	-	12	-
CZ12Y1,00L	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	12	-	1
CZ12Gd1,00L	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	66	10	-	12	1
Z8Y	Zr <sub>0,84</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	-	84	8	-	-

Todas as composições foram preparadas pelo método tradicional de mistura de óxidos. Composições CZ12Y e CZ12Gd sinterizadas a 1500 e 1600 °C foram escolhidas para estudar o efeito de calcinações sucessivas dos pós

(CZ12YC e CZ12GdC), intercaladas por processos de moagem. Composições CZ12Y e CZ12Gd sinterizadas a 1500 e 1600 °C também foram escolhidas para estudar o efeito da adição de 1 %mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L). Nos resultados e discussões serão apresentados os motivos pelos quais optou-se por essas composições químicas e esses procedimentos. Como a zircônia estabilizada com 8 %mol de ítria é considerada um padrão para eletrólitos de *PaCOS*, corpos de prova deste material foram preparados e caracterizados nas mesmas condições que as outras composições estudadas neste trabalho, com o objetivo de comparar os valores de condutividade elétrica das amostras em estudo com o material universalmente tido como padrão (Z8Y).

Na tabela 4.3 é apresentado a análise química por fluorescência de raios X do  $\text{CeO}_2$  utilizado neste trabalho.

Tabela 4.3 Análise química da matéria prima  $\text{CeO}_2$ .

<b>Impurezas</b>	<b>% em peso</b>
$\text{SiO}_2$	0,014
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,019
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,019

### **4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

O sistema particulado com a composição química  $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$  foi fornecida pela TOSOH<sup>®</sup>, sendo apenas misturada com polivinil butiral seguida de conformação e sinterização.

#### **4.3.1 MISTURA DE ÓXIDOS**

O processo de obtenção dos pós co-dopados, preparados neste trabalho, consistiu na mistura convencional das matérias primas em moinho de

esferas vibratório, com álcool isopropílico em jarro de polietileno e contendo como elementos de moagem esferas de zircônia tetragonal YTZ ( $\phi = 4,85$  mm) fornecida pela TOSOH<sup>®</sup>. Adicionou-se ao jarro uma certa quantidade de massa de material, álcool isopropílico e 1 % em massa de polivinil butiral, utilizado como defloculante e ligante. Após aproximadamente 24 horas de mistura as composições foram secadas, utilizando fluxo de ar quente e em seguida o pó obtido foi granulado em malha de Nylon<sup>®</sup> 80 mesh. O processo de secagem em fluxo de ar quente é necessário para acelerar o processo de secagem da suspensão evitando a separação dos componentes da mistura por sedimentação. As composições CZ12YC e CZ12GdC foram calcinadas a 800 °C durante uma hora de patamar. O processo de mistura seguido de calcinação foi repetido duas vezes. No final adicionou-se 1 % em massa PVB B-98 e a mistura foi novamente homogeneizada em moinho vibratório.

Na figura 4.1 é mostrado o fluxograma do processamento através da mistura de óxidos para as composições que não foram calcinadas nem aditivadas.

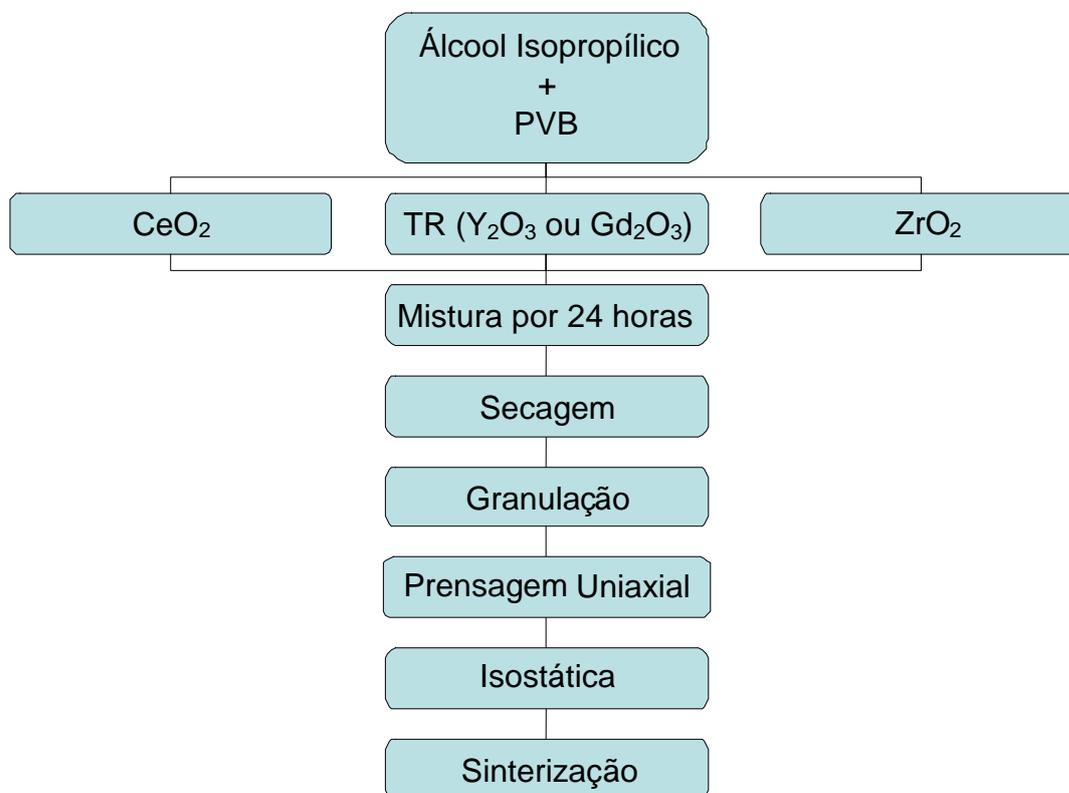


Figura 4.1 Fluxograma de preparação dos pós através de mistura de óxidos.

### **4.3.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

As amostras foram conformadas, por prensagem uniaxial com 30 MPa, na forma de pastilhas com  $9,6 \pm 0,2$  mm de diâmetro e espessuras com  $2,5 \pm 0,5$  mm. Em seguida as pastilhas foram hermeticamente encapsuladas em um invólucro termoplástico e prensadas isostaticamente a 200 MPa.

### **4.3.3 SINTERIZAÇÃO**

As amostras foram sinterizadas em barcas de zircônia preenchidas com base de pó de céria calcinado a 1600 °C durante duas horas. Para cada material sinterizado foi estabelecido um mesmo procedimento de sinterização, sendo variada apenas a temperatura do patamar. A taxa de aquecimento inicial foi de 300 °C/h com um primeiro patamar a 400 °C por 30 minutos para garantir a degradação do PVB B-98. Em seguida, a taxa de aquecimento foi de 800 °C/h até atingir a temperatura de patamar e mantidas durante duas horas na atmosfera ambiente. A taxa de resfriamento foi de 1000 °C/h até aproximadamente 500 °C. A temperatura do patamar variou entre 1350 e 1600 °C.

### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

As seguintes técnicas foram utilizadas para a caracterização dos corpos de prova: medida de densidade a verde pelo método geométrico, densidade do corpo sinterizado pela técnica de Archimedes, difração de raios X, espectroscopia de impedância na atmosfera ambiente e em baixas pressões parciais de oxigênio e microscopia eletrônica de varredura com microanálise.

#### 4.4.1 DENSIDADE A VERDE E DENSIDADE DO CORPO SINTERIZADO

Densidade a verde das amostras foram calculadas pela determinação da massa em balança analítica de precisão (Metler Toledo<sup>®</sup>) e medindo suas dimensões utilizando um micromêtro.

Medidas de densidade do corpo sinterizado foram realizadas utilizando-se o princípio de Arquimedes [66]. Mediu-se o peso das amostras sinterizadas ( $P_s$ ) e em seguida as amostras foram mantidas em álcool isopropílico durante 24 horas. As amostras foram pesadas em uma balança semianalítica com um dispositivo que permite a medida do peso imerso em um fluido ( $P_i$ ). Após a medida do peso imerso mediu-se o peso úmido ( $P_u$ ). O dispositivo possui um porta amostra com um fio muito fino para minimizar o erro associado, devido ao empuxo do próprio suporte. O fluido utilizado foi álcool isopropílico. Com base no princípio de Arquimedes, calculou-se a densidade do corpo ( $D_c$ ) de cada amostra pela equação 3.1.

$$DC = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_L \quad (4.1)$$

onde  $\rho_L$  é a densidade do álcool isopropílico.

#### 4.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de difratometria de raios X de corpos sinterizados foram conduzidos em um difratômetro Siemens<sup>®</sup> D 5005, radiação Cu  $K_\alpha$  com ângulo  $2\theta$  variando de 15 a 90 ° com passo de 0,033 °/s para identificação qualitativa de fases. Para análise do parâmetro de rede foram utilizados também passos de 0,02 °/2s. O fenômeno de difração de raios X ocorreu na superfície das pastilhas sem nenhuma preparação prévia, isto é, exatamente como obtida após a sinterização. Em alguns casos houve preparação de superfície para o

ensaio de difração de raios X, entretanto nestes casos, haverá uma maior explicação no decorrer deste trabalho. Através da relação de Bragg, equação 4.2, é obtido o espectro de difração.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.2)$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X,  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X.

#### **4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NA ATMOSFERA AMBIENTE E EM BAIXAS PRESSÕES PARCIAIS DE O<sub>2</sub>**

Para as medidas de propriedades elétricas, a técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada tanto na atmosfera ambiente como em baixas pressões parciais de oxigênio. Aplicaram-se eletrodos nas faces das pastilhas sinterizadas com o auxílio de um pincel. Como eletrodo utilizou-se tinta de platina (DEMETRON 308A) seguida de queima a 1100 °C durante 30 minutos. Utilizou-se o aparelho analisador de impedância LF modelo HP 4192A para obter o espectro de impedância onde a frequência variou entre 5 Hz e 13 MHz, com 10 pontos por década e nível de tensão de 0,5 V. Os espectros de impedância das amostras foram obtidos na atmosfera ambiente entre 250 °C e 500 °C com intervalos de 25 °C e erro de medida de temperatura de  $\pm 1$  °C. Em atmosferas redutoras, espectros de impedância foram obtidos em torno de 615 °C, para uma avaliação preliminar do domínio eletrolítico de alguns eletrólitos. Pressões parciais entre 0,21 e  $10^{-12}$  atm foram atingidas utilizando uma mistura de argônio com hidrogênio (Ar- 4 %H<sub>2</sub>).

Contribuições do grão e do contorno de grão para a condutividade elétrica total foram obtidas através do ajuste do espectro de impedância analisado por um programa computacional.

#### 4.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura foram preparadas amostras para a observação simples da superfície polida, superfícies polidas originadas a partir de cortes diametrais e superfícies de fratura. Para a análise de superfícies polidas, as pastilhas foram embutidas em resina termofixa e lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício com grana 240, 320, 400 e 600. Em seguida foram polidas numa politriz em um feltro apropriado com pasta de diamante de granulometrias de 15, 6, 3 e 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . Para a observação da microestrutura, as amostras sofreram ataque térmico a 100 °C abaixo da temperatura de sinterização durante 6 minutos. Em seguida as amostras foram coladas em suportes de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro para caracterização da microestrutura e microanálise, quando fosse conveniente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DENSIDADE A VERDE E DO CORPO SINTERIZADO

Os valores de densidade teórica foram calculados, para cada composição química estudada, a partir dos parâmetros de rede obtidos dos difratogramas de raios X de amostras sinterizadas a 1600 °C. Os difratogramas de raios X mostraram que todas as composições estudadas neste trabalho cristalizam na estrutura da fluorita. Parâmetros de rede podem ser refinados a partir de difratogramas de raios X e o volume da célula unitária é obtido e utilizado no cálculo da densidade teórica ( $\rho_{\text{teórica}}$ ) de acordo com a equação 5.1.

$$\rho_{\text{teórica}} = \Sigma(A)/N_a \cdot V \quad (5.1)$$

Por exemplo, um cristal com a composição química  $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ , que cristaliza na estrutura da fluorita, apresenta um difratograma indicando que a célula unitária tem um parâmetro de rede de 5,131 Å, com posições regulares da rede ocupada por 4 cátions onde todas as 8 posições intersticiais são preenchidas pelos ânions. Se todas as posições catiônicas estão ocupadas e as vacâncias de íons oxigênio ocorrem respeitando apenas a relação de sítios e o balanço de carga, então a tabela 5.1 pode ser construída, ou seja, a massa de cada íon por célula unitária é dada por (número de sítios).(fração ocupada).(massa atômica)/(número de Avogrado):

Tabela 5.1 Exemplo de cálculo de massa por célula unitária.

Íons	Massa por célula unitária (g/C.U.)
$\text{Zr}^{+4}$	$4 \times 0,85 \times 91,22 / (6,03 \cdot 10^{23})$
$\text{Ca}^{+2}$	$4 \times 0,15 \times 40,08 / (6,03 \cdot 10^{23})$
$\text{O}^{-2}$	$8 \times 1,85 \times 15,99 / (2,6 \cdot 10^{23})$
$\Sigma(A)/N_a$	$7,5 \cdot 10^{-22} \text{ g/C.U.}$

Aplicando a equação 5.1,  $\rho_{\text{teórica}} = 7,5 \cdot 10^{-22} / (5,131)^3$  resultando  $5,480 \text{ g/cm}^3$ , que é um resultado bem próximo do valor diretamente medido de  $5,477 \text{ g/cm}^3$  [67]. O cálculo das densidades teóricas encontra-se no apêndice A. Na tabela 5.2 encontra-se os valores de parâmetros de rede, o volume da célula unitária e a densidade teórica para algumas composições estudadas, obtidos a partir da análise dos difratogramas de raios X no programa Origin 8.0<sup>®</sup>.

Tabela 5.2 Parâmetro de rede, volume da célula unitária e densidade teórica.

Nomenclatura	Composição Química	Parâmetro de Rede (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
CZ5Y	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	5,3614	154,1113	6,95
CZ8Y	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	5,3592	153,9217	6,83
CZ12Y	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3273	151,1894	6,72
CZ12YC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3573	153,7581	6,61
CZ5Gd	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	5,3632	154,2666	7,24
CZ8Gd	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	5,3626	154,2148	7,26
CZ12Gd	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3619	154,1545	7,30
CZ12GdC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3804	155,7556	7,22

Os difratogramas de raios X serão discutidos nas seções seguintes. Para composições contendo ítrio como co-dopante aliovalente, o aumento no teor de Y<sup>+3</sup> que, substitui posições regulares catiônicas, provoca uma queda na densidade teórica. Esta característica é de se esperar pois a massa atômica do Y<sup>+3</sup> (88,906 g/mol) é bem menor que a massa atômica do Ce<sup>+4</sup> (140,116 g/mol). Para composições químicas contendo Gd<sup>+3</sup>, o aumento no teor deste elemento químico, provoca um aumento na densidade teórica e, está de acordo com o que realmente deveria ocorrer, pois apesar da queda na densidade devido à formação de vacâncias de oxigênio, a massa atômica do Gd<sup>+3</sup> (157,250 g/mol) é maior que a massa atômica do Ce<sup>+4</sup> (140,116 g/mol). Tanto no caso da dopagem com Y<sup>+3</sup> ou Gd<sup>+3</sup>, a concentração de vacâncias de íons oxigênio introduzida com a co-dopagem aliovalente para 5, 8 e 12 %mol

de  $Y^{+3}$  ou  $Gd^{+3}$  é de 0,05, 0,08 e 0,12 respectivamente. Entretanto, como já foi discutido na seção 3.3, a co-dopagem com  $Zr^{+4}$  também pode gerar um incremento na concentração de vacâncias de oxigênio, mas de uma forma menos controlada do que a adição de uma certa quantidade fixa de co-dopante aliovalente. Na tabela 5.3 são apresentados os raios iônicos e número de coordenação dos possíveis íons presentes na estrutura cristalina da estrutura da fluorita, considerada neste trabalho.

Tabela 5.3 Espécies iônicas e possíveis estados de valência, número de coordenação e raios iônicos de elementos químicos utilizados neste trabalho.

Adaptado de Shannon, Acta Cryst. (1976). A32, Mar. (1976) p.751 [68].

<b>Espécies Iônicas e Estado de Valência</b>	<b>Número de Coordenação</b>	<b>Raios Iônicos (nm)</b>
$Ce^{+4}$	8	0,0970
$Ce^{+3}$	8	0,1143
$Zr^{+4}$	8	0,0840
$Gd^{+3}$	8	0,1053
$Y^{+3}$	8	0,1019
$La^{+3}$	12	0,1360
$O^{-2}$	4	0,1380

Com o aumento do teor de co-dopante aliovalente  $Y^{+3}$ , observado na tabela 5.2, há uma tendência na diminuição do parâmetro de rede, algo que não deveria ocorrer, pois o  $Y^{+3}$  possui raio iônico maior que os cátions hospedeiros.

Na tabela 3.3, da seção 3.6, Yucai et al encontraram o valor de 5,409 Å para o parâmetro de rede da estrutura fluorita da  $CeO_2$ . Quando  $CeO_2$  é dopado com  $Zr^{+4}$  (de menor raio iônico) há uma diminuição do parâmetro de rede, se houver formação de solução sólida, e o parâmetro de rede passa a aumentar com a co-dopagem de  $Y^{+3}$  (de maior raio iônico) e com o aumento no teor deste co-dopante. Pode-se dizer que com o aumento do teor de co-

dopante aliovalente, não há uma considerável formação de solução sólida, provocando o aumento do parâmetro de rede, assim como a formação de defeitos tipo vacâncias de oxigênio, também contribuem para a diminuição do parâmetro de rede da célula unitária. O  $Y^{+3}$  não entra efetivamente em solução sólida. Neste caso seria mais plausível afirmar que quanto maior o teor de  $Y^{+3}$ , menor o parâmetro de rede porque muito provavelmente quando uma maior quantidade desse co-dopante aliovalente participa da sinterização, a maior parte contribui mais efetivamente na formação de fases secundárias durante o processo de sinterização não ficando disponível para a formação subsequente da solução sólida. Fica fácil entender se considerarmos que no caso da composição química  $Ce_{0,80}Zr_{0,10}Y_{0,10}O_{1,95-x}$ , o baixo teor de  $Y_2O_3$  participa em maior quantidade na formação de solução sólida, entretanto não gera uma quantidade considerável de defeitos portadores de carga que contribuirão na condutividade elétrica, mas com o aumento no teor de  $Y_2O_3$ , ocorre uma disputa do  $Y^{+3}$  entre formação de fases secundárias e solução sólida. Esta particularidade será analisada nos capítulos posteriores quando tratarmos de medidas elétricas.

No caso das composições químicas dopadas com  $Gd^{+3}$  (maior raio iônico) o mesmo efeito ocorre. Há uma queda mais amena no parâmetro de rede com o aumento no teor de  $Gd^{+3}$ . Este fato pode estar associado também à formação de fases secundárias, concorrendo com a formação de solução sólida, entretanto ocorre em menor escala e portanto pode haver uma maior quantidade de  $Gd^{+3}$  em solução sólida, do que participando de fases secundárias.

Deve-se considerar que o cálculo do parâmetro de rede deveria ser refinado utilizando técnicas mais sofisticadas como a de Rietveld, que garante pouco desvio padrão associado. Entretanto, esta técnica requer minuciosa padronização de experimentos como, utilização de passos lentos ( $2\theta$ ) e tempos de exposição prolongados.

Composições químicas denominadas CZ12YC e CZ12GdC são aquelas na qual o sistema particulado sofreu calcinações sucessivas como já foi descrito na seção 4.3.1. Para as duas composições químicas que foram

previamente calcinadas (CZ12YC e CZ12GdC), antes do processo de conformação, observa-se que houve uma queda na densidade teórica comparada às mesmas composições não calcinadas (CZ12Y e CZ12Gd). Este fato está diretamente relacionado com os parâmetros de rede analisados a partir dos difratogramas de raios X, ou seja, experimentalmente podemos dizer que a densidade teórica diminui com o processo de calcinação, porque o parâmetro de rede aumenta nos dois casos. Comparando as mesmas composições químicas calcinadas e não calcinadas, podemos afirmar que a calcinação do pó antes da conformação e sinterização, contribui positivamente na formação de solução sólida. Como o parâmetro de rede para as composições calcinadas aumentam e, os raios iônicos do  $Y^{+3}$  e  $Gd^{+3}$  são maiores que os raios iônicos dos cátions hospedeiros  $Ce^{+4}$  e  $Zr^{+4}$ , pode-se afirmar que este aumento no parâmetro de rede é justificado pela maior formação de solução sólida, em detrimento da formação de fases secundárias.

Na tabela 5.4 encontra-se a densidade a verde e a máxima densificação das composições estudadas ( $\rho_{MÁX}$ ) após sinterização, onde  $\% \rho_T$  é a porcentagem da densidade teórica. O tempo de patamar de sinterização foi de 2 horas. Densidade a verde e do corpo sinterizado foram obtidas pelas técnicas descritas na seção 4.4.1.

Tabela 5.4 Densidade a verde, de amostras sinterizadas e densificação das composições estudadas.

Composição	$\rho_{\text{VERDE}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_{\text{sinterização}}$ (°C)	$\rho_{\text{MÁX,CORPO}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	~% $\rho_T$
CZ5Y	4,2±0,1	1500	6,92±0,02	99,6
CZ8Y	4,13±0,04	1500	6,82±0,01	99,8
CZ12Y	4,09±0,05	1500	6,71±0,01	99,8
CZ12YC	3,96±0,04	1600	6,50±0,03	98,3
CZ5Gd	4,25±0,04	1550	7,08±0,01	97,8
CZ8Gd	4,29±0,05	1550	7,07±0,01	97,4
CZ12Gd	4,25±0,06	1550	7,13±0,02	97,7
CZ12GdC	4,25±0,05	1500	7,08±0,01	97,9

Observa-se na tabela 5.4 que as amostras contendo Gd<sup>+3</sup> como co-dopante aliovalente apresentam menores densificações comparadas à amostras contendo Y<sup>+3</sup>. Uma análise mais elaborada desses resultados será avaliada juntamente com a microestrutura e as propriedades elétricas. Nos gráficos da figura 5.1 são apresentadas as densificações das composições estudadas em função da temperatura de sinterização, sendo que com o aumento do teor de co-dopante ocorre diminuição na taxa de densificação.

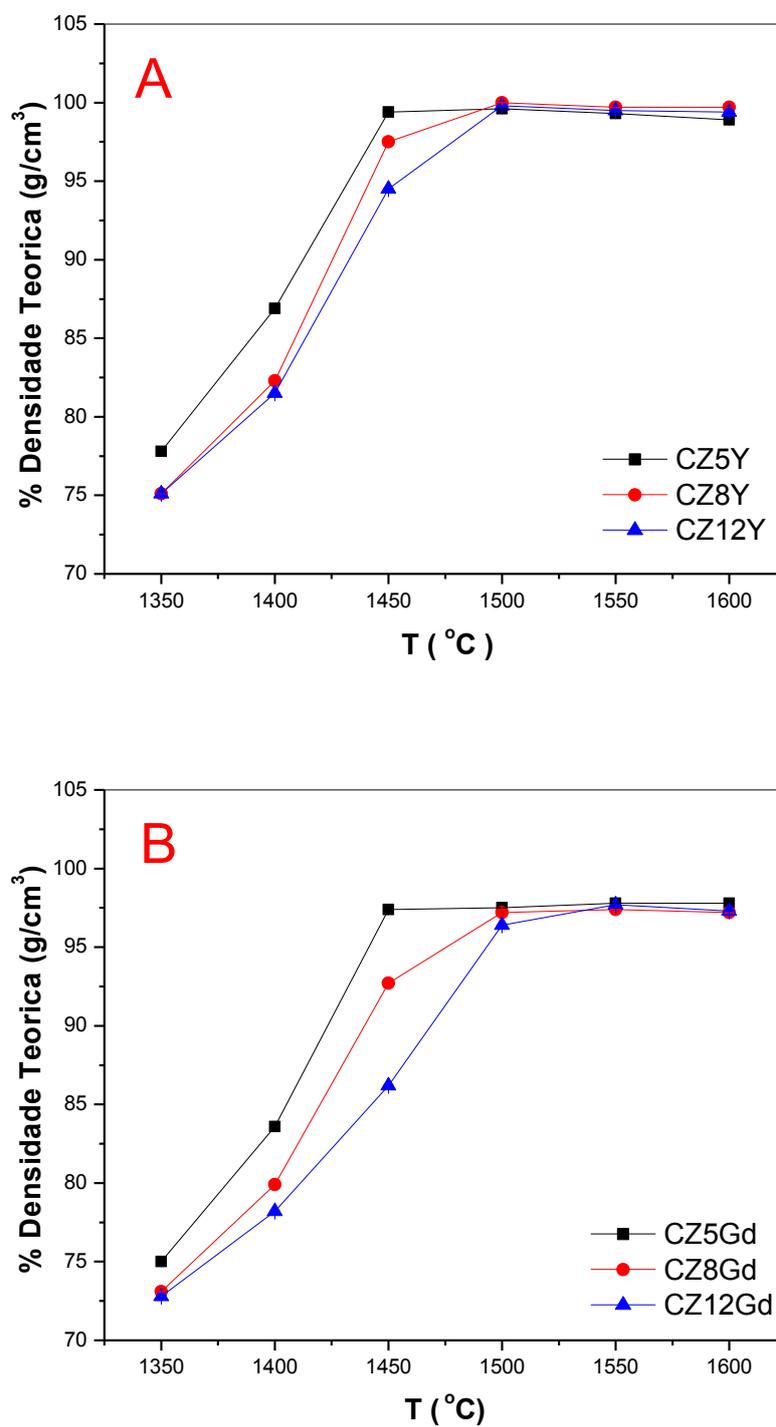


Figura 5.1 Porcentagem da densidade teórica em função da temperatura de sinterização para (A) amostras co-dopadas com  $Y^{+3}$  e (B) co-dopadas com  $Gd^{+3}$ .

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Ensaio de difração de raios X foram realizados para identificar as fases cristalinas presentes em amostras sinterizadas. Na figura 5.2 são apresentados os difratogramas de raios X para as composições contendo  $Y^{+3}$ , sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

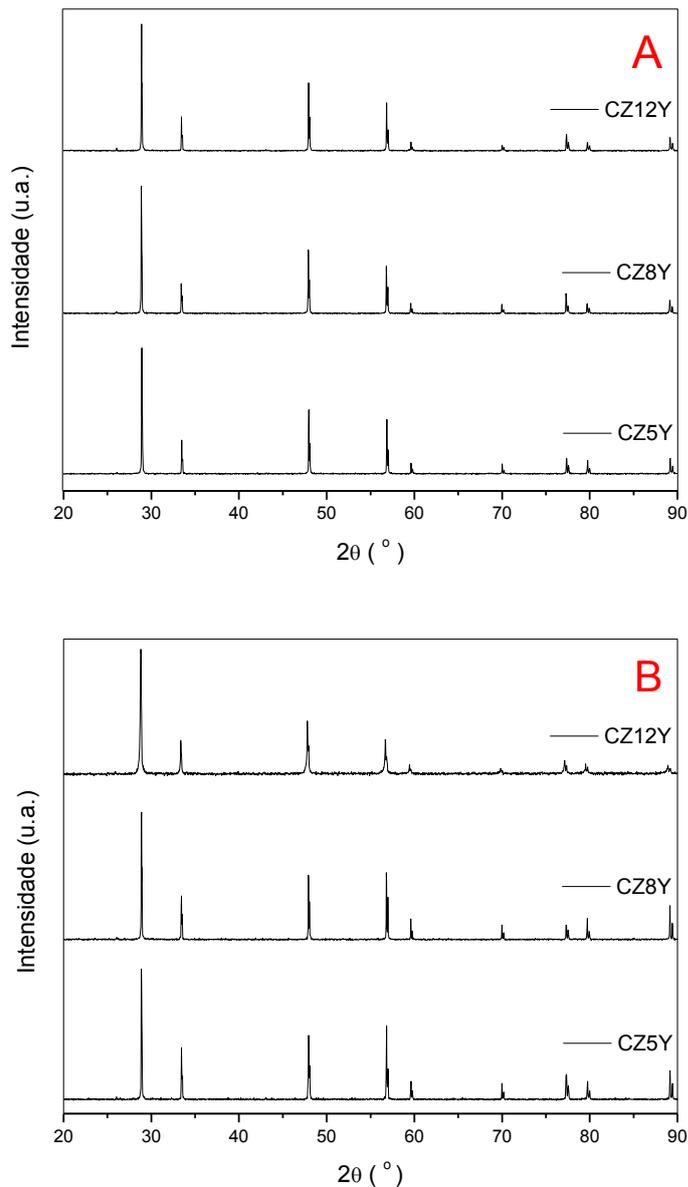


Figura 5.2 Difratogramas de raios X para composições co-dopadas com  $Y^{+3}$  sinterizadas: (A) 1500 °C e (B) 1600 °C durante 2 horas.

Para estas temperaturas de sinterização houve formação de solução sólida do tipo da fluorita sem a detecção de picos de fases secundárias. Nos gráficos da figura 5.3 são apresentados os difratogramas das composições contendo  $Gd^{+3}$ , sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

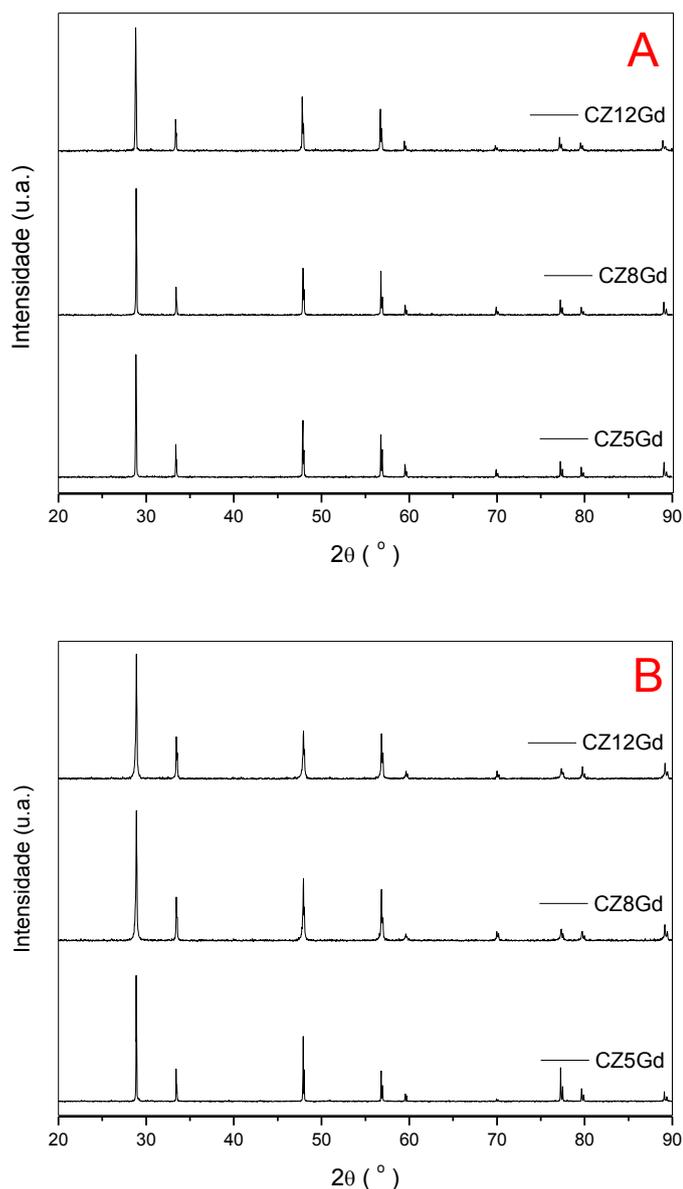


Figura 5.3 Difratogramas de raios X para composições dopadas com  $Gd^{+3}$  sinterizadas: (A) 1500 °C e (B) 1600 °C durante 2 horas.

Para composições químicas contendo  $Gd^{+3}$ , como co-dopante aliovalente, sinterizadas a 1500 e 1600 °C também ocorreu a formação de

solução sólida do tipo da fluorita sem a presença de picos de fases secundárias.

Na figura 5.4 são apresentados os difratogramas de raios X para as composições químicas CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, que foram previamente calcinadas como descrito na seção 4.3.1.

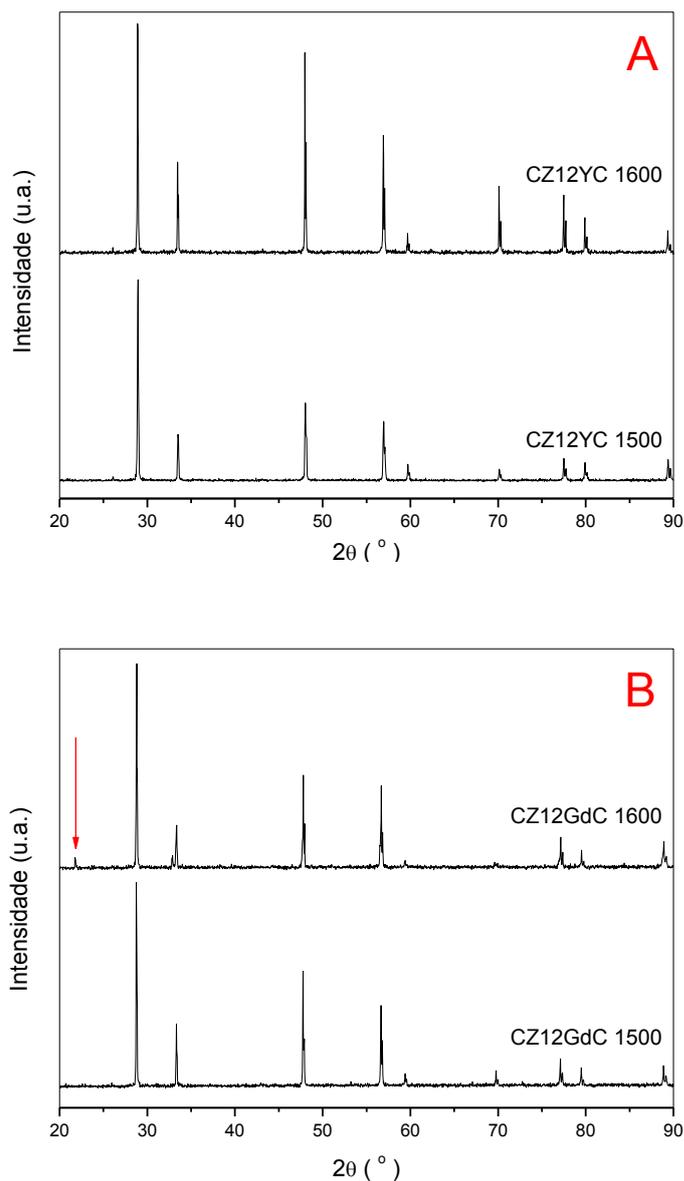


Figura 5.4 Difratogramas de raios X para composições sinterizadas a 1500 e 1600 °C previamente calcinadas: (A) co-dopada com  $Y^{+3}$  e (B) co-dopada com  $Gd^{+3}$ .

Dentre todas as amostras apresentadas na figura 5.4 apenas a CZ12GdC sinterizada a 1600 °C apresentou pico de difração de raios X adicional à estrutura fluorita e, encontra-se destacado com a seta vermelha e será discutido posteriormente na seção 5.4.

Na figura 5.5 são apresentados os difratogramas de raios X ampliados entre 56 e 58° de amostras CZ12YC, onde pode-se observar o pico da família de planos (311), e compará-los com o posicionamento dos mesmos picos para as amostras CZ12Y sinterizadas a 1500 e 1600 °C, que não foram previamente calcinadas.

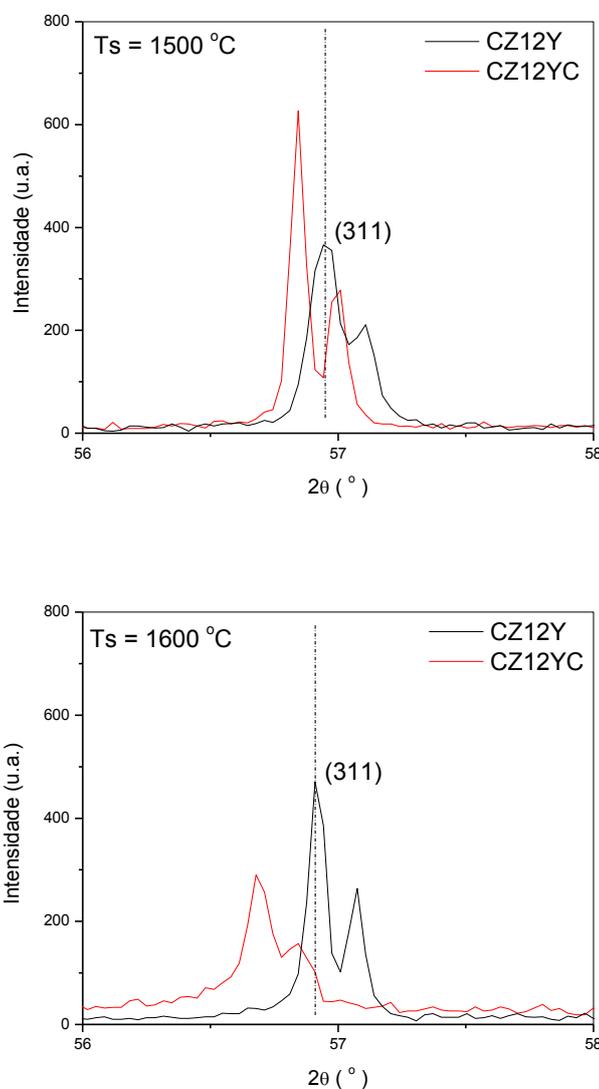


Figura 5.5 Difratogramas de raios X ampliados para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Comparando apenas as amostras CZ12Y, observamos que com o aumento da temperatura de sinterização de 1500 para 1600 °C o pico de difração de raios X é mais fino e intenso, indicando efetiva formação de solução sólida. Para as amostras CZ12YC, independente da temperatura de sinterização, há um deslocamento de pico para menores ângulos comparada às amostras CZ12Y, ou seja, o parâmetro de rede aumenta para composições que foram previamente calcinadas indicando maior concentração de  $Y^{+3}$  em solução sólida pois, de acordo com a lei de Bragg (equação 4.2), se os picos se deslocam para a esquerda, menores ângulos, significa que a distância interplanar da família de planos (311) está aumentando.

Os gráficos da figura 5.6 apresentam difratogramas de raios X ampliados entre 56 e 58° para as amostras CZ12GdC previamente calcinadas, onde pode-se observar o pico da família de planos (311), e compará-los com o posicionamento dos mesmos picos para as amostras CZ12Gd sinterizadas a 1500 e 1600 °C, que não foram previamente calcinadas.

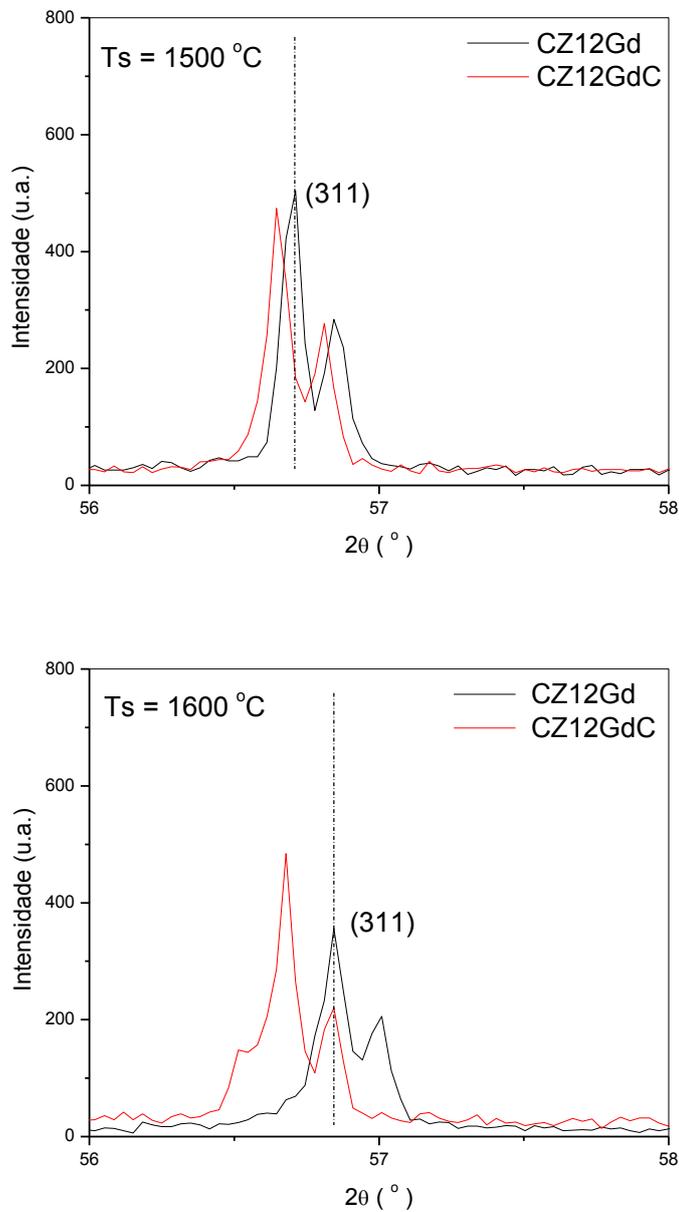


Figura 5.6 Difratomogramas de raios X ampliados para as composições químicas CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

No caso das amostras CZ12Gd, o aumento na temperatura de sinterização de 1500 para 1600 °C deslocou o pico para maiores ângulos, ou seja, neste sistema o  $Gd^{+3}$  está preferencialmente participando em maior quantidade das fases secundárias a 1600 °C. Para as amostras CZ12GdC, também independente da temperatura de sinterização, ocorre um

deslocamento de pico para menores ângulos comparada às amostras CZ12Gd indicando que o parâmetro de rede aumenta para composições que foram previamente calcinadas, indicando maior concentração de  $Gd^{+3}$  como já foi observado com o  $Y^{+3}$ .

Nos gráficos das figuras 5.5 e 5.6 pode-se observar com a ampliação do pico de difração de raios X, referente ao conjunto de planos da família (311), que existem dois picos. Como abordado na seção 3.2, Grover e Tyagy demonstraram que o aumento no teor de co-dopante aliovalente ( $Y^{+3}$  e  $Gd^{+3}$ ) resulta em picos de difração de raios X mais largos, o que pode estar associado à separação de fases destas composições em duas fases com parâmetros de rede muito próximos. Talvez, exista uma superposição de picos, resultando neste alargamento aparente, de tal maneira que fases secundárias muito semelhantes em estrutura cristalina e parâmetro de rede estão presentes na amostra e de certa forma “escondida” ou em menor quantidade, abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X (5 %mol).

Todos os resultados até agora apresentados revelam uma certa dificuldade no acompanhamento da formação de solução sólida das composições químicas contendo  $Y^{+3}$  ou  $Gd^{+3}$ . Aparentemente, não são detectados picos intensos referentes à outras estruturas cristalinas de fases secundárias. Sabe-se que em cerâmicas policristalinas, um baixo teor de fase bloqueante ao transporte de portadores de carga iônico distribuído no contorno de grão, já é o suficiente para deteriorar completamente a condutividade elétrica do contorno de grão. Solubilização dos dopantes no interior do grão está relacionada com a disputa de  $Y^{+3}$  e  $Gd^{+3}$  entre a formação de solução sólida e fases secundárias, determinada pela presença de pequenos níveis de impurezas tais como  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  e  $Al_2O_3$ . No decorrer deste trabalho dados calculados de parâmetro de rede, densidade e difratogramas de raios X, serão melhor analisados e comparados com dados de propriedades elétricas e micrografias.

### 5.3 EFEITO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DE CO-DOPANTES NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

#### 5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Y}_x)\text{Zr}_{0,1}$

Todas as amostras neste trabalho foram analisadas por espectroscopia de impedância, como descrito na seção 4.4.3. Na figura 5.7 são apresentados espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y, sinterizadas a 1450 °C durante duas horas de patamar.

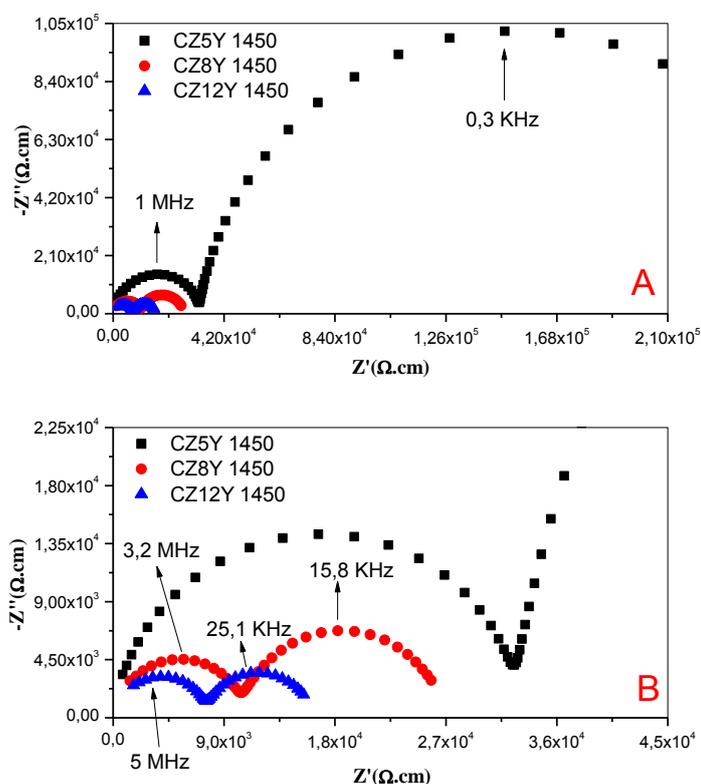


Figura 5.7 Espectros de impedância obtidos a 400 °C, para as amostras CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas a 1450 °C, por 2 horas. (A) espectro completo, (B) espectro ampliado.

Na figura 5.8 são apresentados os espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y, sinterizadas a 1500 e

1550 °C durante duas horas de patamar e na figura 5.9 os espectros para amostras sinterizadas a 1600 °C com 2 horas de patamar.

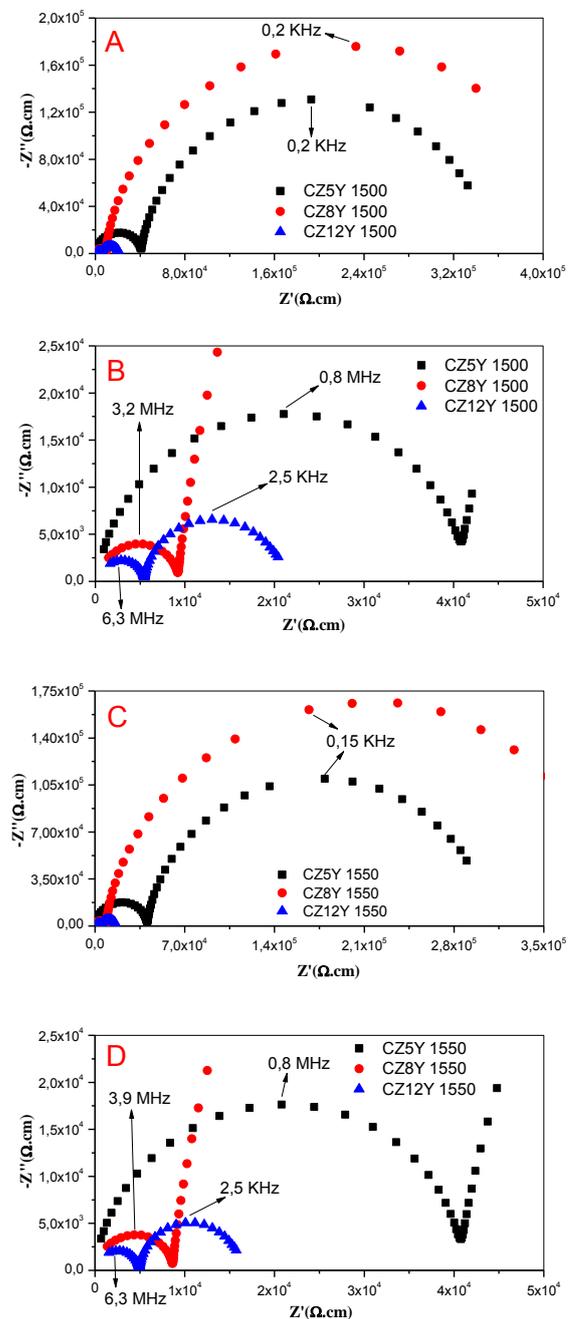


Figura 5.8 Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as amostras CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y: (A) e (B) espectro completo e ampliado para amostras sinterizadas a 1500 °C, (C) e (D) espectro completo e ampliado para amostras sinterizadas a 1550 °C.

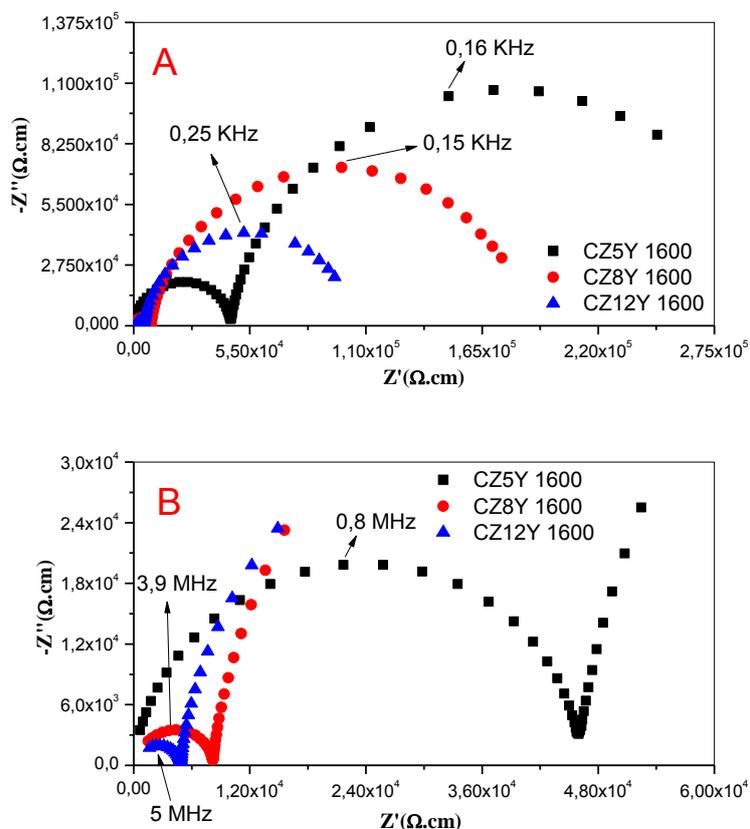


Figura 5.9 Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições químicas CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas a 1600 °C por 2 horas. (A) espectro completo e (B) espectro ampliado.

Na figura 5.7 é observado que em amostras sinterizadas a 1450 °C quando a concentração do íon  $Y^{+3}$  aumenta, tanto a resistividade do grão como do contorno de grão diminuem. O aumento da condutividade do grão está relacionado diretamente com a concentração de vacâncias de oxigênio que é determinada principalmente pela concentração do co-dopante  $Y_2O_3$ . As composições CZ8Y e CZ12Y, como já discutido na seção 2.3, apresentam valores de capacitância do contorno de grão comparáveis aos valores de capacitância dos grãos. Geralmente, esta característica está associada à ausência ou baixa polarização de cargas espaciais na região do contorno de grão que, quando presentes, bloqueiam o transporte dos portadores de carga iônico. Este fenômeno de polarização pode ocorrer intrinsecamente na camada

de carga espacial ou pode ser mais pronunciada se houver a presença de alguma fase bloqueante que, geralmente são filmes baseados em sílica.

Com o aumento da temperatura de sinterização de 1450 para 1500 °C, figuras 5.7 e 5.8, é observado decréscimo na resistividade do grão, que pode ser associado à maiores teores de  $Y^{+3}$  em solução sólida. É observado também que a resistividade do grão diminui com o aumento da concentração do íon  $Y^{+3}$ . Com excessão da composição CZ12Y sinterizada a 1500 °C, as composições químicas CZ5Y e CZ8Y sinterizadas a 1500 °C apresentam uma elevada resistividade e capacitância do contorno de grão comparada ao grão. Este comportamento pode estar associado à uma fase bloqueante localizada na região do contorno de grão, quando essas composições são sinterizadas a 1500 °C. O mesmo comportamento foi observado para amostras sinterizadas a 1550 °C.

Na figura 5.9 nota-se que a resistividade do grão das amostras sinterizadas a 1600 °C diminuem com o aumento na concentração de  $Y^{+3}$ . Para esta temperatura de sinterização, o contorno de grão apresenta elevada resistividade comparada ao próprio grão. Esta característica pode estar associada com a segregação de dopantes, alterando a camada de carga espacial e/ou à formação de fase isolante.

O efeito da temperatura na resistividade do grão e do contorno de grão, bem como as energias de ativação para o processo de condução, serão analisadas utilizando gráficos de Arrhenius.

### **5.3.2 GRÁFICOS DE ARRHENIUS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE $(Ce_{0,9-x}Y_x)Zr_{0,1}$ E MICROESTRUTURAS**

Na figura 5.10 é apresentado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão de amostras da composição CZ5Y sinterizada em diferentes temperaturas com patamar de 2 horas. No gráfico também é apresentado para comparação a amostra Z8Y sinterizada a 1600 °C como descrito na seção 4.2. Não houve variação significativa da condutividade elétrica do grão entre as

amostras CZ5Y com a temperatura de sinterização. Observa-se que a condutividade elétrica do grão da composição CZ5Y é menor que a da zircônia estabilizada com ítria (Z8Y).

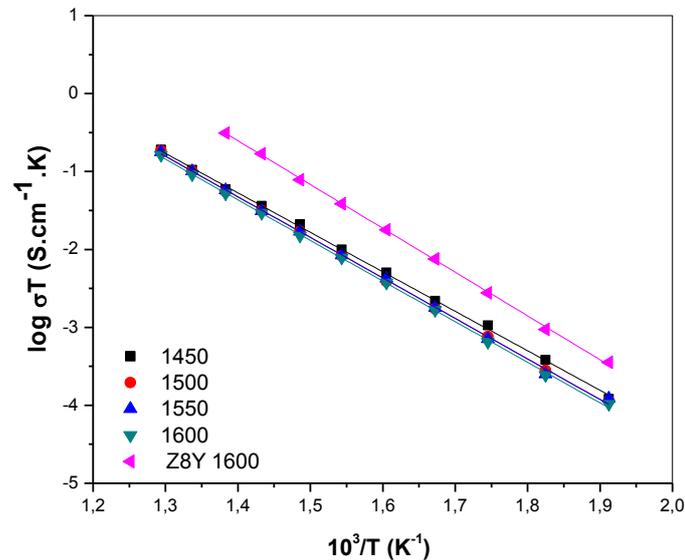


Figura 5.10 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas com patamar de 2 horas.

Na figura 5.11 é apresentado o gráfico de Arrhenius comparando a condutividade elétrica do contorno de grão de amostras da composição CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas. Observa-se que a condutividade elétrica do contorno também não varia significativamente com a temperatura de sinterização e é aproximadamente 3 ordens de magnitude menor que a condutividade elétrica do contorno da Z8Y.

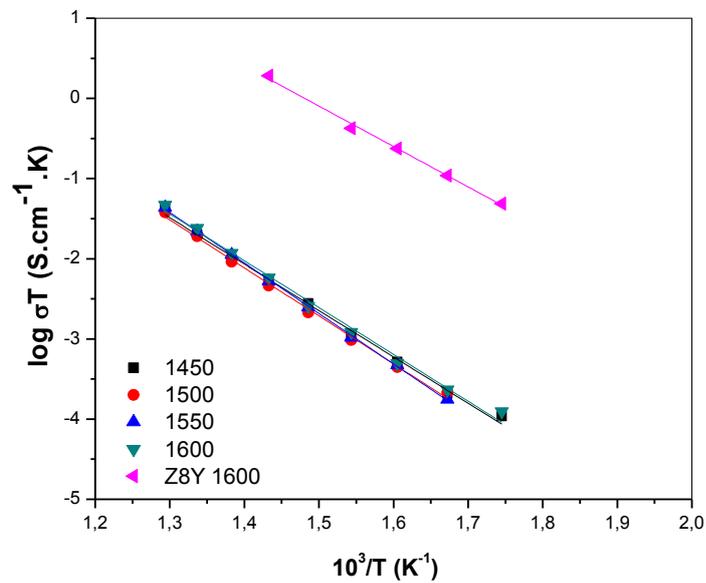


Figura 5.11 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas com patamar de 2 horas.

Na figura 5.12 são apresentadas as microestruturas da composição CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas. Nota-se que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre acentuado crescimento de grão e foi detectada pequena quantidade de fase secundária, em destaque na amostra sinterizada a 1500 °C.

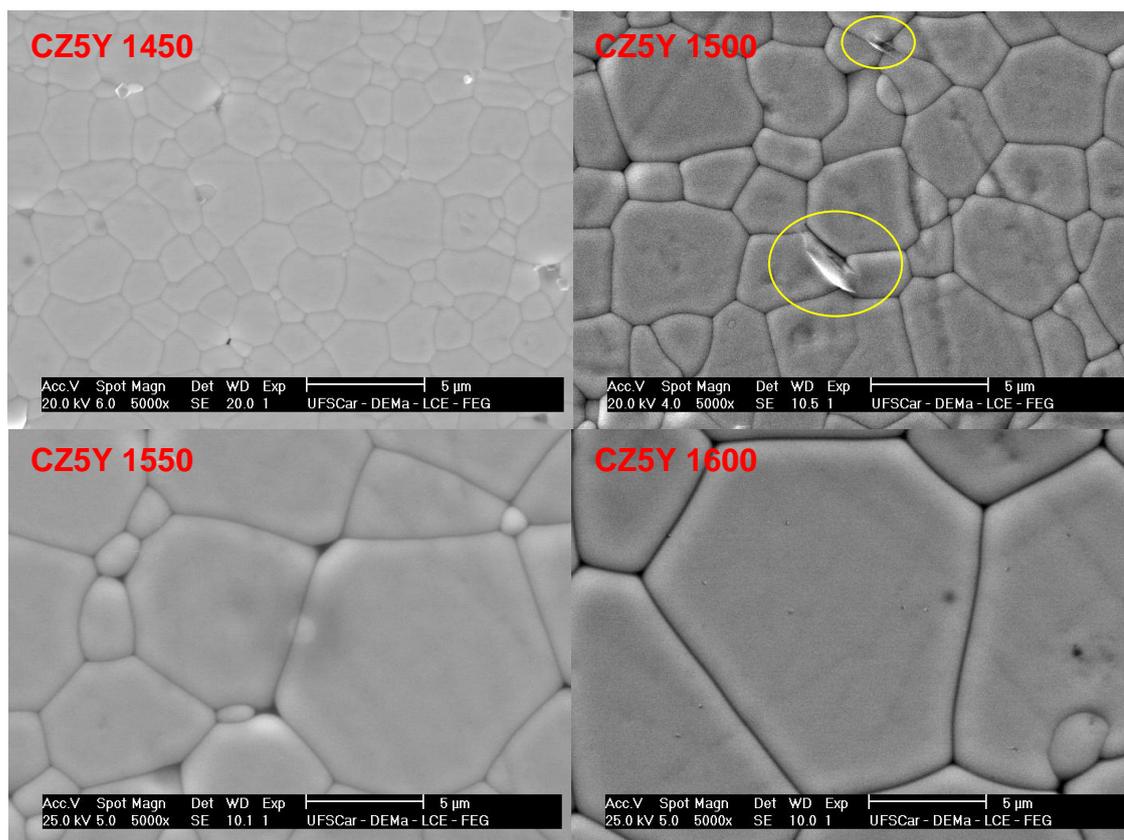


Figura 5.12 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas.

O tamanho de grão da amostra CZ5Y, sinterizada a 1600 °C é muito maior que a mesma composição sinterizada a 1450 °C. Portanto, a condutividade elétrica do contorno de grão de amostras sinterizadas em maiores temperaturas não é exatamente o que está representado no gráfico de Arrhenius da figura 5.11. Na figura 5.13 é apresentado a condutividade elétrica “específica” do contorno de grão para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. É chamada condutividade elétrica “específica” a condutividade calculada pela equação 2.13 dividida pelo tamanho médio de grão. Os tamanhos de grão calculados para as amostras CZ5Y sinterizadas a 1450, 1500, 1550 e 1600 °C são 1,70; 2,60; 4,75 e 9,63 microns, respectivamente. Nota-se que a condutividade elétrica “específica” do contorno de grão diminui com o aumento da temperatura de sinterização.

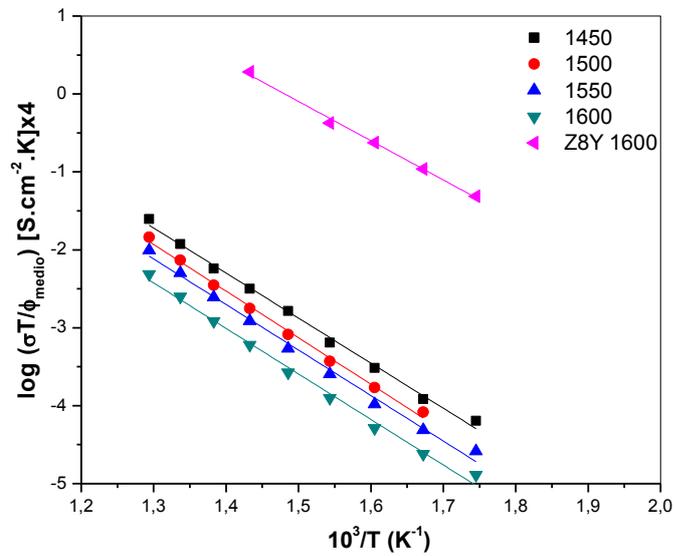


Figura 5.13 Gráfico de Arrhenius da condutividade específica do contorno de grão para as amostras CZ5Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Na figura 5.14 é mostrado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão da composição CZ8Y sinterizada em diferentes temperaturas. Para esta composição a condutividade elétrica do grão também não apresenta dependência com a temperatura de sinterização, contudo apresentou um aumento comparado com a composição CZ5Y, sendo bastante semelhante à condutividade elétrica do grão da composição Z8Y.

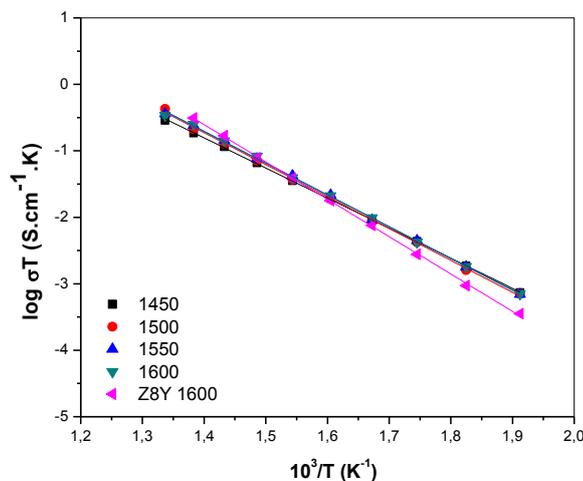


Figura 5.14 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as amostras CZ8Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

Na figura 5.15 é mostrado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ8Y sinterizada em diferentes temperaturas, sendo que a amostra sinterizada a 1450 °C apresenta a maior condutividade elétrica do contorno de grão, apesar de apresentar o menor tamanho de grão, de acordo com a figura 5.16.

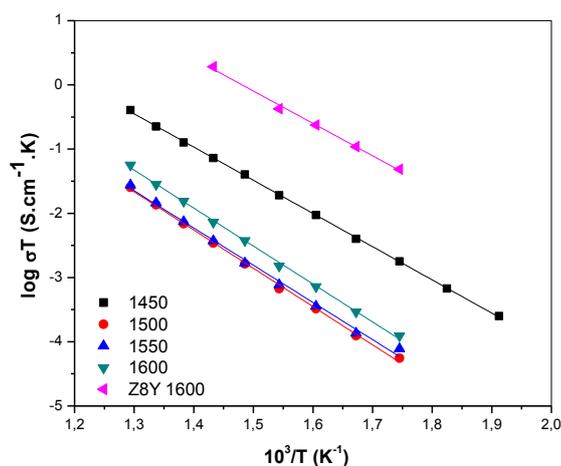


Figura 5.15 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ8Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

Com o aumento da temperatura de sinterização para 1500 °C houve um decréscimo de mais que uma ordem de grandeza na condutividade elétrica do contorno de grão. Este comportamento é típico da presença de fase isolante ao longo do contorno de grão. A figura 5.16 mostra com clareza a presença de fase secundária exudada, após o tratamento térmico, para observação da superfície polida da amostra sinterizada a 1500 °C.

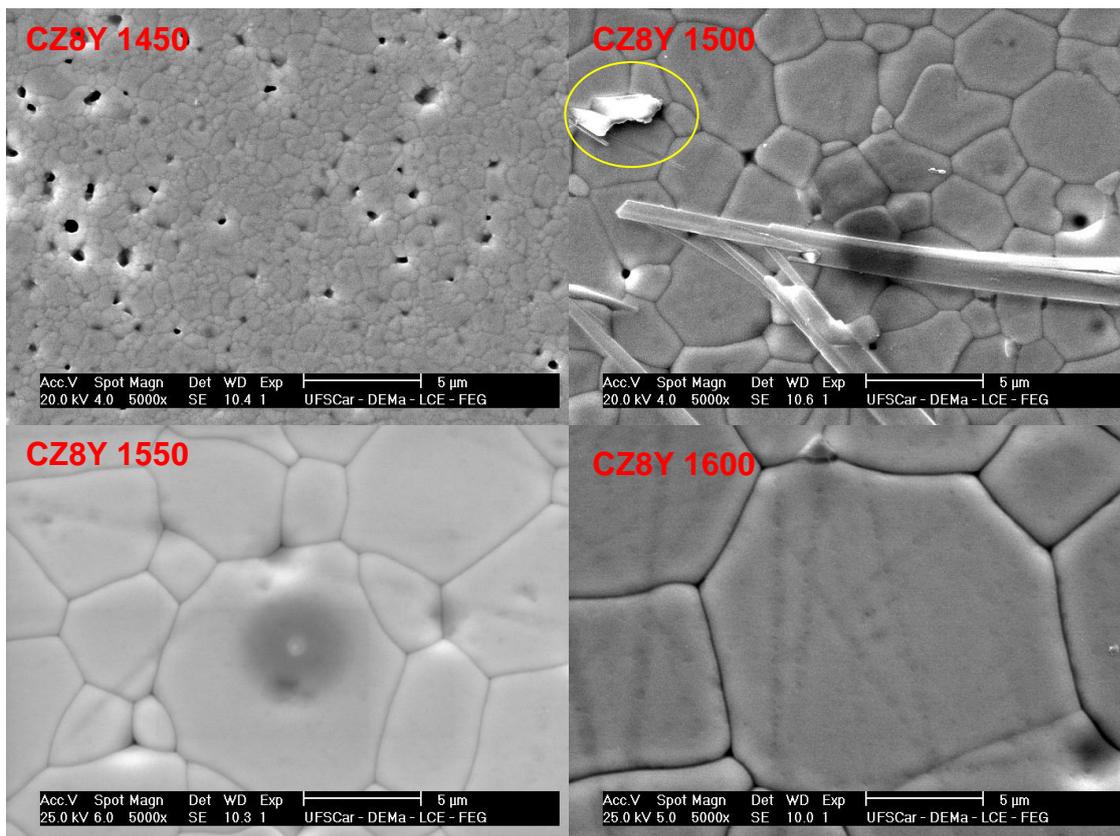


Figura 5.16 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ8Y sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na figura 5.17 é apresentado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para a amostra CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas.

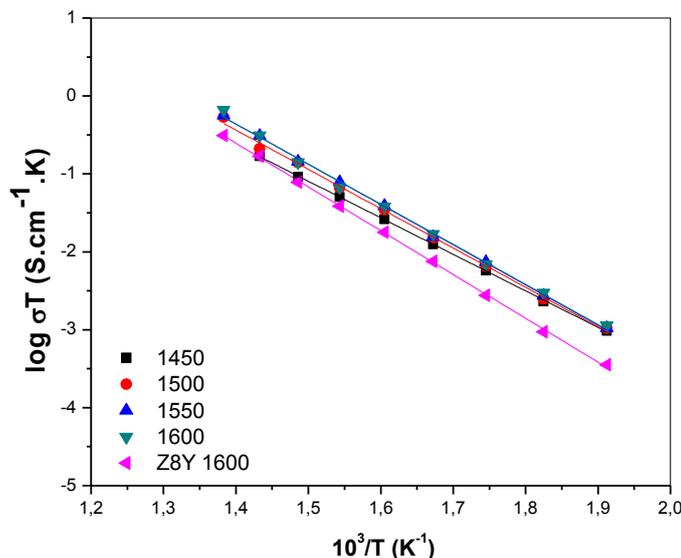


Figura 5.17 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para a composição CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

Para a composição CZ12Y observa-se que a condutividade elétrica do grão é maior que a da Z8Y e, como nas composições apresentadas anteriormente, também é insensível à temperatura de sinterização. Comparando todas as composições estudadas com a Z8Y (figuras 5.10, 5.14 e 5.17) percebe-se que com o aumento no teor de  $Y^{+3}$  a condutividade elétrica do grão aumenta, indicando que uma maior quantidade de  $Y^{+3}$  está entrando em solução sólida quase que independente da temperatura de sinterização. Temperatura de sinterização de 1450 °C já é suficiente para iniciar a formação de solução sólida.

Na figura 5.18 é apresentado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas. As amostras sinterizadas entre 1450 e 1550 °C não apresentaram diferenças significativas, principalmente em temperaturas de medida mais elevadas. Contudo, a amostra sinterizada a 1600 °C apresentou condutividade do contorno de grão 10 vezes menor que as amostras sinterizadas em menores temperaturas.

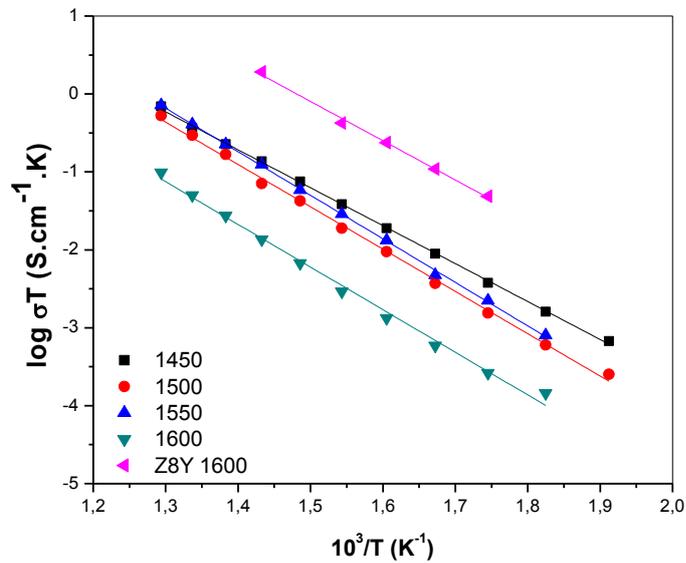


Figura 5.18 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Se por um lado a condutividade elétrica do grão é maior para a composição química CZ12Y, independente da temperatura de sinterização, a condutividade do contorno de grão depende da temperatura de sinterização e é maior para 1450 °C, o que reflete de forma diferente na condutividade elétrica total.

Na figura 5.19 são apresentadas as micrografias da composição CZ12Y sinterizada em diferentes temperaturas.

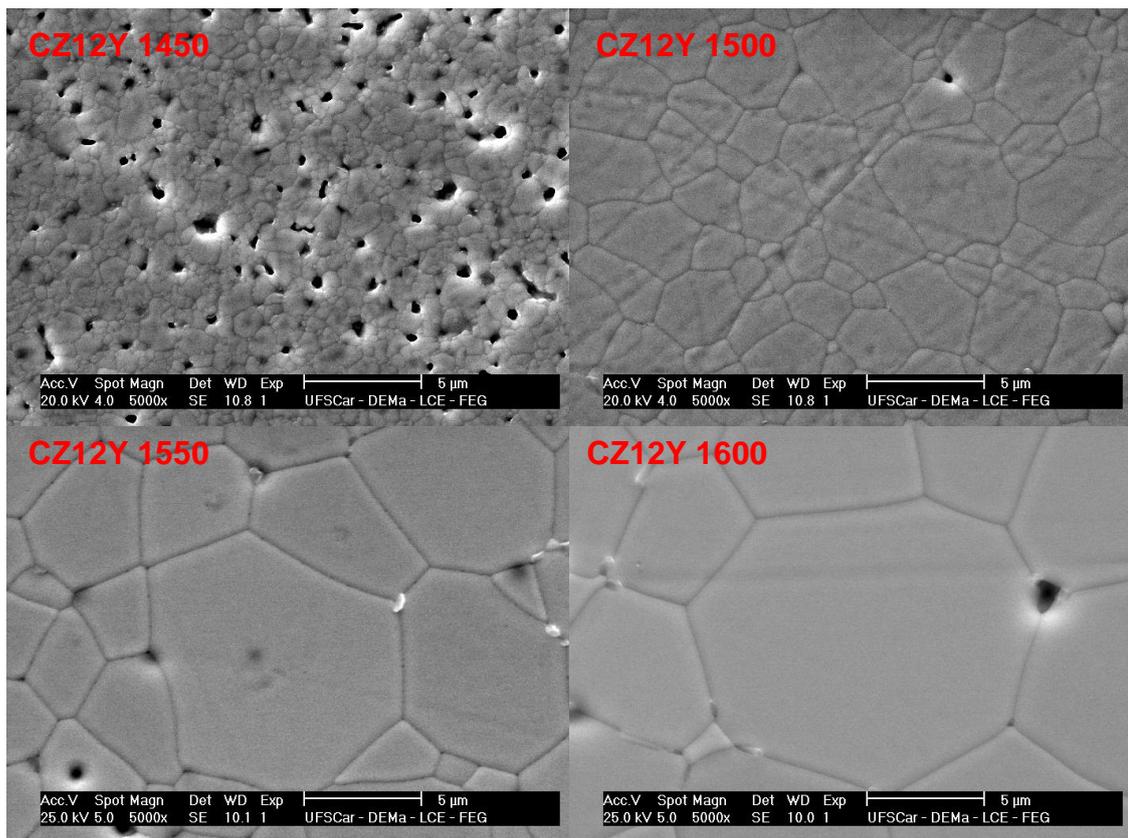


Figura 5.19 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na figura 5.20 são apresentadas as condutividades elétricas totais para as composições CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y, onde observa-se que amostras da composição CZ12Y sinterizadas a 1450, 1500 e 1550 °C apresentaram condutividade elétrica total muito próxima da Z8Y sinterizada a 1600 °C.

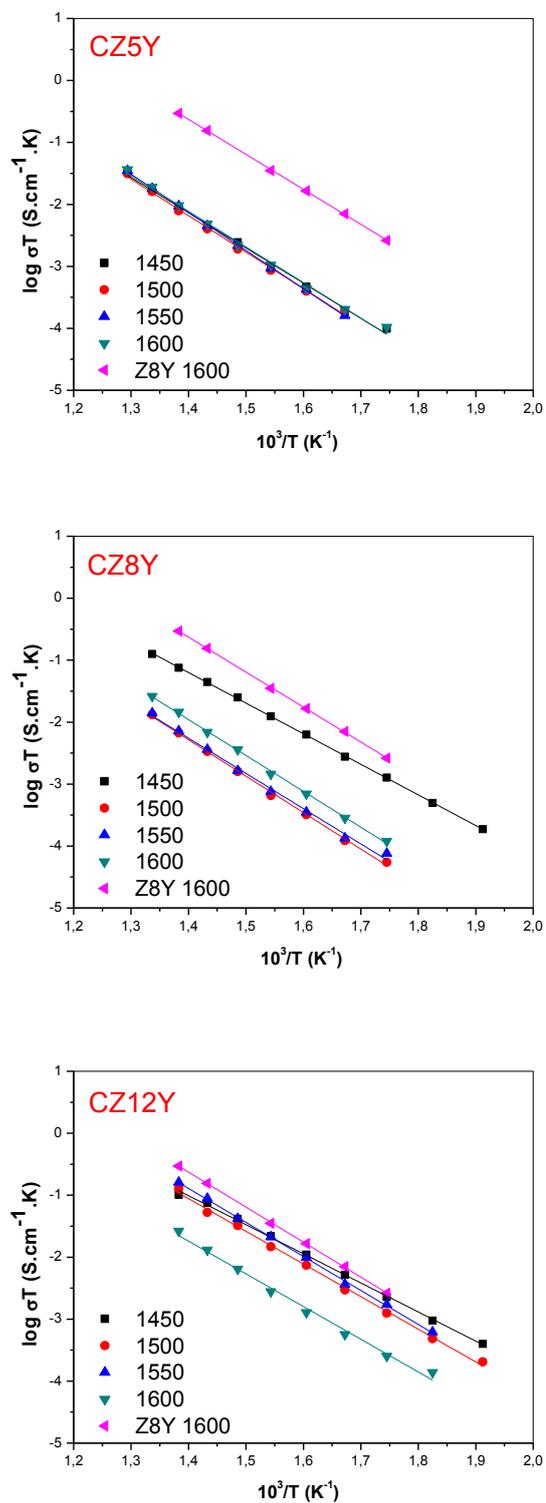


Figura 5.20 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total para as composições CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Na micrografia, figura 5.16, da composição química CZ8Y sinterizada a 1500 °C, foi realizado um ensaio de microanálise (ponto escuro sobre a lâmina) para identificar os constituintes químicos da fase secundária que sofreu exudação para a superfície durante ataque térmico. Esta fase secundária apresentou em maior quantidade  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Essa microanálise indica que a fase secundária apresenta elevado teor de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , fortalecendo a hipótese de que os co-dopantes aliovalentes são utilizados na formação da fase secundária, ao invés de formarem solução sólida no interior dos grãos.

Nota-se que não há muita presença de fases secundárias exudadas para aumento de 5000 vezes, entretanto em menores aumentos pode-se encontrar agulhas de fases secundárias que exudaram para a superfície durante o ataque térmico. Quantidade de fases secundárias na forma de agulhas e sobre a superfície da amostra atacada é muito maior para a composição CZ8Y. Mesmo que as fases líquidas exudadas não sejam observadas em microscopia eletrônica de varredura, dependendo de sua composição química, as mesmas podem ter viscosidade e molhabilidade suficiente para formarem um filme muito fino, não exudando durante o ataque térmico, de tal maneira que uma fina película envolve os grãos diminuindo o contato grão-grão. Microscopia eletrônica de transmissão poderia ajudar na detecção desta película que bloqueia os portadores de carga iônico. O que determina se a fase secundária exuda ou não durante o ataque térmico vai depender da sua composição química, que influencia na sua viscosidade e molhabilidade.

Em todas as microanálises realizadas para as composições contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , sempre foi verificado que existe uma concentração maior de  $\text{Y}^{+3}$  nas fases secundárias exudadas, no contorno de grão e por último no grão. Ou seja, tudo indica que a solução sólida não é rica em co-dopantes aliovalentes. Os mesmos são utilizados na formação de fases secundárias na presença de baixas concentrações de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{CaO}$ , presentes na análise química do  $\text{CeO}_2$  na tabela 4.3 da seção 4.2.

Na tabela 5.5 são apresentadas as energias de ativação para o processo de condução das composições estudadas até o momento.

Tabela 5.5 Energias de ativação para o processo de condução de vacâncias de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições Z8Y, CZ5Y, CZ8Y e CZ12Y sinterizadas em diferentes temperaturas.

<b>Composição</b>	<b>Grão (eV)</b>	<b>Contorno de grão (eV)</b>	<b>Total (eV)</b>
Z8Y-1600	1,12	1,00	1,12
CZ5Y 1450	1,01	1,15	1,13
CZ5Y 1500	1,03	1,19	1,17
CZ5Y 1550	1,03	1,25	1,22
CZ5Y 1600	1,03	1,16	1,14
CZ8Y 1450	0,90	1,03	0,98
CZ8Y 1500	0,95	1,18	1,17
CZ8Y 1550	0,95	1,13	1,13
CZ8Y 1600	0,95	1,17	1,15
CZ12Y 1450	0,93	0,97	0,93
CZ12Y 1500	1,00	1,08	1,05
CZ12Y 1550	1,02	1,11	1,09
CZ12Y 1600	1,02	1,09	1,05

Devido à presença de fase secundária no contorno de grão, a análise da energia de ativação do contorno de grão é bastante complexa, mas de maneira geral ela é maior que a do grão, devido a baixa cristalinidade do contorno de grão. Em relação ao grão, a energia de ativação depende da presença ou não de aglomerados de defeitos. Na tabela 5.5 é observado que em todas as composições, a menor energia de ativação foi obtida para amostras sinterizadas a 1450 °C, quando provavelmente menor teor de dopante aliovalente está em solução sólida.

### 5.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_x)\text{Zr}_{0,1}$

Na figura 5.21 são apresentados espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd, sinterizadas entre 1450 e 1600 °C durante duas horas de patamar.

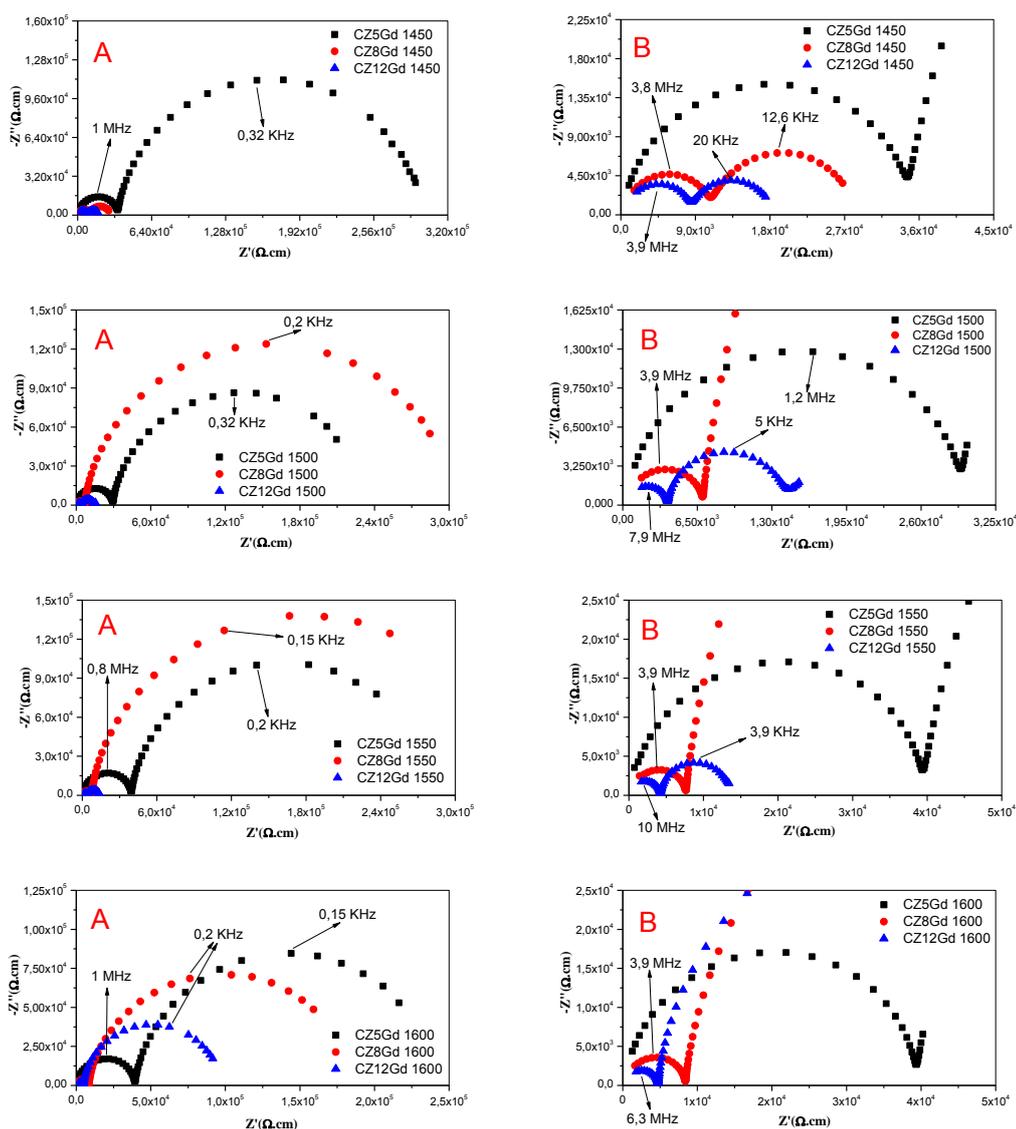


Figura 5.21 Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar. (A) espectro completo e (B) espectro ampliado.

Os espectros de impedância para amostras contendo o co-dopante  $Gd^{+3}$  são muito semelhantes aos espectros de impedância que contêm como co-dopante o  $Y^{+3}$ . Neste caso, também é observado uma diminuição da resistividade do grão com o aumento no teor de  $Gd^{+3}$ , indicando a formação de solução sólida. Para a temperatura de sinterização de 1450 °C, tanto a resistividade do grão como do contorno de grão, diminuem com o aumento na concentração de  $Gd^{+3}$ .

Com o aumento da temperatura de sinterização de 1450 para 1500 °C a resistividade do contorno de grão para a composição CZ8Gd aumenta consideravelmente. Na temperatura de sinterização de 1500 °C, a resistividade do grão diminui com o aumento no teor de  $Gd^{+3}$ .

Novamente, a 1550 °C, ocorre um aumento considerável na resistividade do contorno de grão da composição química CZ8Gd. Este comportamento também acontece para a composição CZ8Y sinterizada na mesma temperatura.

Para a temperatura de sinterização de 1600 °C, a resistividade do grão diminui com o maior teor de  $Gd^{+3}$ , indicando uma maior concentração de defeitos portadores de carga, tipo vacâncias de oxigênio, devido à maior quantidade de  $Gd^{+3}$  solubilizado na rede da céria.

#### **5.3.4 GRÁFICOS DE ARRHENIUS DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE $(Ce_{0,9-x}Gd_x)Zr_{0,1}$ E MICROESTRUTURAS**

Na figura 5.22 são apresentados os gráficos de Arrhenius comparando a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão da composição CZ5Gd sinterizada em diferentes temperaturas.

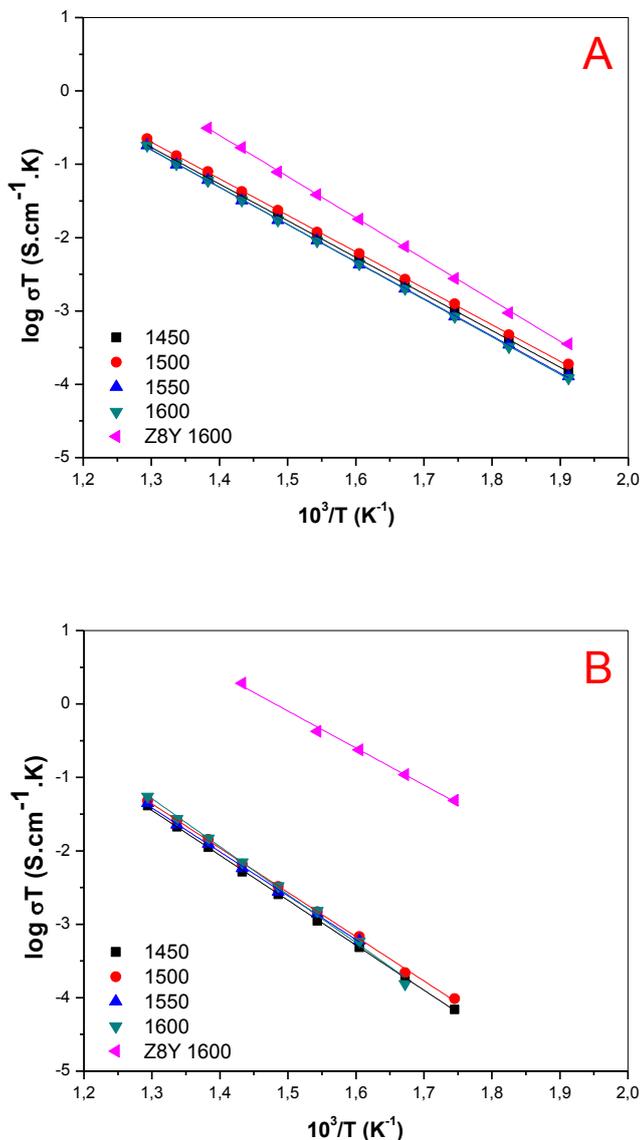


Figura 5.22 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ5Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

O comportamento da condutividade elétrica do grão da composição CZ5Gd é muito semelhante à da composição CZ5Y. Não há variação da condutividade elétrica do grão da composição CZ5Gd com a temperatura de sinterização e nestas condições a condutividade elétrica do grão continua menor que a da Z8Y. O comportamento da condutividade elétrica do contorno de grão da composição CZ5Gd também é semelhante à da composição CZ5Y.

Mais uma vez cabe ressaltar que a condutividade específica do contorno de grão da composição CZ5Gd também será menor para maiores temperaturas, devido ao maior tamanho de grão, assim como representado na figura 5.13, para a composição CZ5Y e de acordo com as micrografias da composição CZ5Gd apresentadas na figura 5.23.

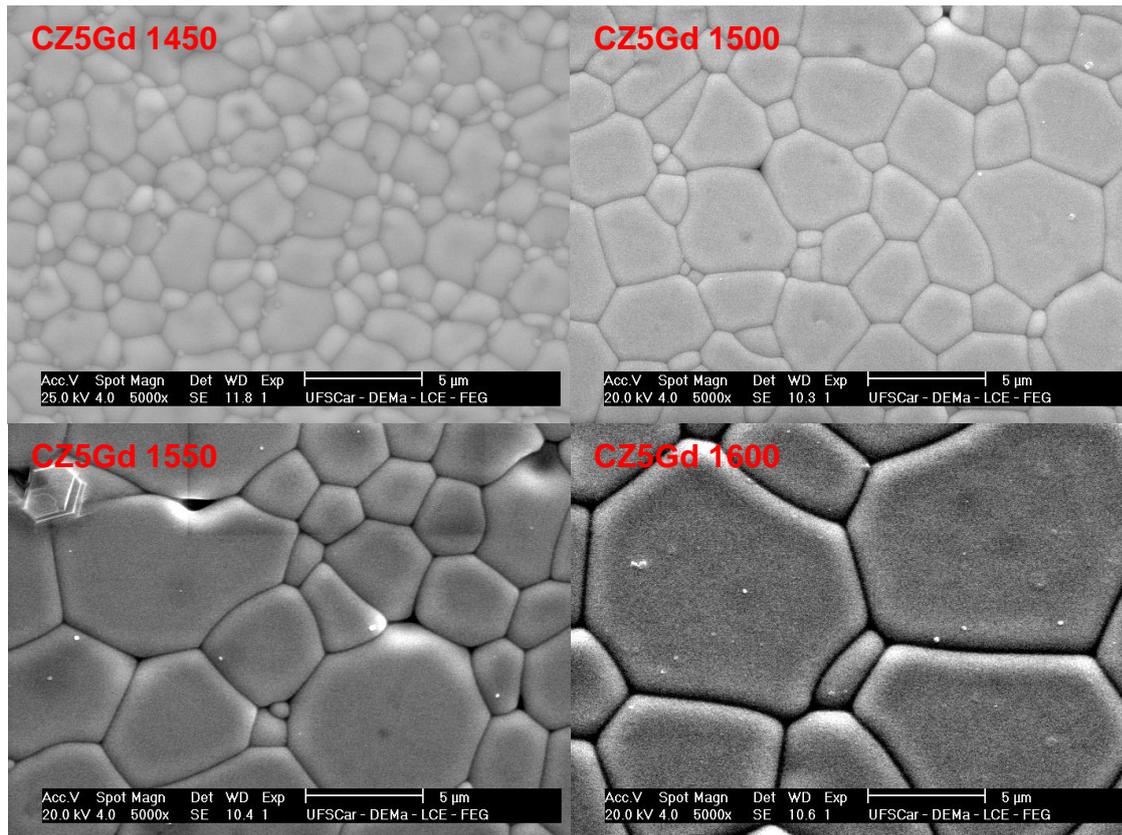


Figura 5.23 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente de amostras CZ5Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na figura 5.24 são apresentados os gráficos de Arrhenius comparando a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão da composição CZ8Gd, em diferentes temperaturas de sinterização.

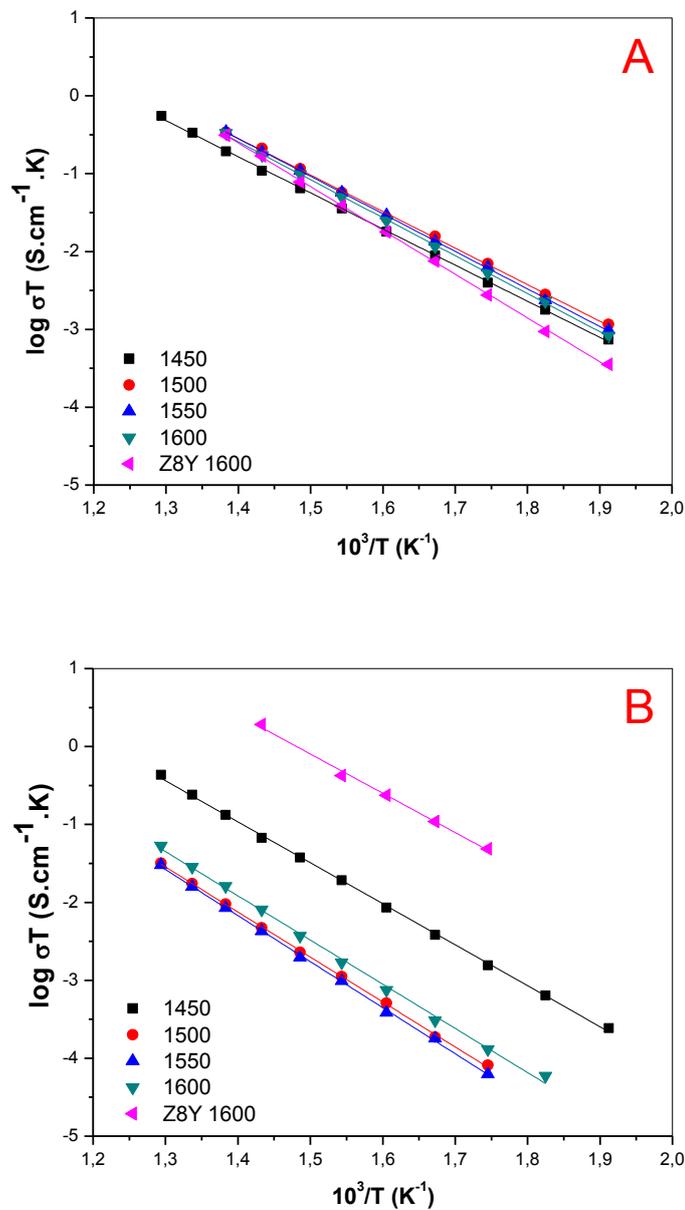


Figura 5.24 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ8Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

A condutividade elétrica do grão da composição CZ8Gd é semelhante à composição CZ8Y e é da mesma ordem de magnitude da condutividade elétrica do grão da Z8Y sinterizada a 1600 °C. O gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para amostras CZ8Gd é muito

semelhante com o gráfico da figura 5.15 que demonstra a condutividade elétrica do contorno de grão para a composição CZ8Y. Há uma queda na condutividade elétrica do contorno de grão da composição CZ8Gd com o aumento da temperatura de sinterização de 1450 para 1500 °C e, com o aumento subsequente da temperatura de sinterização para 1600 °C, verifica-se um ligeiro aumento da condutividade elétrica do contorno de grão. Entretanto, de acordo com a figura 5.25 observa-se que o tamanho de grão aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura de sinterização, indicando que a condutividade elétrica específica do contorno de grão, na verdade diminui para maiores temperaturas de sinterização e portanto, o aumento aparente na condutividade elétrica do contorno de grão da composição CZ8Gd de 1550 para 1600 °C, mostrado na figura 5.24 (B), é devido ao maior tamanho de grão.

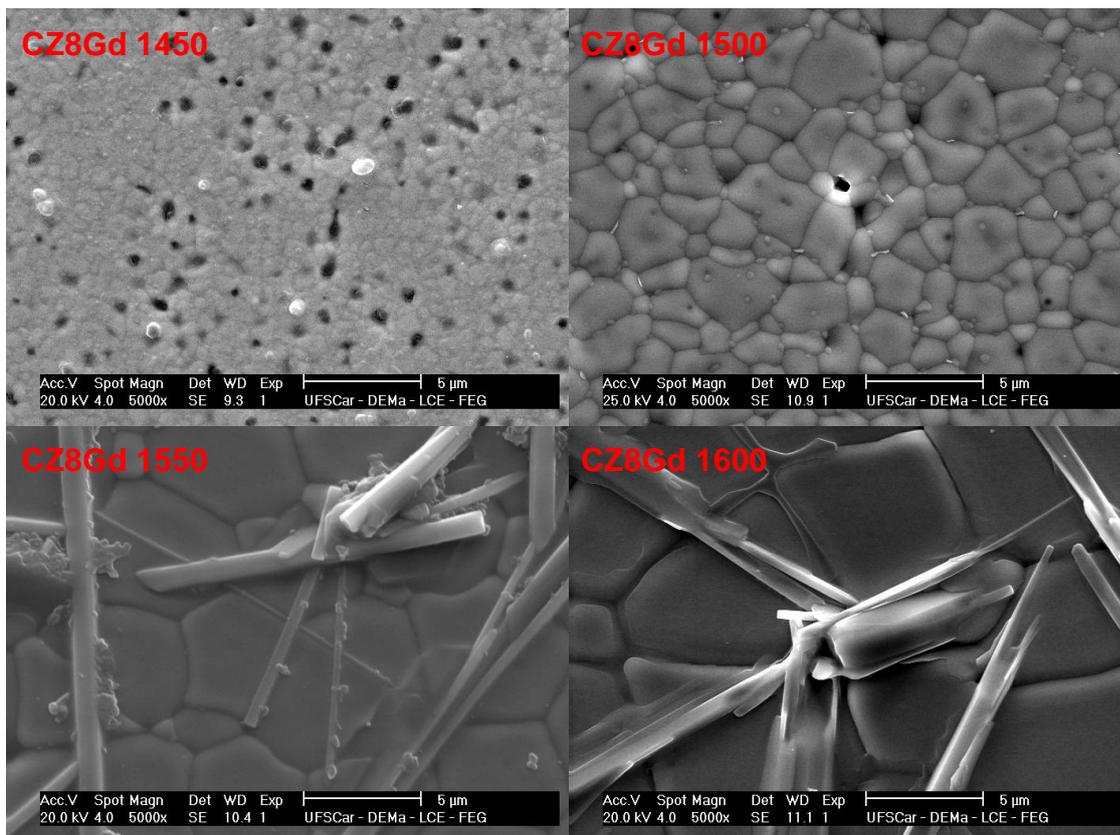


Figura 5.25 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ8Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na figura 5.26 são apresentados os gráficos de Arrhenius comparando a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão da composição CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.

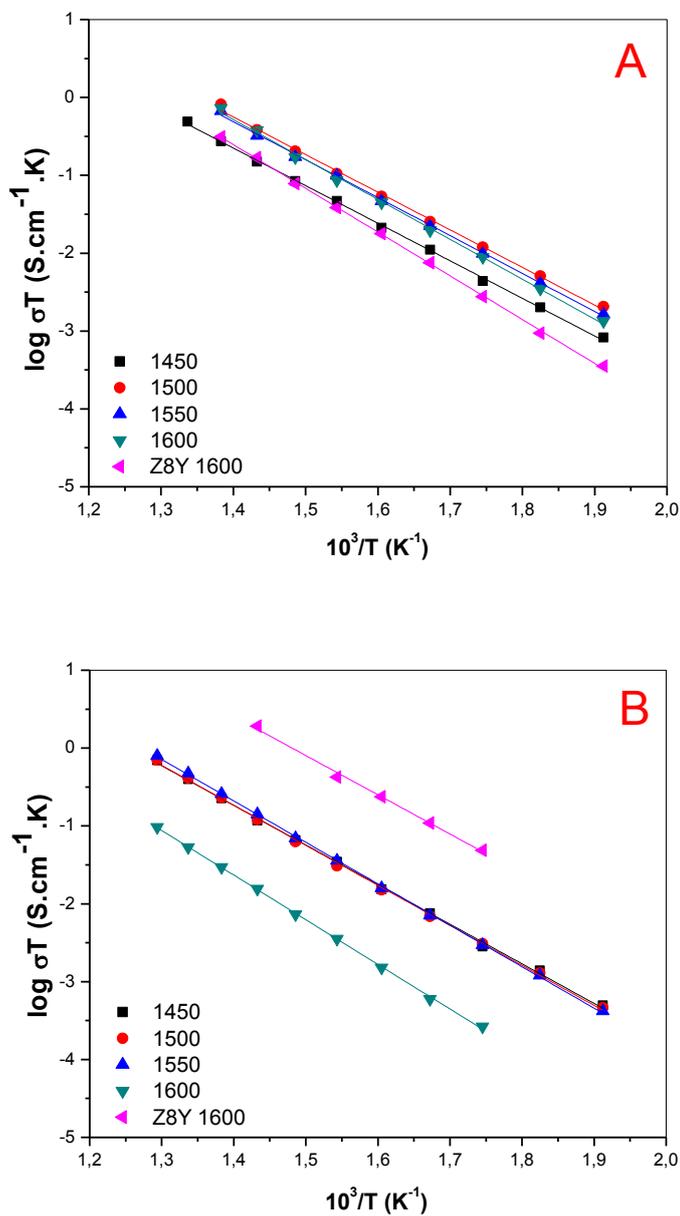


Figura 5.26 Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão (A) e do contorno de grão (B) para a composição CZ12Gd sinterizada em diferentes temperaturas durante 2 horas de patamar.

Comportamento semelhante da condutividade elétrica do grão da amostra CZ12Gd é encontrado no gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão da composição CZ12Y da figura 5.17. Da mesma maneira, a condutividade elétrica do contorno de grão da amostra CZ12Gd é semelhante da composição CZ12Y, porém percebe-se que não é exatamente igual, mas o mesmo comportamento ocorre, ou seja, as condutividades elétricas do contorno de grão não variam muito, quando a temperatura de sinterização passa de 1450, 1500 para 1550 °C, entretanto sofre uma queda considerável para a temperatura de sinterização de 1600 °C.

Na figura 5.27 são apresentadas as micrografias da composição CZ12Gd sinterizada em diferentes temperaturas.

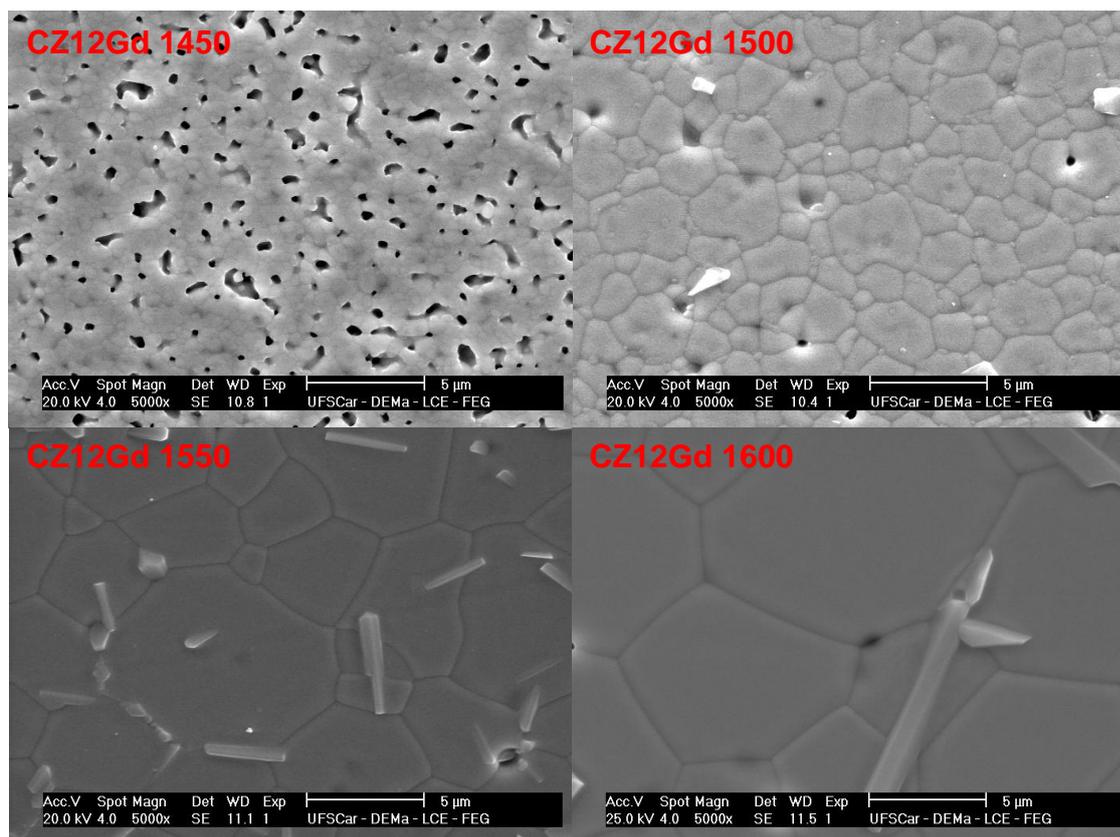


Figura 5.27 Micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.

Na figura 5.28 são apresentadas as condutividades elétricas totais para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd. Observa-se na figura 5.28 que a composição mais condutiva é a CZ12Gd sinterizada a 1450, 1500 e 1550 °C.

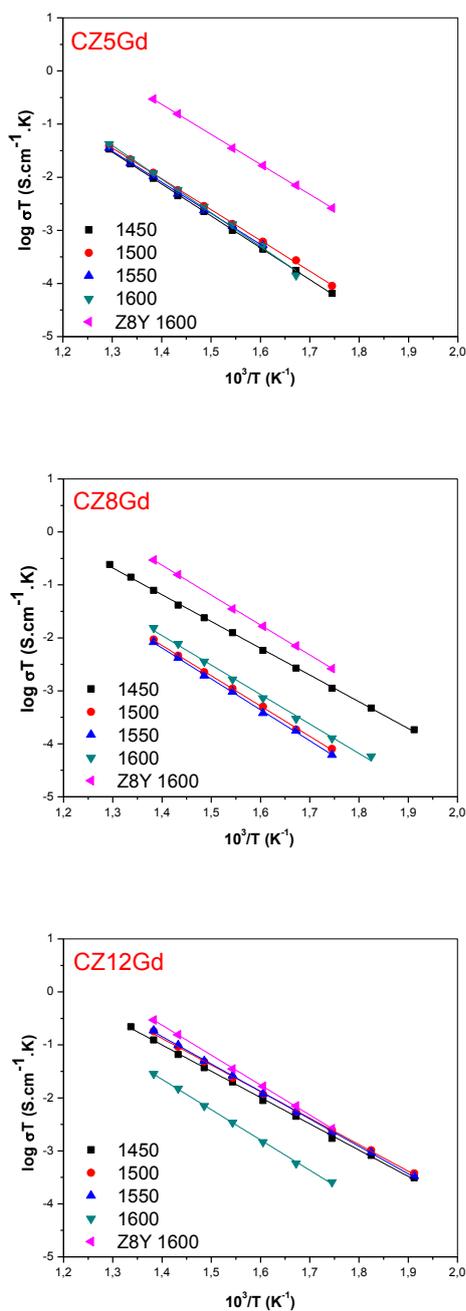


Figura 5.28 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total para as composições CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Para composições CZ5Gd o aumento na temperatura de sinterização não provoca variação na condutividade elétrica do grão e do contorno de grão. Com o aumento no teor de  $Gd^{+3}$ , composição CZ8Gd, observa-se um aumento na condutividade elétrica do grão sem variação marcante com a temperatura de sinterização, enquanto que, a condutividade “específica” do contorno de grão diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Para composições CZ12Gd, o aumento no teor de  $Gd^{+3}$  aumenta a condutividade elétrica do grão e a variação da temperatura de sinterização não provoca variação significativa na condutividade elétrica do grão, entretanto a condutividade elétrica “específica” do contorno de grão diminui com o aumento da temperatura de sinterização.

Para aumento de 5000 vezes não há presença de fases secundárias exudadas, entretanto em menor aumento também pode-se encontrar agulhas de fases secundárias, que exudaram para a superfície. Quantidade de fases secundárias na forma de agulhas e sobre a superfície da amostra atacada é muito maior para a composição CZ8Gd. Em todas as microanálises realizadas para as composições contendo  $Gd_2O_3$  foi verificado que existe uma concentração maior de  $Gd^{+3}$  nas fases secundárias exudadas, no contorno de grão e por último no grão. Tudo indica que soluções sólidas contendo  $Gd^{+3}$  também não são ricas em co-dopantes aliovalentes. Esta afirmação já havia sido feito na seção 5.3.2 no comentário da figura 5.20. Mudando a fonte de co-dopante aliovalente de  $Y^{+3}$  para  $Gd^{+3}$  não ocorre uma grande mudança nas propriedades elétricas. Era de se esperar, pois o tamanho do raio iônico dos cátions co-dopantes aliovalentes envolvidos, não diferem muito de acordo com a tabela 5.3.

Composição CZ8Gd exuda maior quantidade de fases secundárias, semelhantemente à composição CZ8Y, durante o ataque térmico, comparando com CZ5Gd e CZ12Gd. Portanto, a formação de fases secundárias, devido à presença de impurezas, não era inerente da  $Y_2O_3$ , pois as mesmas características observadas na microestrutura e na condutividade elétrica se repetem. Se houver impurezas, elas se encontram em maior quantidade na fonte de céria, como apresentado na análise química da tabela 4.3 da seção

4.2. Para a composição CZ8Gd foi detectada a maior fração volumétrica de agulhas exudadas na superfície polida. Essa fase secundária, na forma de agulhas, estão presentes também nas composições CZ5Gd e CZ12Gd, porém em menor quantidade. Provavelmente, composições contendo  $Gd_2O_3$  apresentam maior fração volumétrica de fase secundária exudada, devido à mudança de viscosidade e molhabilidade, em relação às composições contendo  $Y_2O_3$ .

Na tabela 5.6 são apresentadas as energias de ativação do processo de condução elétrica para o grão, contorno de grão e total.

Tabela 5.6 Energias de ativação para o processo de condução de vacâncias de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições Z8Y, CZ5Gd, CZ8Gd e CZ12Gd sinterizadas em diferentes temperaturas.

<b>Composição</b>	<b>Grãos (eV)</b>	<b>Contorno de grão (eV)</b>	<b>Total (eV)</b>
Z8Y-1600	1,12	1,00	1,12
CZ5Gd 1450	0,99	1,21	1,19
CZ5Gd 1500	0,99	1,20	1,15
CZ5Gd 1550	1,01	1,19	1,16
CZ5Gd 1600	1,01	1,30	1,26
CZ8Gd 1450	0,92	1,04	1,00
CZ8Gd 1500	0,93	1,15	1,13
CZ8Gd 1550	0,97	1,17	1,16
CZ8Gd 1600	0,97	1,13	1,10
CZ12Gd 1450	0,96	1,01	0,98
CZ12Gd 1500	0,96	1,02	1,00
CZ12Gd 1550	0,97	1,06	1,03
CZ12Gd 1600	1,02	1,14	1,13

Comparando a energia de ativação das composições contendo  $Gd^{+3}$  com composições contendo  $Y^{+3}$ , não são observadas muitas diferenças. De maneira geral, a energia de ativação do contorno de grão é maior que a do grão, devido também à baixa cristalinidade do contorno de grão. Com o aumento da temperatura de sinterização há um aumento na energia de ativação do grão podendo indicar formação de aglomerados de defeitos, quando um maior teor de dopante aliovalente está em solução sólida.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DA FASE EXUDADA DAS COMPOSIÇÕES

### $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$ e $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$

De acordo com os resultados anteriores, as composições que exudam maior fração volumétrica de fases secundárias (dopadas com 8 %mol de co-dopante aliovalente) durante o ataque térmico, foram escolhidas para serem analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Primeiramente, o ensaio de difração de raios X foi realizado sobre a superfície de amostras sinterizadas, sem preparação prévia, em seguida as mesmas amostras foram lixadas e polidas obedecendo o procedimento experimental descrito na seção 4.4.4. Neste procedimento, as amostras foram atacadas termicamente a 100 °C abaixo da temperatura de sinterização. Após ataque térmico, as amostras foram analisadas em microscopia ótica para avaliação preliminar da fase exudada. Na sequência, novos ensaios de difração de raios X foram conduzidos sobre a superfície atacada, na tentativa de identificar a fase exudada. Por último, as amostras foram coladas em suporte de alumínio para ensaio de microscopia eletrônica de varredura. Somente as composições  $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$  e  $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$  sinterizadas a 1550 °C serão discutidas neste ítem pois, nestas condições, a maior fração volumétrica de fase secundária foi exudada para a superfície da amostra.

Na figura 5.29 são apresentados os difratogramas de raios X para a composição contendo 8 %mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sinterizada a 1550 °C, apenas sinterizada (CZ8Y 1550) e após ataque térmico da superfície polida (CZ8Y 1550A). No difratograma para a composição que foi atacada termicamente (CZ8Y 1550A), as setas em vermelho indicam que a fase secundária exudada é cristalina.

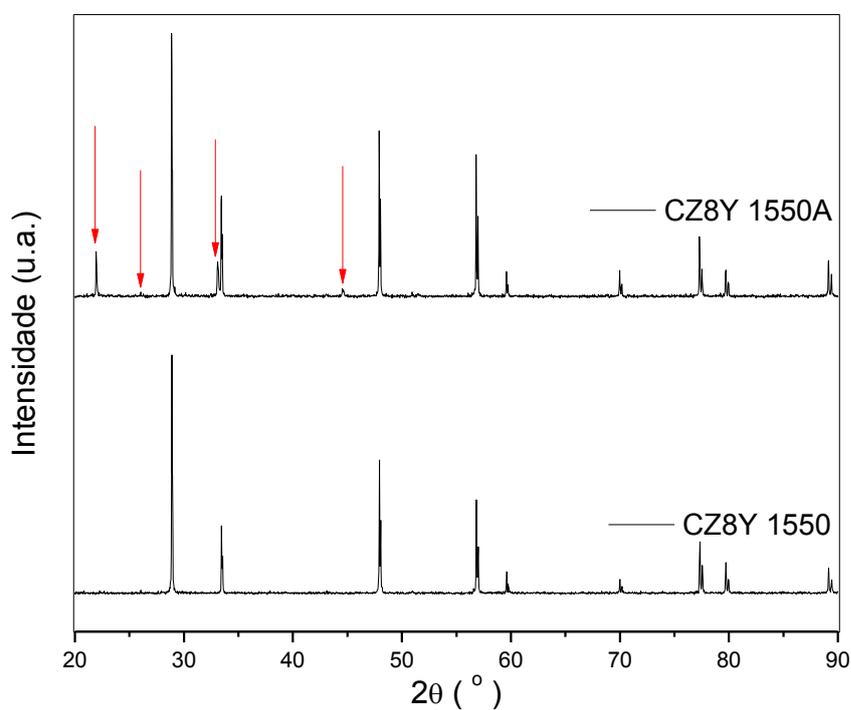


Figura 5.29 Difratoformas de raios X para composições químicas co-dopadas com  $Y^{+3}$  sinterizadas a 1550 °C após sinterização (CZ8Y 1550) e depois do ataque térmico (CZ8Y 1550A).

Na figura 5.30 são apresentados os difratogramas de raios X para a composição contendo 8 %mol de  $Gd_2O_3$  sinterizada a 1550 °C, apenas sinterizada (CZ8Gd 1550) e após ataque térmico da superfície polida (CZ8Gd 1550A).

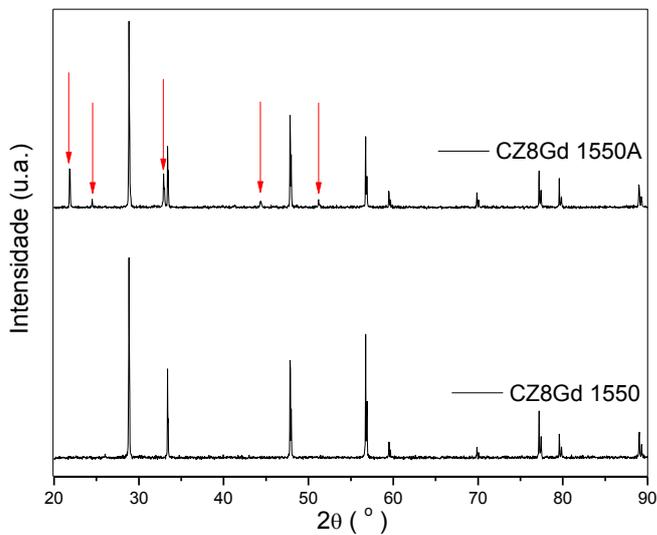


Figura 5.30 Difratogramas de raios X para composições químicas co-dopadas com  $Gd^{+3}$  sinterizadas a 1550 °C após sinterização (CZ8Gd 1550) e depois do ataque térmico (CZ8Gd 1550A).

Na figura 5.31 é apresentada uma ampliação do difratograma de raios X da composição CZ8Y 1550A e CZ8Gd 1550A, onde notam-se os picos, referentes a fase exudada, indicados pelas setas vermelhas.

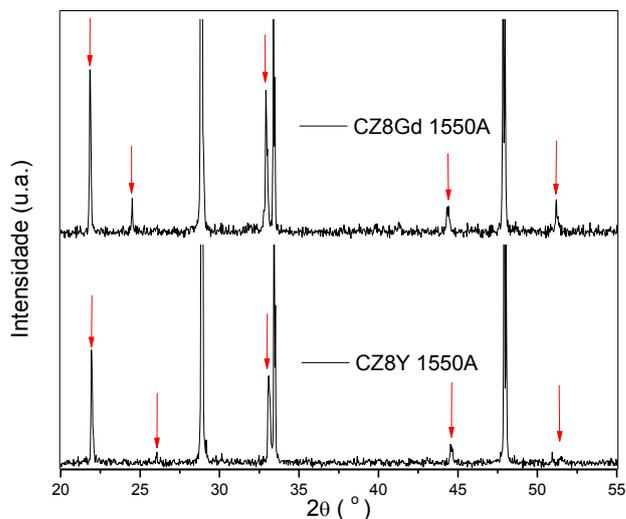


Figura 5.31 Difratogramas de raios X para composições químicas co-dopadas com  $Y^{+3}$  e  $Gd^{+3}$  sinterizadas a 1550 °C após ataque térmico.

O ensaio de difração de raios-X detectou, além da estrutura cúbica da fluorita, fases onde os picos não são tão intensos e encontram-se sobrepostos aos picos da fluorita. Os picos relacionados às fases secundárias (setas em vermelho) foram identificados. Em alguns casos foram encontradas as fases  $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$  ortorrômbica,  $\text{SiO}_2$  cristobalita e, principalmente silicatos de cério dopados com gadolínio e silicatos de gadolínio dopados com cério. Este ensaio foi realizado para todas as composições.

Nas figuras 5.32 e 5.33 são apresentados as micrografias ótica e eletrônica das composições CZ8Y e CZ8Gd sinterizadas a 1550 °C, respectivamente. Nestas figuras observa-se a morfologia da fase secundária exudada na superfície da amostra, onde o ensaio de raios X foi realizado.

O fato dos picos de difração de raios X das fases secundárias apresentarem baixa intensidade, pode estar relacionado com a questão da orientação preferencial da fase exudada sobre a superfície da amostra, sendo que até mesmo alguns picos de difração de raios X destas fases secundárias podem não estarem resolvidos, devido à orientação cristalográfica preferencial. Comparando as micrografias das figuras 5.32 e 5.33 é perceptível, que a composição contendo  $\text{Gd}^{+3}$  exuda maior fração volumétrica de fases secundárias, durante o ataque térmico.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente para as composições  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Y}_x)\text{Zr}_{0,1}$  e  $(\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_x)\text{Zr}_{0,1}$ , com x igual a 0,10; 0,16 e 0,24; observa-se que há formação de fases secundárias. Microanálise dessas fases exudadas durante o ataque térmico, detectou a presença de grandes quantidades de  $\text{CeO}_2$ , e dependendo da composição química, um elevado teor de co-dopantes aliovalentes  $\text{Y}^{+3}$  ou  $\text{Gd}^{+3}$  e, em menores quantidades  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ . Independente se o co-dopante aliovalente fosse  $\text{Y}^{+3}$  ou  $\text{Gd}^{+3}$ , o mesmo comportamento sobre a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão foi observado. Microestruturalmente, as composições dopadas com 8 %mol de co-dopante aliovalente apresentaram a maior fração volumétrica de fase secundária exudada, durante o ataque térmico, e as composições químicas contendo  $\text{Gd}^{+3}$ , apresentaram maior fração volumétrica de fase

secundária exudada, quando comparada com composições químicas contendo  $\gamma^{+3}$ .

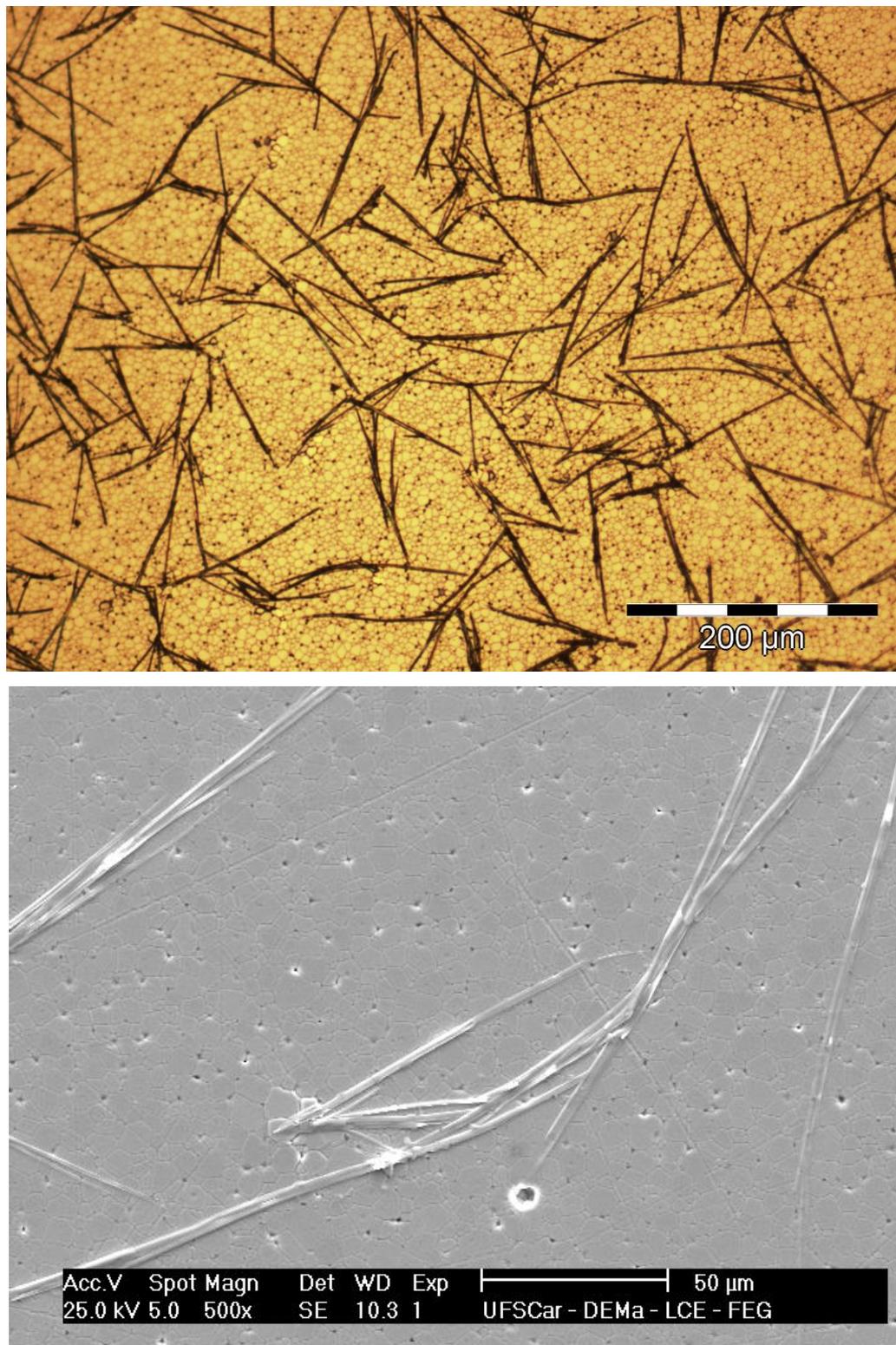


Figura 5.32 Microscopia ótica e eletrônica da composição CZ8Y 1550A.

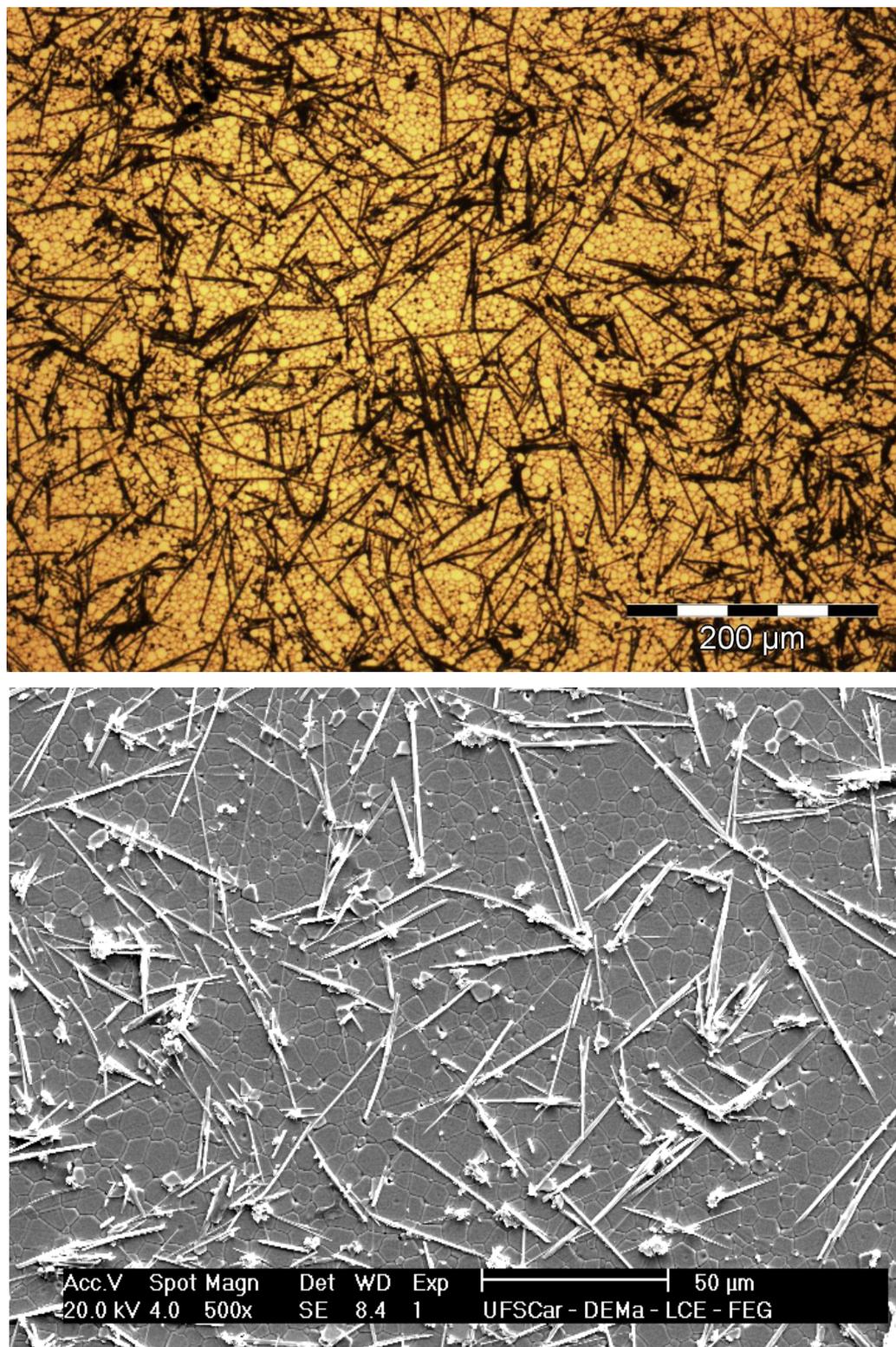


Figura 5.33 Microscopia ótica e eletrônica da composição CZ8Gd 1550A.

## 5.5 EFEITO DA CALCINAÇÃO DO PÓ NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ e $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$

Em sistemas cerâmicos ternários, preparados por mistura de óxidos existe uma grande dificuldade em homogeneizar completamente toda a mistura, de tal forma que cada partícula de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  estejam intimamente em contato. Composições CZ12Y e CZ12Gd foram escolhidas para avaliar o efeito da calcinação do sistema particulado sobre as propriedades elétricas de amostras sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Na tabela 5.7 é apresentada a densidade a verde, densidade do corpo sinterizado e a porcentagem da densidade teórica para as composições CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, comparando-as com as composições CZ12Y e CZ12Gd. Para a composição CZ12Y a calcinação do pó diminuiu a densificação das amostras sinterizadas, enquanto que, para a composição CZ12Gd, a calcinação do pó aumentou a densificação das amostras sinterizadas.

Tabela 5.7 Densidade a verde, do corpo sinterizado e porcentagem da densidade teórica para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Composição	$\rho_{\text{Verde}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{Corpo}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\% \rho_{\text{teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
CZ12Y 1500	4,09±0,05	6,71±0,01	99,8
CZ12Y 1600		6,68±0,01	99,4
CZ12YC 1500	3,96±0,04	6,49±0,01	98,2
CZ12YC 1600		6,50±0,03	98,3
CZ12Gd 1500	4,25±0,06	7,04±0,02	96,4
CZ12Gd 1600		7,10±0,02	97,3
CZ12GdC 1500	4,25±0,05	7,08±0,02	98,1
CZ12GdC 1600		7,07±0,01	97,9

Na figura 5.34 são apresentados os espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições químicas CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, comparadas com as mesmas composições químicas não calcinadas, CZ12Y e CZ12Gd, já discutidas nas seções anteriores.

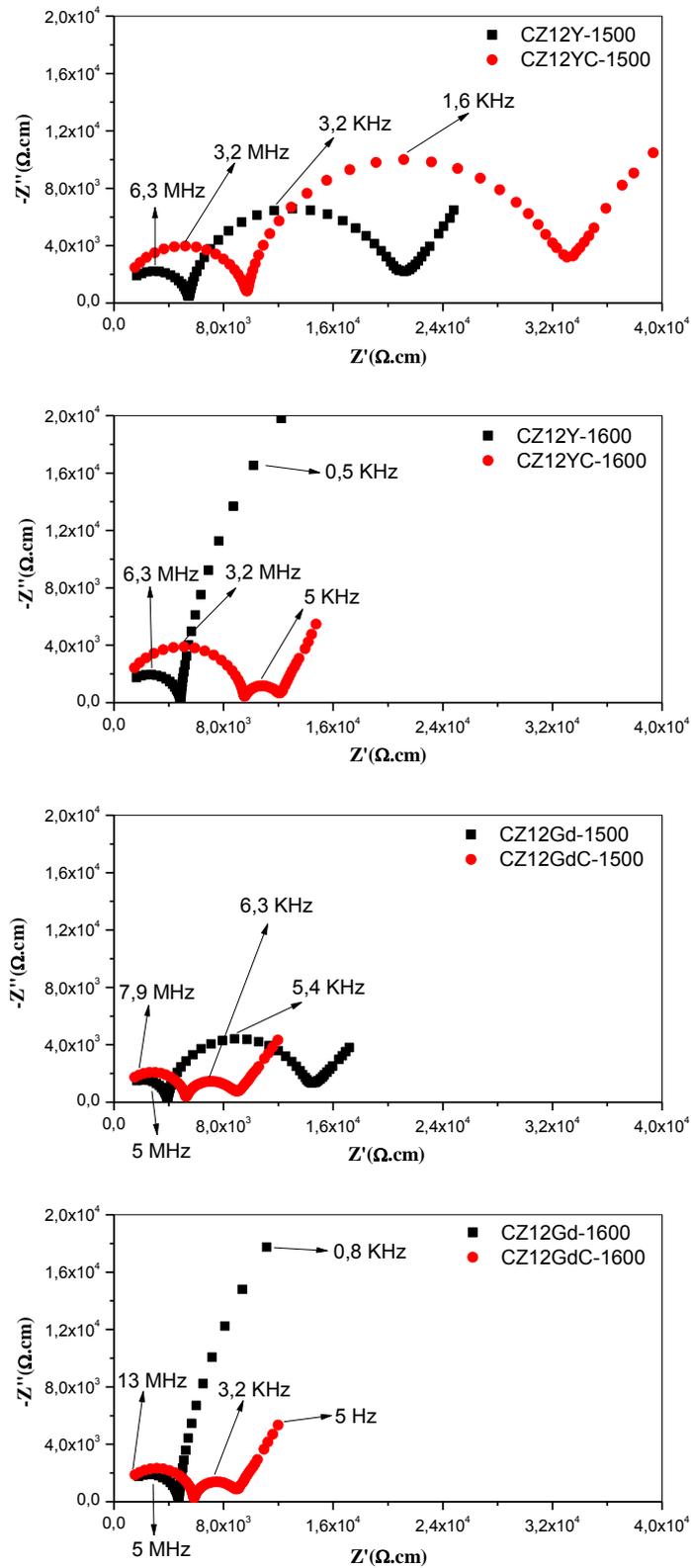


Figura 5.34 Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, comparando as composições CZ12Y e CZ12Gd calcinadas e não calcinadas sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a composição CZ12Y sinterizada a 1500 °C o efeito da calcinação foi deletério para a condutividade elétrica do grão e do contorno de grão. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1600 °C a resistividade do grão da composição não calcinada (CZ12Y) não muda muito, mas a resistividade do contorno de grão aumenta consideravelmente, devido à maior formação de fase secundária bloqueante no contorno de grão.

Para a mesma composição calcinada CZ12YC sinterizada a 1600 °C a resistividade do grão aumenta, porém a resistividade do contorno diminui consideravelmente. Para esta composição, tudo indica que não é formada grande quantidade de fase secundária a 1600 °C, ou ainda, ela pode se formar, mas está mais localizada (pontos triplos) devido à composição específica, permitindo uma maior condutividade elétrica do contorno de grão.

Para a composição CZ12Gd o aumento na temperatura de sinterização não provoca variação significativa da resistividade elétrica do grão, porém a resistividade elétrica do contorno de grão aumenta. Há um ganho em condutividade elétrica do contorno de grão para a mesma composição calcinada (CZ12GdC) a 1500 e 1600 °C, mas este efeito é maior há 1600 °C. Na figura 5.35 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do grão das composições CZ12Y e CZ12YC.

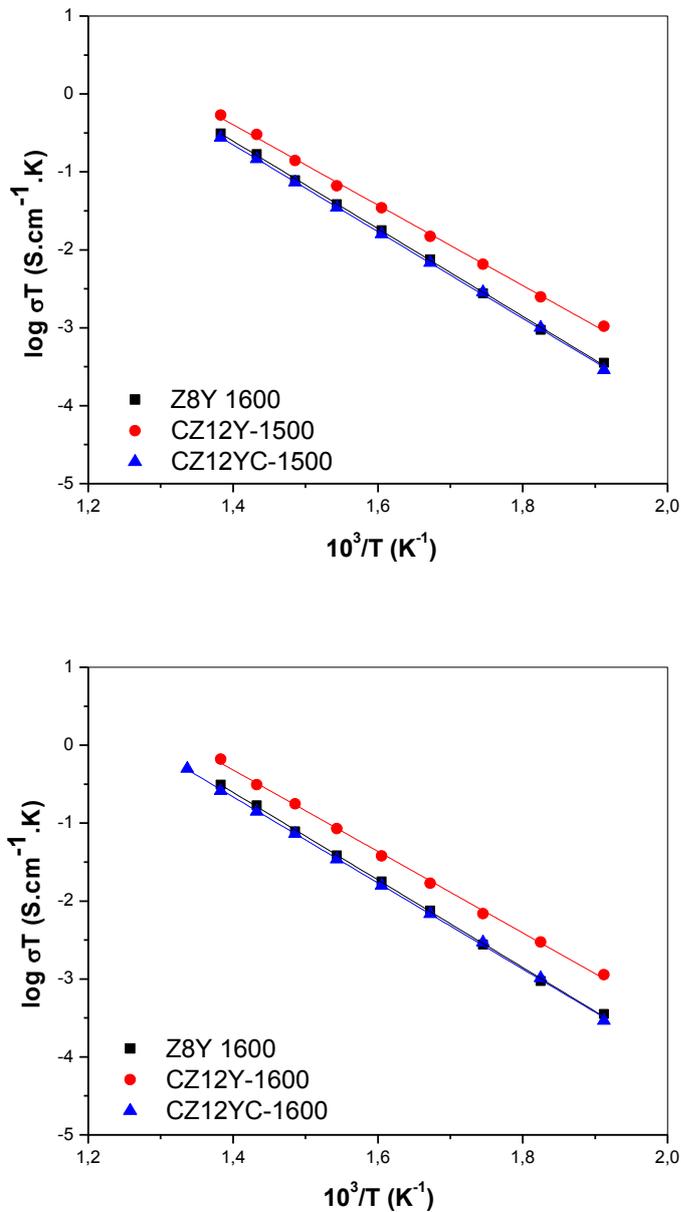


Figura 5.35 Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para as duas temperaturas de sinterização, a condutividade elétrica do grão sofreu um decréscimo para composições CZ12YC, que foram previamente calcinadas. Na figura 5.36 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão das composições CZ12Y e CZ12YC.

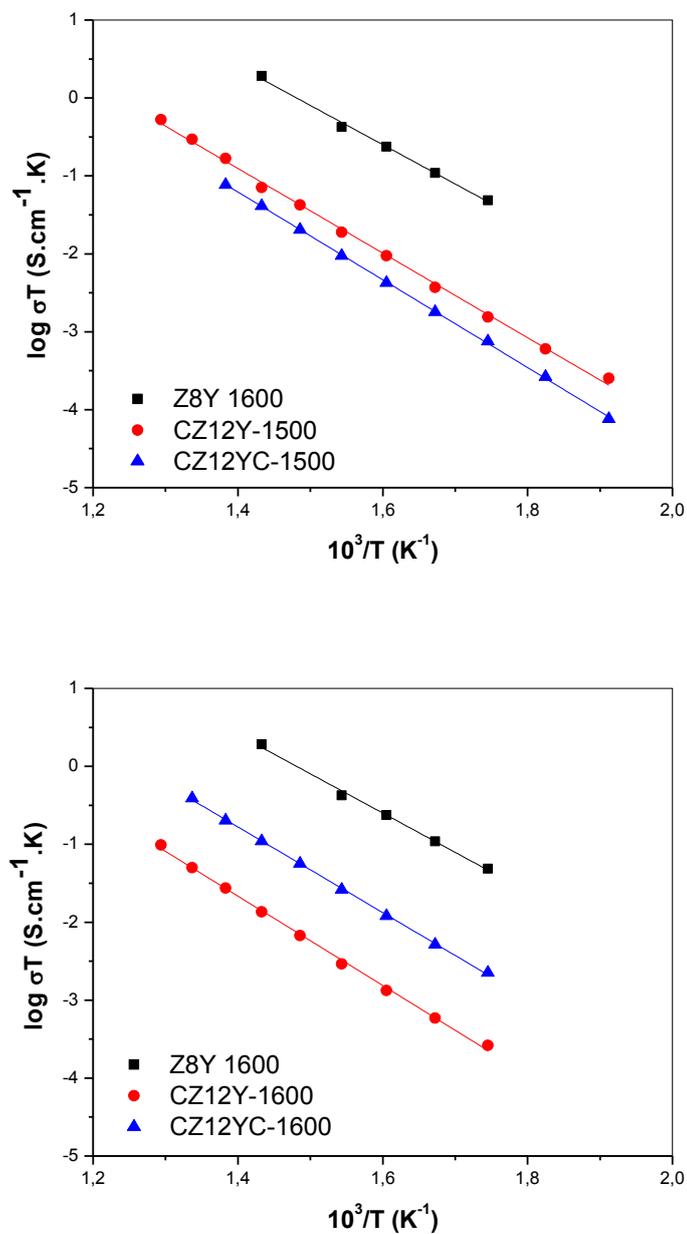


Figura 5.36 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno grão para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a temperatura de sinterização de 1500 °C, a condutividade elétrica do contorno de grão diminuiu com o processo de calcinação, porém a 1600 °C há um ganho considerável em condutividade elétrica. Na figura 5.37 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total.

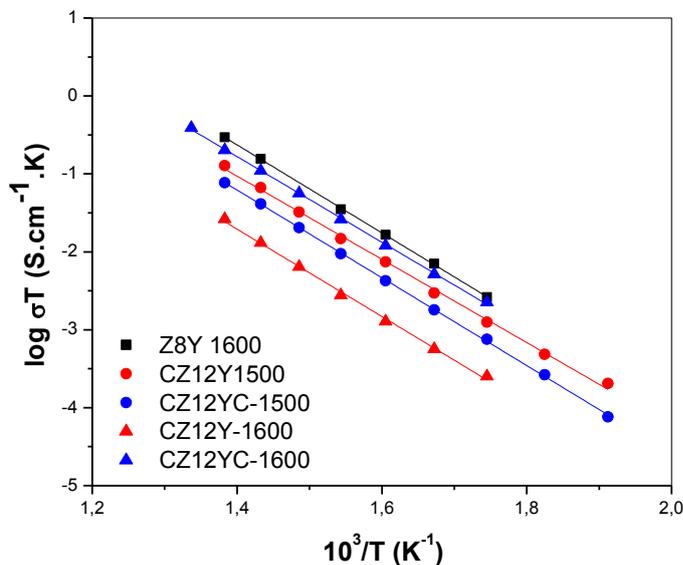


Figura 5.37 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Y e CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Portanto, para a composição CZ12Y o efeito do processo de calcinação na condutividade elétrica do contorno de grão é dependente da temperatura de sinterização. Enquanto que, o efeito é negativo quando a sinterização é realizada a 1500 °C. Passa a ser fortemente positivo quando a sinterização ocorre a 1600 °C, promovendo um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade elétrica do contorno de grão. Este comportamento pode ser interpretado da seguinte forma: a cinética de formação da fase secundária, assim como sua composição, depende do grau de mistura das matérias primas, indicando que ocorre participação dos dopantes na composição desta fase, como observado por difração de raios X, figura 5.5.

Na figura 5.38 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do grão das composições CZ12Gd e CZ12GdC.

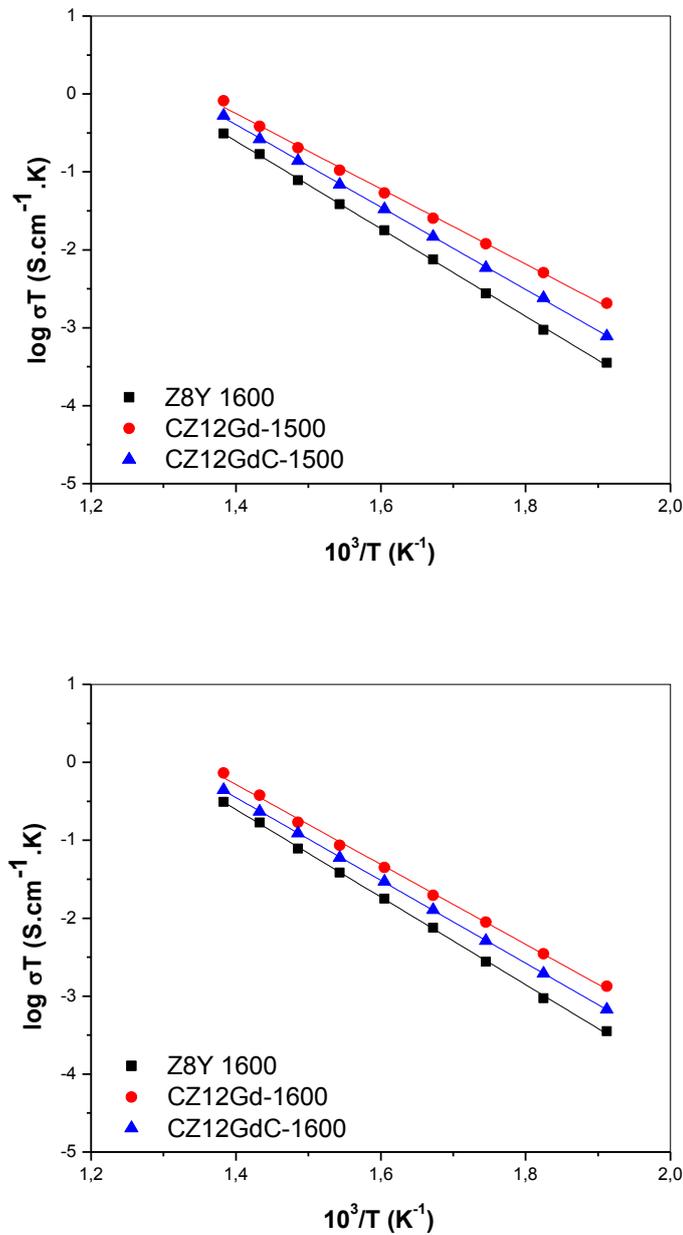


Figura 5.38 Gráfico de Arrhenius da condutividade do grão para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a composição CZ12GdC, a condutividade elétrica do grão diminuiu com o processo de calcinação do pó, independente da temperatura de sinterização. Na figura 5.39 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão das composições CZ12Gd e CZ12GdC.

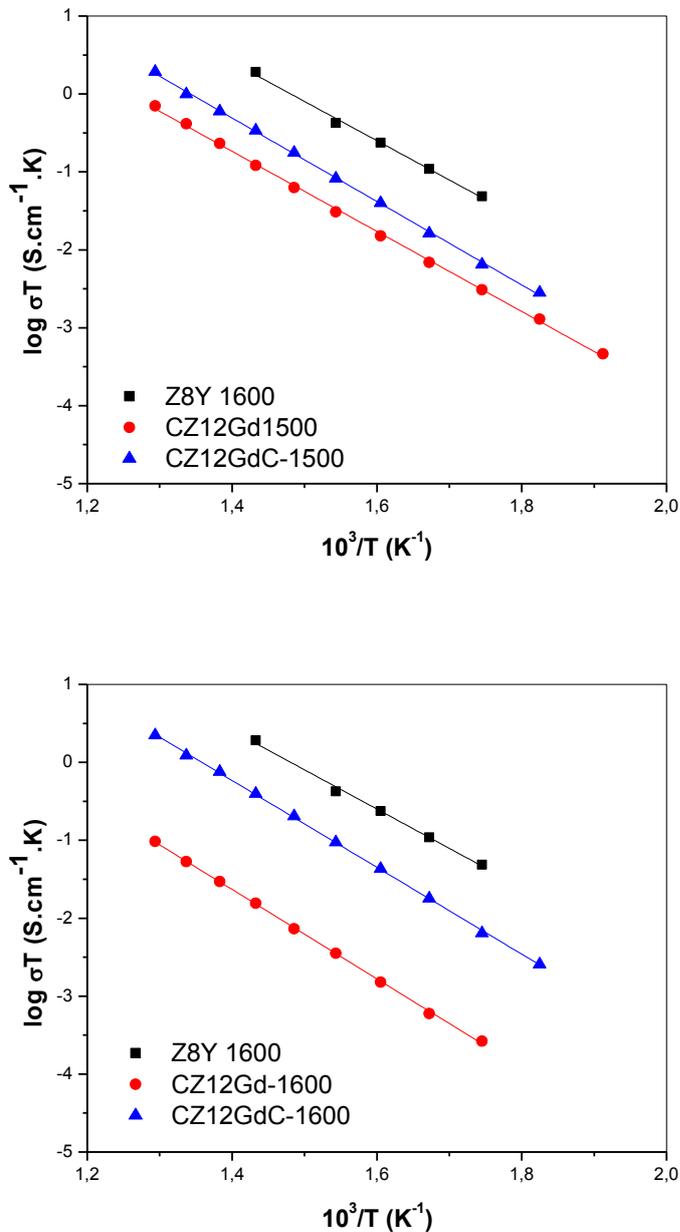


Figura 5.39 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Nas duas temperaturas de sinterização, a condutividade elétrica do contorno de grão da composição CZ12Gd aumentou com o processo de calcinação do pó.

Na figura 5.40 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total das composições CZ12Gd e CZ12GdC.

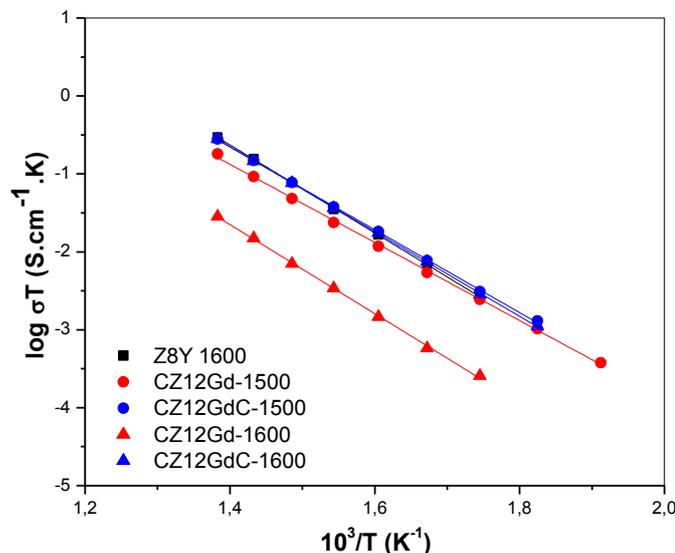


Figura 5.40 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Gd e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a composição CZ12Gd o processo de calcinação dos pós mostrou-se mais eficaz. Nota-se no gráfico da figura 5.40 que a condutividade elétrica total da composição CZ12GdC sinterizada a 1500 e 1600 °C é da mesma ordem da  $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92-x}$  sinterizada a 1600 °C.

As amostras sinterizadas a 1500 e 1600 °C, que foram calcinadas, apresentaram deslocamento de pico de difração de raios X à esquerda, figuras 5.5 e 5.6, indicando que a presença do  $Gd^{+3}$  em solução sólida é favorecida pela calcinação e como resultado, a composição da fase secundária é modificada e, como consequência, sua distribuição na microestrutura se torna mais favorável à condução elétrica do contorno.

Na tabela 5.8 são apresentadas as energias de ativação para o processo de condução elétrica no grão, contorno de grão e total para as composições calcinadas comparadas com as não calcinadas. Em relação ao grão, ocorreu um aumento sistemático da energia de ativação associado ao processo de calcinação que, por sua vez, está associado às modificações da estrutura cristalina observado por difração de raios X, figuras 5.5 e 5.6.

Tabela 5.8 Energias de ativação para o processo de condução de vacâncias de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12YC e CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C durante 2 horas de patamar.

Composição	Grão (eV)	Contorno de grão (eV)	Total (eV)
CZ12Y 1500	1,00	1,08	1,05
CZ12YC 1500	1,11	1,12	1,12
CZ12Y 1600	1,02	1,09	1,05
CZ12YC 1600	1,10	1,09	1,09
CZ12Gd 1500	0,96	1,02	1,00
CZ12GdC 1500	1,05	1,06	1,05
CZ12Gd 1600	1,02	1,14	1,13
CZ12GdC 1600	1,05	1,11	1,08

Nas figuras 5.41 e 5.42 são apresentados os difratogramas de raios X de amostras da composição CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, respectivamente, após sinterização (CZ12YC 1500 e CZ12YC 1600) e depois do ataque térmico de superfícies polidas (CZ12YC 1500A e CZ12YC 1600A).

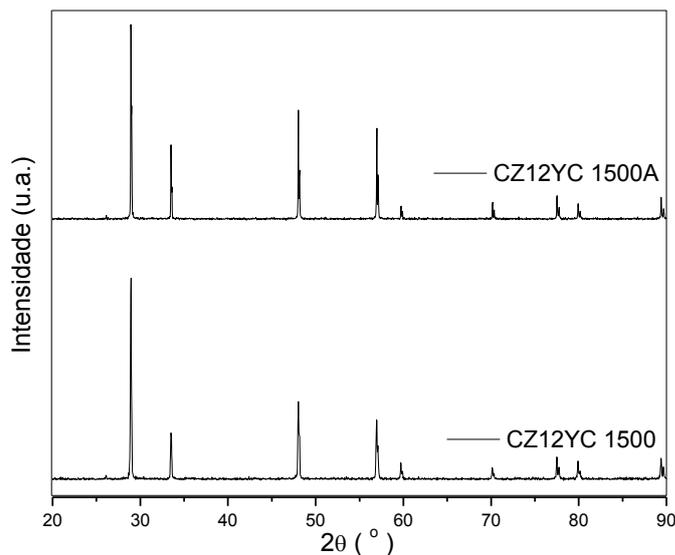


Figura 5.41 Difratogramas de raios X para a composição CZ12YC sinterizada a 1500 °C após sinterização (CZ12YC 1500) e depois do ataque térmico (CZ12YC 1500A).

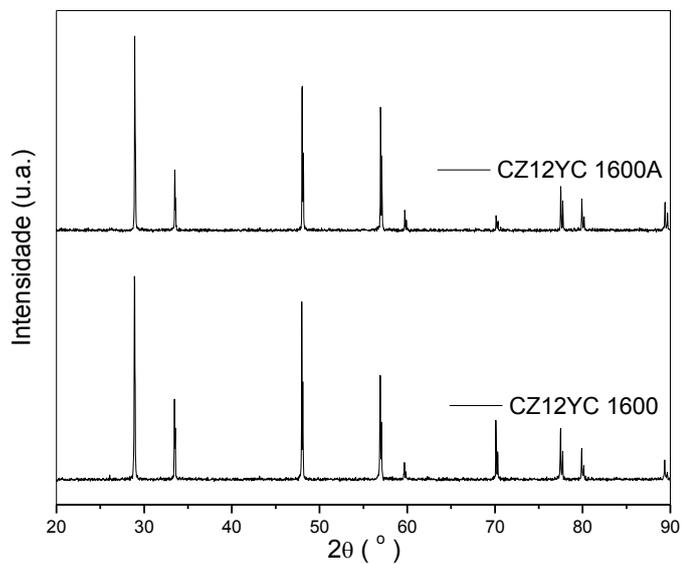


Figura 5.42 Difratomogramas de raios X para a composição CZ12YC sinterizada a 1600 °C após sinterização (CZ12YC 1600) e depois do ataque térmico (CZ12YC 1600A).

De acordo com os difratogramas para composições CZ12YC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, antes e após ataque térmico, nenhuma fase secundária foi detectada por difração de raios X. Na figura 5.43 são apresentadas as micrografias nos modos SE e BSE de amostras da composição CZ12YC, após ataque térmico, sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

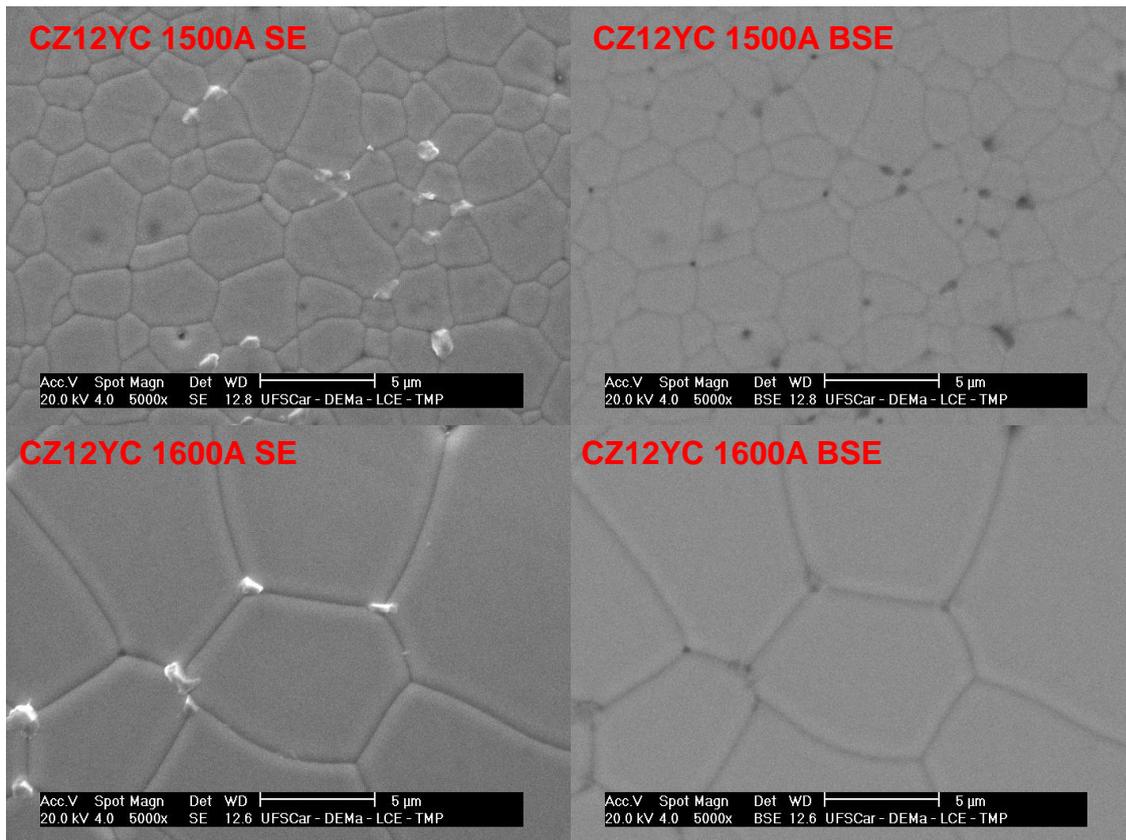


Figura 5.43 Microscopia eletrônica de varredura da composição CZ12YC 1500A e CZ12YC 1600A nos modos SE e BSE.

Nas micrografias da figura 5.43 nota-se que a fase secundária não exudou na forma de agulha na superfície da amostra, mas está localizada em pontos triplos da microestrutura. Pelo modo BSE observa-se que algumas dessas fases secundárias são constituídas por elementos químicos mais leves, comparados com os elementos químicos que constituem o interior dos grãos. Para amostras não calcinadas, figura 5.19, também não há formação de fase secundária na forma de agulhas, entretanto, essa fase líquida pode estar presente na forma de uma fina película no contorno de grão, bloqueando o transporte de portadores de cargas.

Na figura 5.44 são apresentados os difratogramas de raios X para as composições CZ12GdC sinterizadas a 1500 e 1600 °C, após sinterização e sem qualquer preparo e, depois do ataque térmico da superfície polida. A amostra sinterizada a 1600 °C apresenta picos de fases secundárias,

indicados pelas setas vermelhas, antes do ataque térmico. Após o polimento e ataque térmico não foram detectadas fases, além da fluorita da céria dopada.

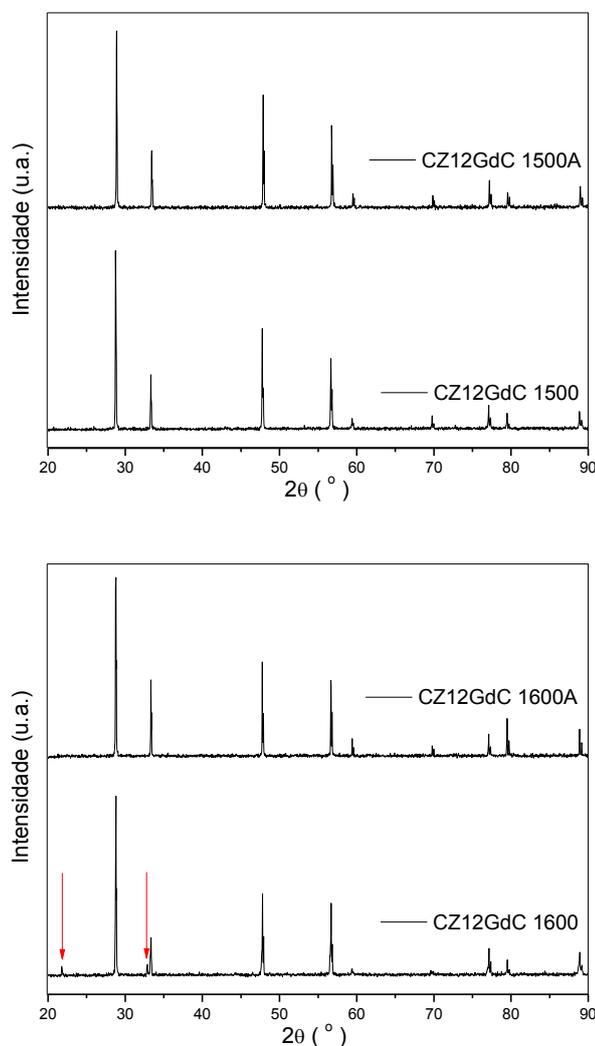


Figura 5.44 Difratomogramas de raios X para a composição CZ12GdC sinterizada a 1500 e 1600 °C após sinterização (CZ12GdC 1500 e CZ12GdC 1600) e depois do ataque térmico (CZ12GdC 1500A e CZ12GdC 1600A).

Na figura 5.45 são apresentadas as micrografias nos modos SE e BSE de amostras da composição CZ12GdC, após ataque térmico, sinterizadas a 1500 e 1600 °C, onde é possível observar que as fases secundárias não exudaram na forma de agulhas, como observado nas amostras não

calcinadas, figura 5.27, mas estão localizadas em pontos da microestrutura. Pelo modo BSE nota-se que as fases secundárias são constituídas por elementos químicos semelhantes aos elementos químicos do interior do grão para estas condições.

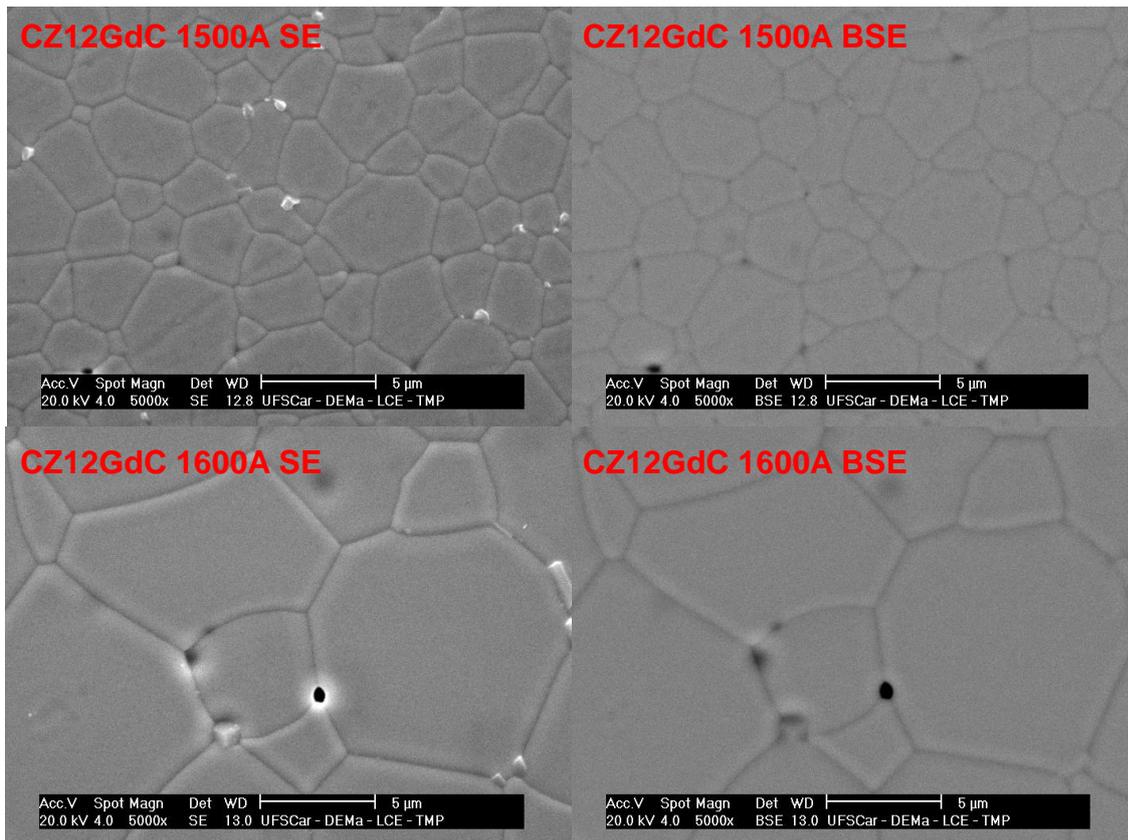


Figura 5.45 Microscopia eletrônica de varredura da composição CZ12GdC 1500A e CZ12GdC 1600A nos modos SE e BSE.

Portanto, os resultados obtidos com o experimento de calcinação prévia da mistura indicam, que a homogeneização de pós em meio líquido é limitada pela presença de flocos (mesmo usando defloculante, como a concentração de sólidos na suspensão é elevada, floculação parcial sempre ocorre). Durante a secagem, os flocos se transformam em aglomerados que, durante a calcinação se transformam em agregados. Como os agregados são frágeis, eles serão quebrados durante o processo de moagem seguinte e desta maneira, a homogeneidade do pó será melhor.

Uma mistura mais homogênea se comporta de forma diferente que uma heterogênea, especialmente em relação às reações que ocorrem em alta temperatura, tanto a de formação de solução sólida, como da fase secundária. No geral, o resultado da condutividade elétrica foi o seguinte, tanto para composições dopadas com  $Y^{+3}$  como  $Gd^{+3}$ :

- a condutividade elétrica do grão para composições calcinadas é menor que a de composições não calcinadas;
- a condutividade elétrica do contorno de grão para composições calcinadas é maior que a de composições não calcinadas;

Estes resultados indicam que a calcinação dos pós alterou as reações de alta temperatura. Uma possível interpretação para esses resultados seria que a condutividade do grão depende, além das características da estrutura cristalina, da concentração dos portadores de cargas “livres”. Quando a concentração de dopante ( $Y^{+3}$  ou  $Gd^{+3}$ ) em solução sólida é pequena, a concentração de portadores (vacâncias de oxigênio) também será pequena e estarão livres. Com o aumento da concentração de dopante, as vacâncias de oxigênio podem ficar presas em torno do dopante, formando um “cluster” e, neste caso, não participará do processo de condução elétrica. Portanto, o teor ótimo de dopante é aquele que introduz a maior concentração de vacâncias de oxigênio de tal maneira, que estas se mantenham livres. Existem duas possibilidades que levariam à maior condutividade elétrica do grão para amostras não calcinadas, em relação às calcinadas, sendo:

- com a calcinação, menor quantidade de dopante foi consumido pela fase secundária e a concentração de dopante no grão da amostra “calcinada” é excessiva e as vacâncias de oxigênio não estão livres;
- com a calcinação, maior quantidade de dopante foi consumido pela fase secundária e menos dopante está em solução (menor

concentração de portadores) e portanto, menor condutividade elétrica que a amostra não calcinada;

Nas duas possibilidades citadas acima, o teor do íon co-dopante aliovalente na fase secundária será diferente, e conseqüentemente, o comportamento da fase líquida durante a sinterização também será diferente. Dependendo da composição da fase líquida, durante o resfriamento, ela poderá tanto permanecer espalhada ao longo do contorno de grão, comprometendo a condutividade elétrica do contorno de grão ou se concentrar em pontos do contorno, permitindo contato grão-grão e favorecendo a condutividade elétrica do contorno de grão.

Considerando dados da literatura [3], que mostram que a maior condutividade elétrica do sistema céria-zircônia ocorre para 10 % mol de  $Y_2O_3$ , a primeira possibilidade pode ser descartada.

### **5.6 EFEITO DA ADIÇÃO DE $La_2O_3$ NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES $Ce_{0,66}Zr_{0,10}Y_{0,24}O_{1,88-x}$ e $Ce_{0,66}Zr_{0,10}Gd_{0,24}O_{1,88-x}$**

Na literatura [69] existem vários óxidos tais como  $Al_2O_3$  e  $CaO$  que são estrategicamente utilizados com a intenção de isolar e “desativar” as impurezas tais como  $SiO_2$ . O isolamento de impurezas, sem removê-la do sistema cerâmico, pode ser uma alternativa de contornar o problema com a intenção de colocá-la em “quarentena”, ou seja, torná-la não reativa. Combinação de fases (isolantes), tais como  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , formam outras fases isolantes em pontos triplos da microestrutura.

Há várias composições estequiométricas baseadas em silicatos de lântanio, que são condutoras iônicas e vêm sendo usadas na literatura ao invés de  $Al_2O_3$  [69]. Nesta dissertação utilizou-se  $La_2O_3$  a fim de obter a composição estequiométrica  $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ , que apresenta a estrutura cristalina da apatita. Em sistemas cerâmicos baseados em céria esta estrutura cristalina

se aloja em pontos triplos da microestrutura. O cálculo da composição estequiométrica baseada em  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  encontra-se detalhadamente explicado no apêndice B.

De acordo com o apêndice B, a quantidade necessária para que todas as impurezas presentes no  $\text{CeO}_2$  reaja com o  $\text{La}_2\text{O}_3$  é 0,052 %mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$  para cada mol de  $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$  e  $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ . Como essa quantidade é muito pequena, mesmo sendo adicionado na forma de nitrato, não se garante uma boa distribuição e dispersão do  $\text{La}_2\text{O}_3$  no compacto a verde. Portanto, resolveu-se dopar com 1 %mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Na tabela 5.9 é apresentada a densidade do corpo sinterizado para as composições dopadas com  $\text{La}_2\text{O}_3$ , CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L, sinterizadas a 1500 e 1600 °C, comparando-as com as composições sem a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , CZ12Y e CZ12Gd. A composição CZ12Y foi mais sensível à presença de  $\text{La}^{+3}$ , sofrendo redução da densidade. A composição CZ12Gd também apresentou o mesmo comportamento, porém menos acentuado.

Tabela 5.9 Densidade do corpo sinterizado para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

<b>Composição</b>	<b><math>\rho_{\text{Corpo}} \text{ (g/cm}^3\text{)}</math></b>
CZ12Y 1500	6,71±0,01
CZ12Y 1600	6,68±0,01
CZ12Y1,00L 1500	6,4±0,1
CZ12Y1,00L 1600	6,4±0,1
CZ12Gd 1500	7,04±0,02
CZ12Gd 1600	7,10±0,02
CZ12Gd1,00L 1500	7,0±0,1
CZ12Gd1,00L 1600	7,0±0,1

Na figura 5.46 são apresentados os espectros de impedância, obtidos a 400 °C, para as composições CZ12Y e CZ12Gd não aditivadas e as aditivadas: CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L.

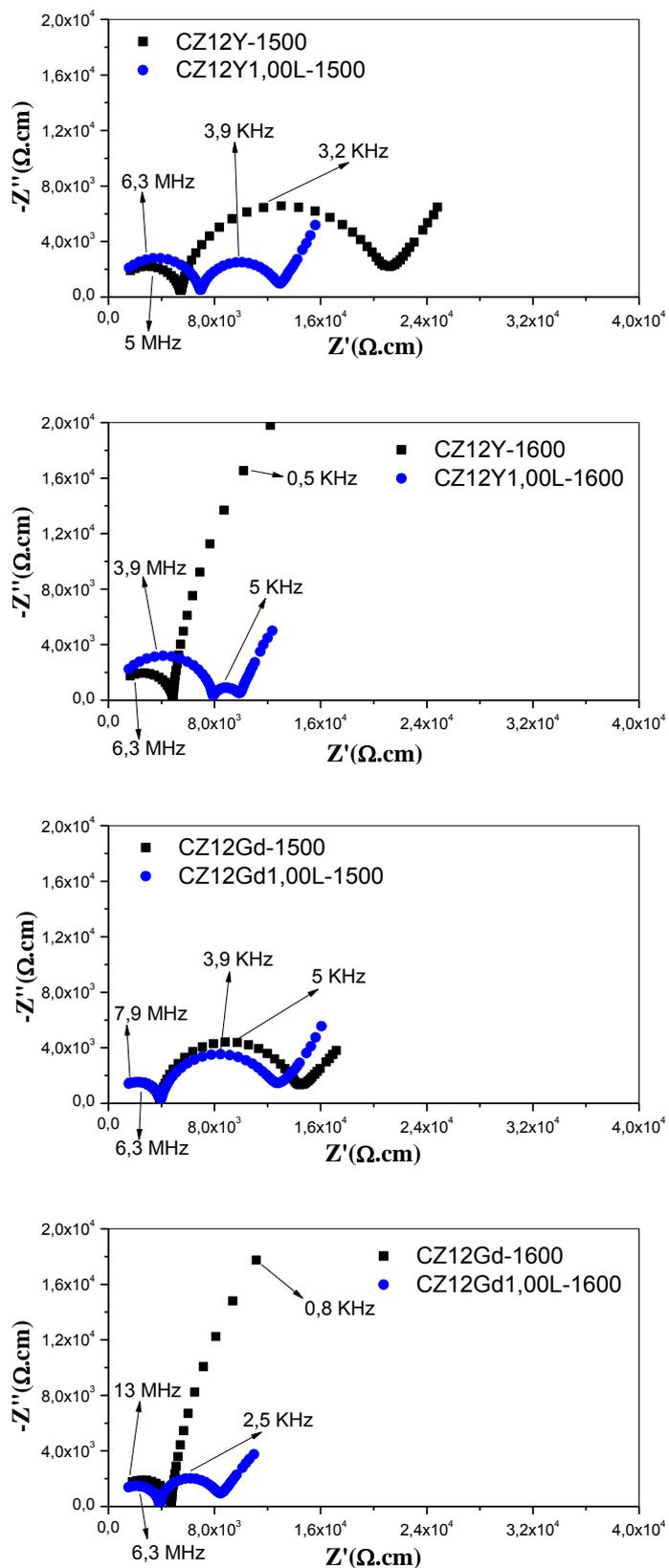


Figura 5.46 Espectros de impedância, obtidos a 400 °C, comparando as composições CZ12Y e CZ12Gd sem  $\text{La}_2\text{O}_3$  e com  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Para as composições CZ12Y sinterizadas a 1500 e 1600 °C, o  $\text{La}_2\text{O}_3$  aumentou a resistividade elétrica do grão. Houve uma diminuição na resistividade do contorno de grão, sendo que essa redução foi mais pronunciada para a composição CZ12Y sinterizada a 1600 °C. Para a composição CZ12Gd sinterizada a 1500 °C o  $\text{La}_2\text{O}_3$  não foi muito efetivo, mas a 1600 °C a resistividade do contorno de grão diminuiu e a resistividade do grão pouco variou.

Na figura 5.47 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para composições CZ12Y e CZ12Y1,00L.

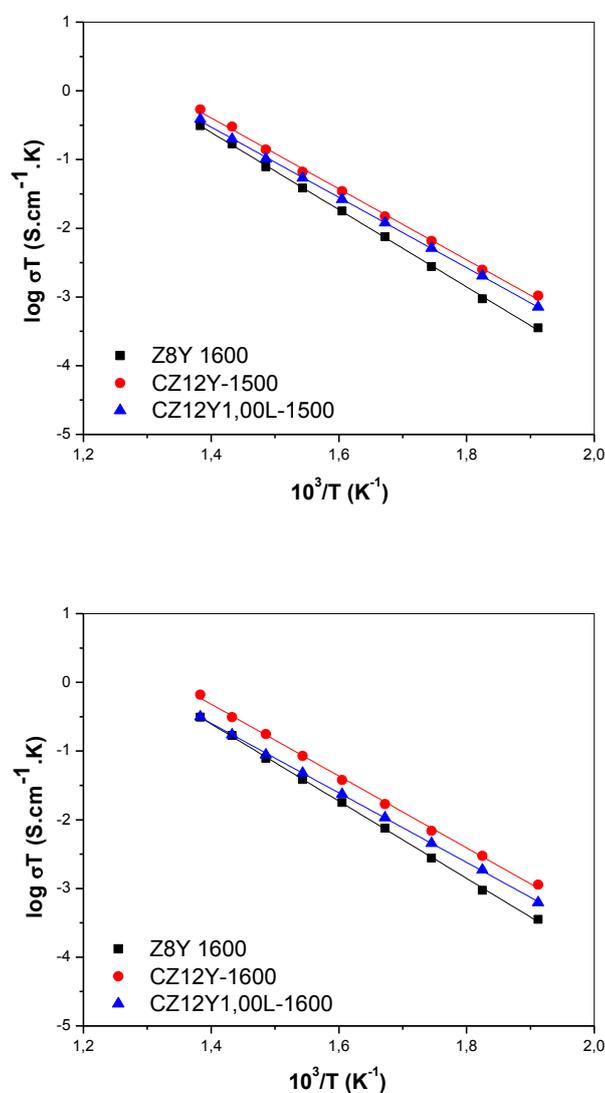


Figura 5.47 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a composição CZ12Y a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi prejudicial para a condutividade elétrica do grão. O íon  $\text{La}^{+3}$  pode ter entrado em solução sólida e, de acordo com a tabela 5.3, o seu raio iônico é maior que o raio iônico dos cátions hospedeiros. Sabe-se que a difusão dos portadores de cargas, pela estrutura cristalina da fluorita, se dá através de um caminho criado pelas vacâncias de oxigênio e se o raio de abertura deste caminho for muito pequeno ou muito grande, haverá uma certa dificuldade de difusão de íons oxigênio pela estrutura. O  $\text{La}^{+3}$  em solução sólida pode modificar muito esse raio de abertura aumentando a energia de ativação para o processo de condução elétrica e diminuindo a condutividade elétrica do grão.

Na figura 5.48 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão das composições CZ12Y e CZ12Y1,00L onde é observado o efeito benéfico da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sendo que nas amostras sinterizadas a 1600 °C o incremento da condutividade elétrica foi maior que uma ordem de grandeza. Portanto, a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  exerceu o efeito esperado de imobilizar as impurezas responsáveis pela formação da fase secundária.

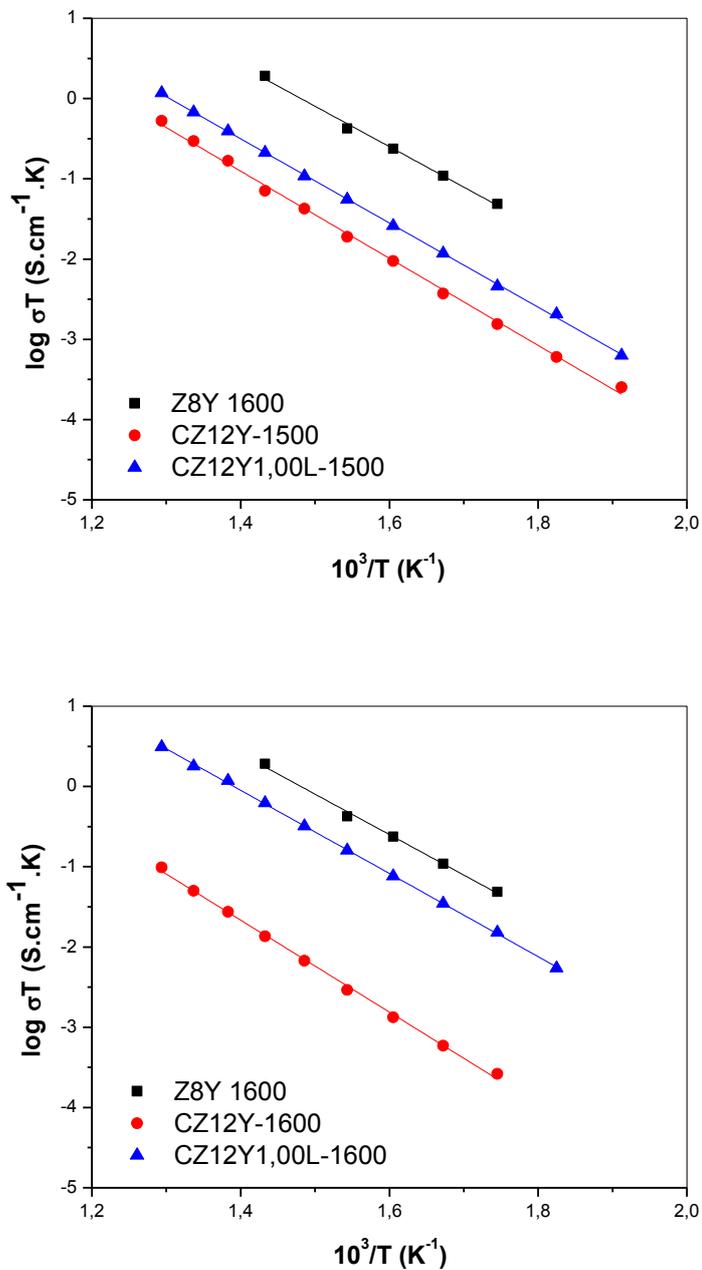


Figura 5.48 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Na figura 5.49 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total das composições CZ12Y e CZ12Y1,00L.

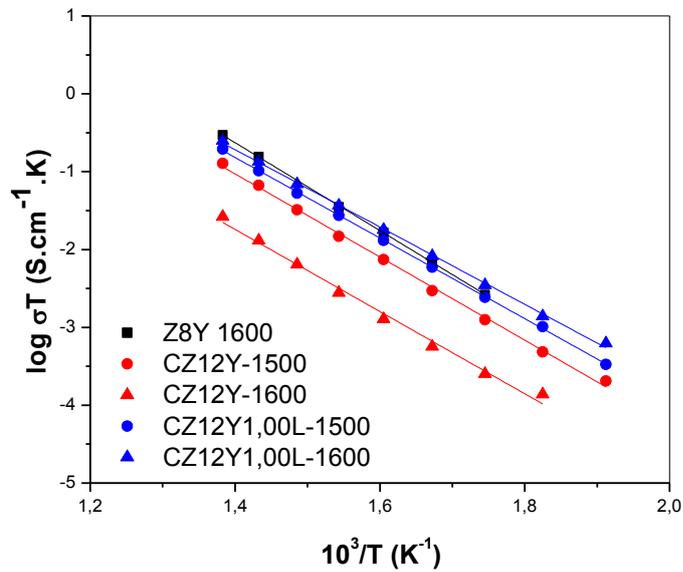


Figura 5.49 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Y e CZ12Y1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

O ganho em condutividade elétrica total, com a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , é maior para a composição CZ12Y sinterizada a 1600 °C.

Na figura 5.50 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para composições CZ12Gd e CZ12Gd1,00L.

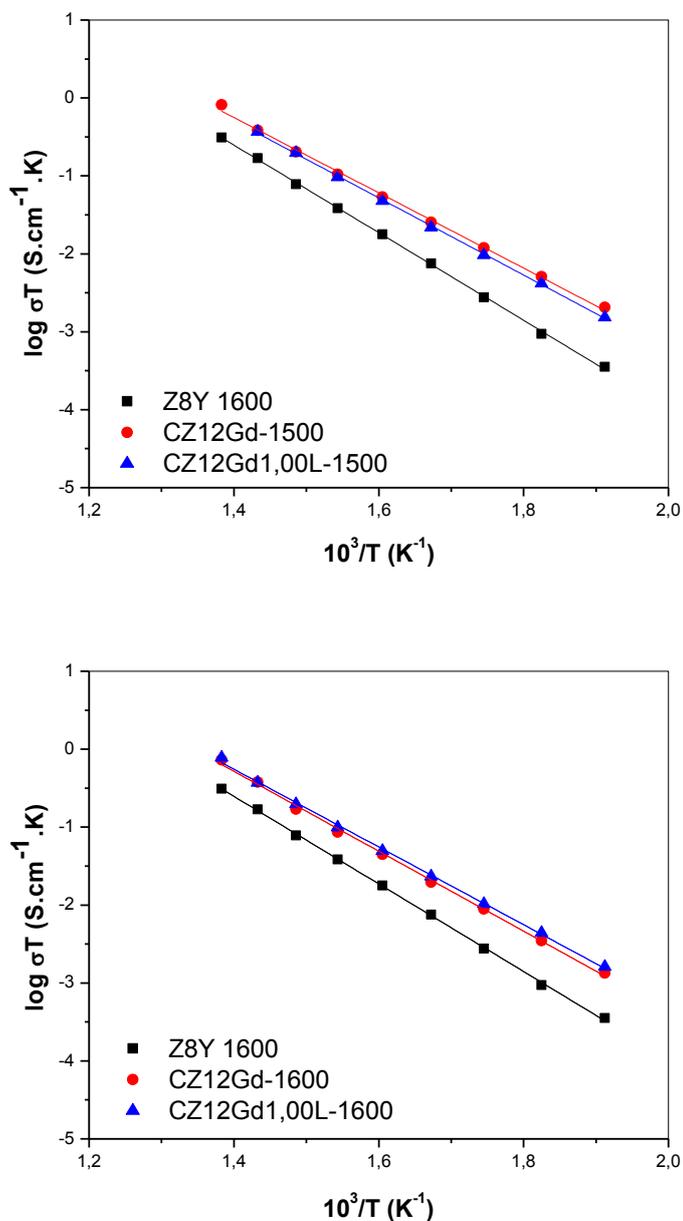


Figura 5.50 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

O  $\text{La}_2\text{O}_3$  não afeta a condutividade elétrica do grão da composição CZ12Gd sinterizada a 1500 e 1600 °C.

Na figura 5.51 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica do contorno de grão para as composições CZ12Gd e CZ12Gd1,00L.

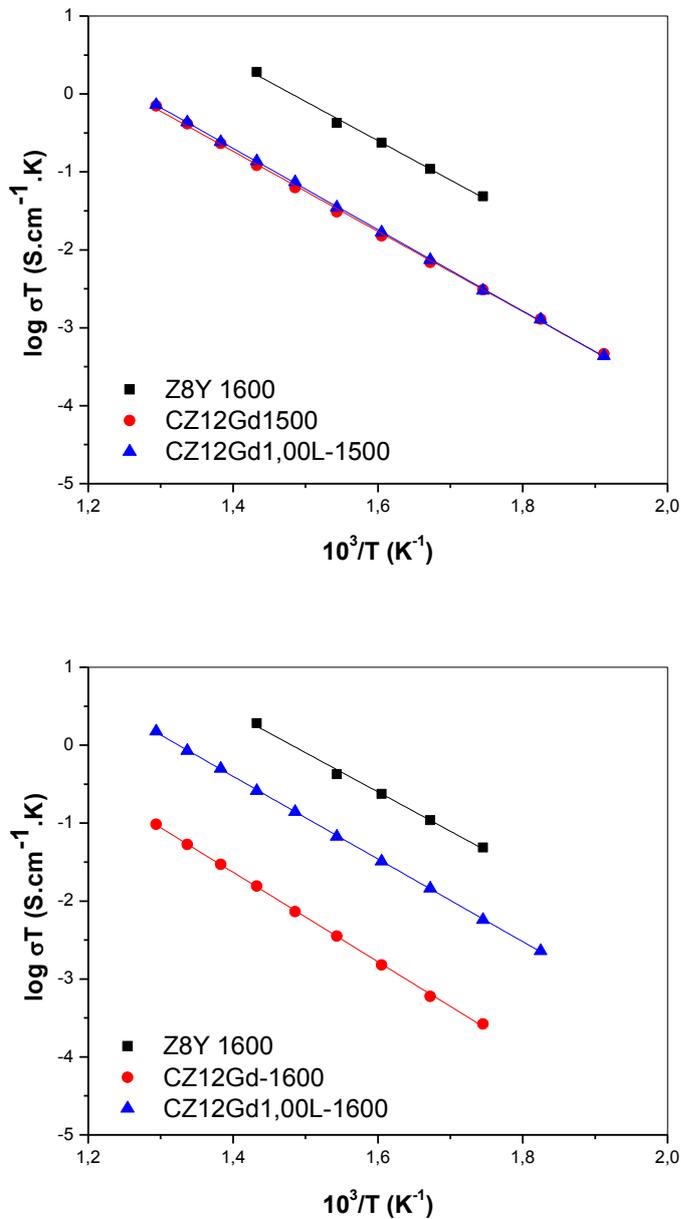


Figura 5.51 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do contorno de grão para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

Para a composição CZ12Gd sinterizada a 1500 °C, a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  não modificou a condutividade elétrica do contorno de grão, porém para a composição CZ12Gd sinterizada a 1600 °C, houve um grande ganho em condutividade elétrica do contorno de grão.

Na figura 5.52 são apresentados os gráficos de Arrhenius para a condutividade elétrica total das composições CZ12Gd e CZ12Gd1,00L.

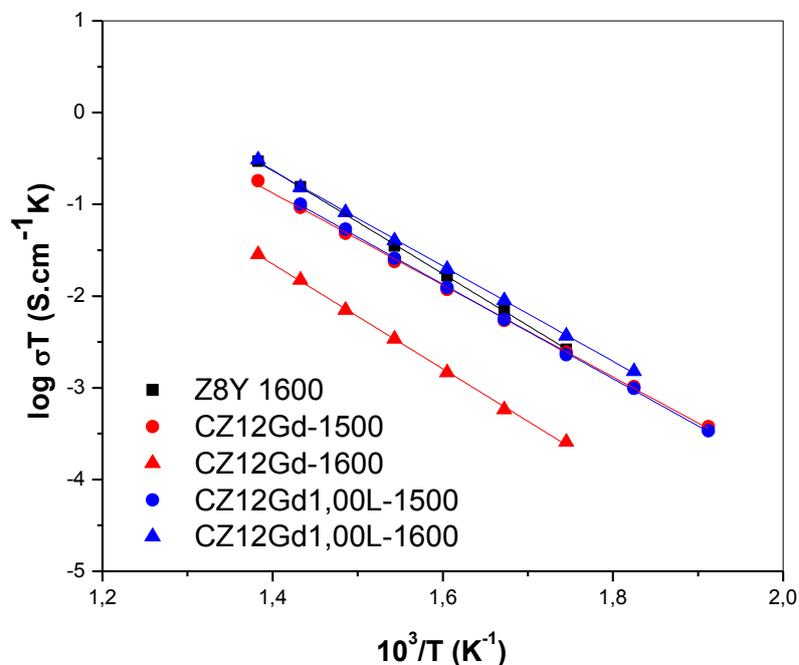


Figura 5.52 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para CZ12Gd e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

O ganho em condutividade elétrica total, com a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , também é maior para a composição CZ12Gd sinterizada a 1600 °C.

Na tabela 5.10 são apresentadas as energias de ativação para o processo de condução elétrica no grão, contorno de grão e total para as composições aditivadas, comparadas com as não aditivadas, onde é observado que o aditivo praticamente não alterou as energias de ativação.

Tabela 5.10 Energias de ativação para o processo de condução de íons oxigênio no grão, contorno de grão e total, entre 250 e 500 °C, para as composições CZ12Y, CZ12Gd, CZ12Y1,00L e CZ12Gd1,00L sinterizadas a 1500 e 1600 °C durante 2 horas de patamar.

<b>Composição</b>	<b>Grão (eV)</b>	<b>Contorno de grão (eV)</b>	<b>Total (eV)</b>
CZ12Y 1500	1,00	1,08	1,05
CZ12Y1,00L 1500	1,02	1,05	1,03
CZ12Y 1600	1,02	1,09	1,05
CZ12Y1,00L 1600	1,00	1,03	0,99
CZ12Gd 1500	0,96	1,02	1,00
CZ12Gd1,00L 1500	0,98	1,04	1,02
CZ12Gd 1600	1,02	1,14	1,13
CZ12Gd1,00L 1600	0,99	1,05	1,03

O mesmo procedimento de difração de raios X adotado na seção 5.4 foi usado para caracterizar possíveis fases secundárias nas superfícies destas amostras aditivadas. Nas figuras 5.53 e 5.54 são apresentados os difratogramas de raios X para as composições CZ12Y1,00L, sinterizadas a 1500 e 1600 °C, após sinterização, sem nenhum preparo adicional e, depois do ataque térmico de superfícies polidas e na figura 5.55 são apresentados os difratogramas de raios X para as composições CZ12Gd1,00L, sinterizadas a 1500 e 1600 °C, após sinterização e depois do ataque térmico de superfícies polidas.

Não foram detectadas fases presentes na superfície das amostras pela difração de raios X. Em algumas amostras foram detectadas, por difração de raios X, fases secundárias silicosas mesmo antes da análise da superfície polida, porém as mesmas não foram detectadas após tratamento da superfície e ataque térmico.

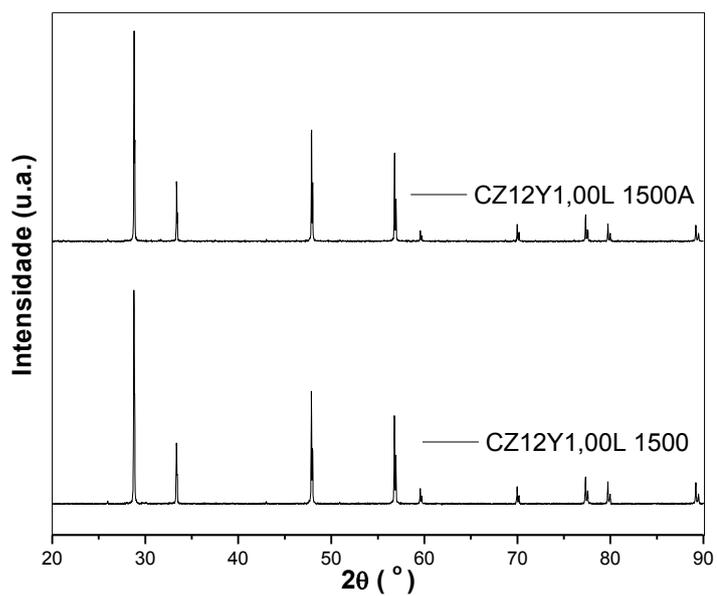


Figura 5.53 Difratogramas de raios X para a composição CZ12Y1,00L sinterizada a 1500 °C após sinterização (CZ12Y1,00L 1500) e depois do ataque térmico (CZ12Y1,00L 1500A).

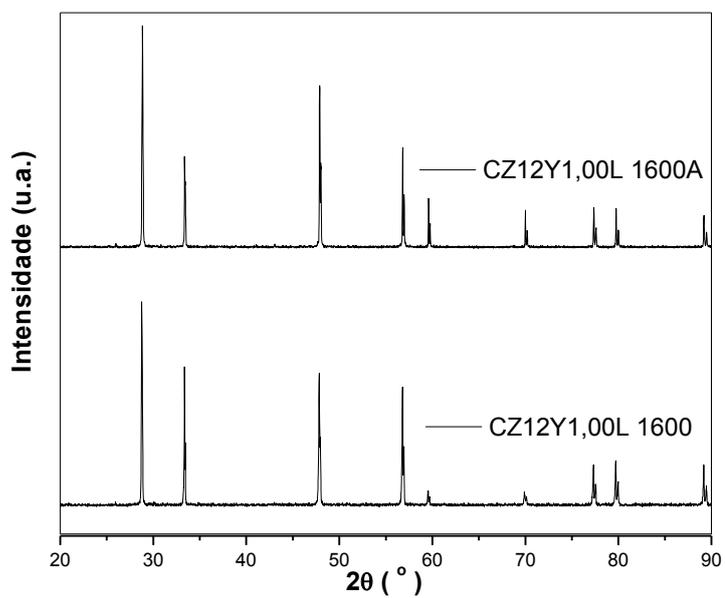


Figura 5.54 Difratogramas de raios X para a composição CZ12Y1,00L sinterizada a 1600 °C após sinterização (CZ12Y1,00L 1600) e depois do ataque térmico (CZ12Y1,00L 1600A).

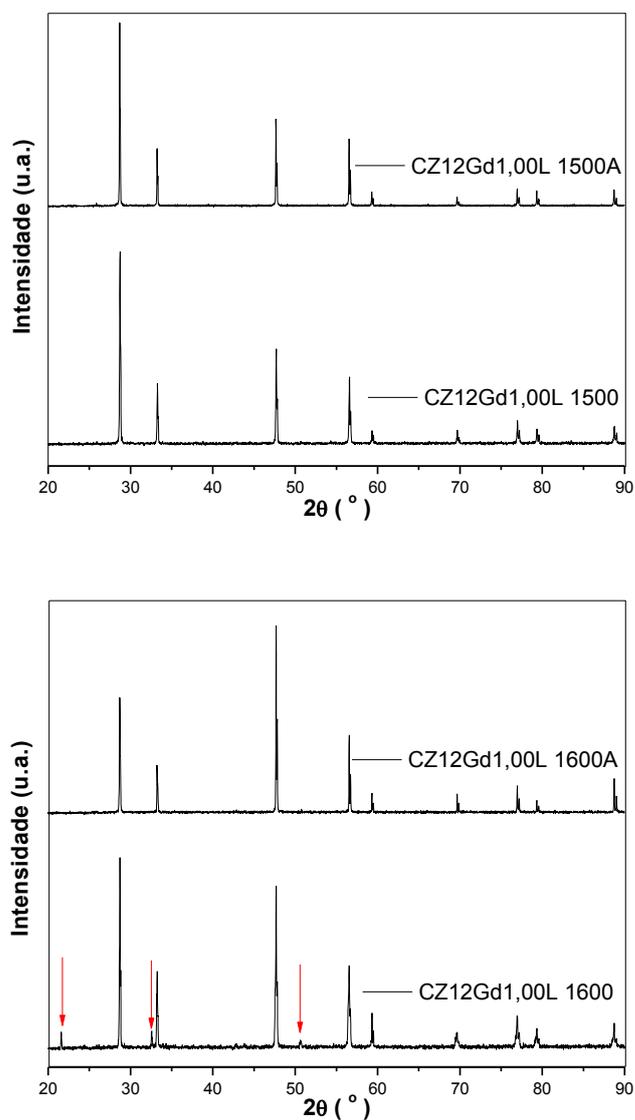


Figura 5.55 Difratoogramas de raios X para a composição CZ12Gd1,00L sinterizada a 1500 e 1600 °C após sinterização (CZ12Gd1,00L 1500 e CZ12Gd1,00L 1600) e depois do ataque térmico (CZ12Gd1,00L 1500A e CZ12Gd1,00L 1600A).

Na figura 5.56 são apresentadas as micrografias nos modos SE e BSE de amostras da composição CZ12Y1,00L, após ataque térmico e análise por difração de raios X, sinterizadas a 1500 e 1600 °C. Nas micrografias da figura 5.56 é possível observar que as fases secundárias também não exudaram na

forma de agulhas, mas estão localizadas em pontos triplos da microestrutura. Pelo modo BSE nota-se que as fases secundárias são constituídas por elementos químicos semelhantes aos elementos químicos do interior do grão para estas condições específicas.

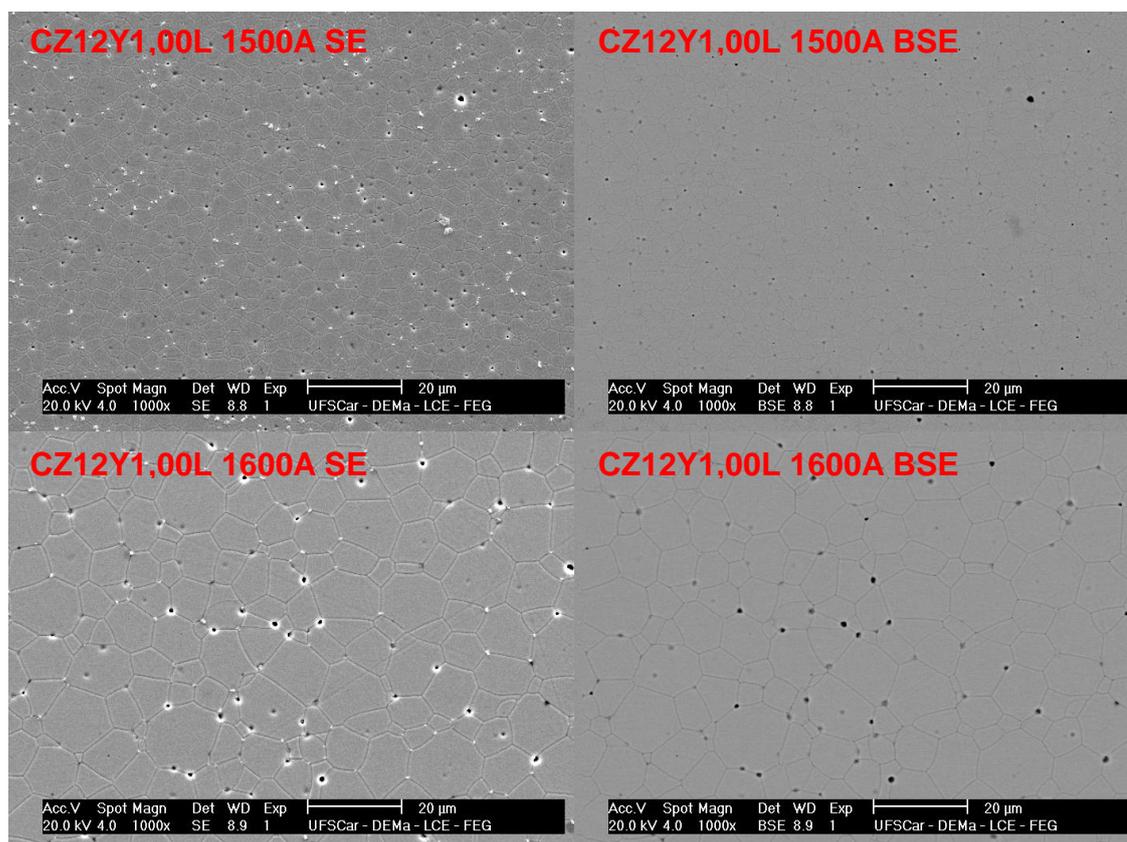


Figura 5.56 Microscopia eletrônica de varredura das composições CZ12Y1,00L 1500A e CZ12Y1,00L 1600A nos modos SE e BSE.

Na figura 5.57 são apresentadas as micrografias nos modos SE e BSE de amostras da composição CZ12Gd1,00L, após ataque térmico e análise por difração de raios X, sinterizadas a 1500 e 1600 °C.

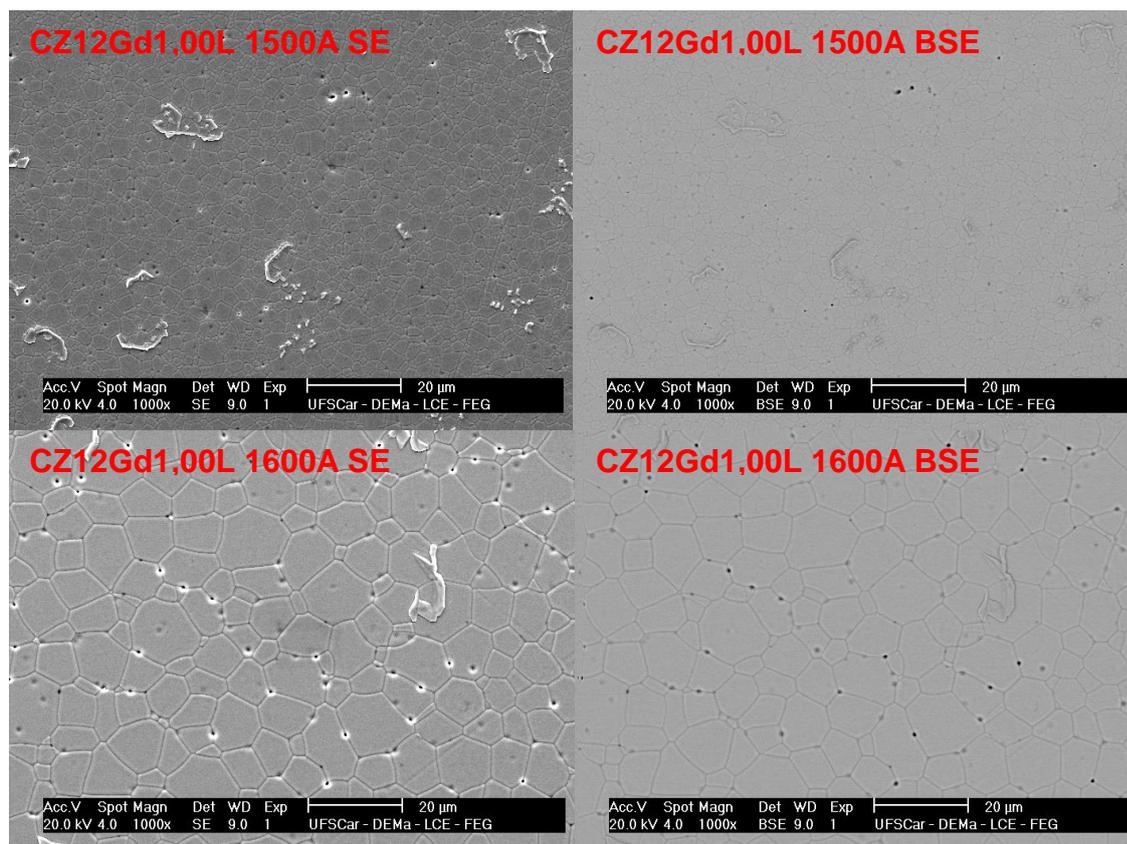


Figura 5.57 Microscopia eletrônica de varredura das composições CZ12Gd1,00L 1500A e CZ12Gd1,00L 1600A nos modos SE e BSE.

Em todas as condições percebe-se que ainda há exudação de fase secundária, mas em menor quantidade, além de fases que migraram para pontos triplos da microestrutura.

## 5.7 AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM BAIXAS PRESSÕES PARCIAIS DE OXIGÊNIO

Na seção 4.4.3 está descrito o procedimento adotado para medida de espectroscopia de impedância em baixas pressões parciais de oxigênio. Foi utilizado um forno adaptado para medida das propriedades elétricas em atmosferas sintéticas. Utilizou-se um sensor de oxigênio de zircônia

estabilizada com ítria para medir a pressão parcial de oxigênio, enquanto um fluxo da mistura de argônio e hidrogênio (Ar-5 % H<sub>2</sub>) passava pelo forno. Fixou-se a temperatura da amostra próximo de 615 °C. Em seguida foram anotadas a milivoltagem correspondente à pressão parcial de oxigênio em um multímetro (AGILENT 34401A) e a milivoltagem referente à temperatura do termopar do sensor, enquanto o espectro de impedância era formado no analisador de impedância LF modelo HP 4192A. Como a temperatura de medida era muito alta, apenas a resistência total do espectro de impedância foi tomada para cada amostra.

No gráfico da figura 5.58 é apresentada a condutividade elétrica total à 615 °C em função da pressão parcial de oxigênio. Os resultados de condutividade elétrica total em baixa pressão parcial de oxigênio formam dois grupos: amostras co-dopadas com Y<sup>+3</sup>, círculo destacado em azul, e amostras co-dopadas com Gd<sup>+3</sup>, círculo destacado em vermelho. Composições contendo Gd<sup>+3</sup> apresentam menor estabilidade, quando comparada à composições contendo Y<sup>+3</sup>. A composição co-dopada com Y<sup>+3</sup>, aditivada com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sinterizada a 1600 °C, círculo destacado em verde, apresentou o melhor desempenho.

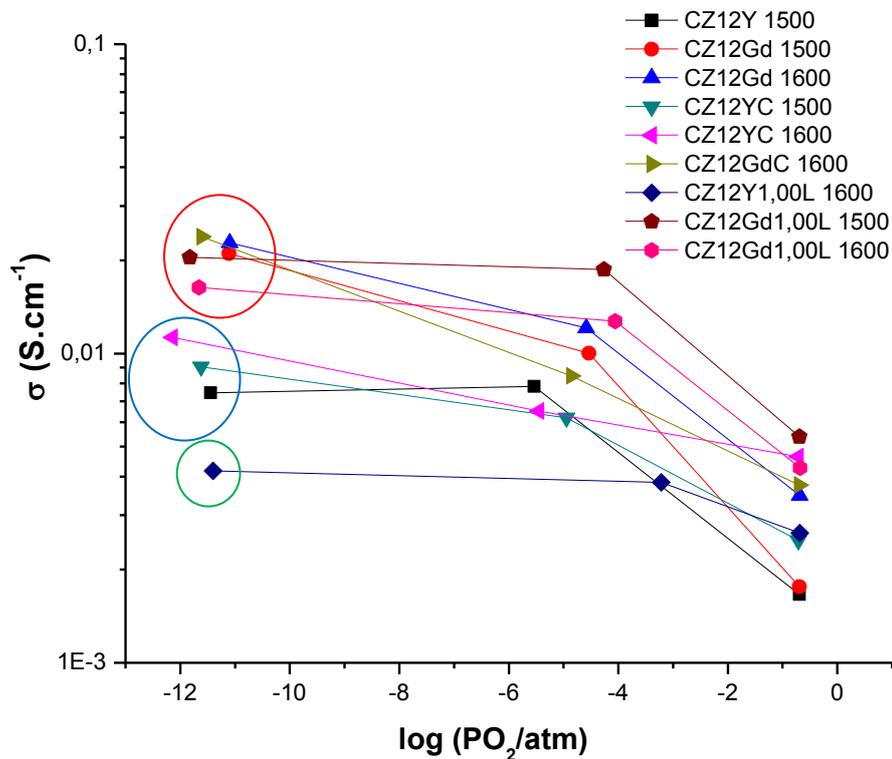


Figura 5.58 Condutividade elétrica total à aproximadamente 615 °C em função da pressão parcial de oxigênio para as composições estudadas.

O resultado encontrado neste trabalho em relação ao domínio eletrolítico, não está em acordo com os resultados obtidos por Lee e colaboradores [3] e reproduzidos na figura 5.59. Contudo, os autores não comentam as microestruturas obtidas como também a pureza das composições.

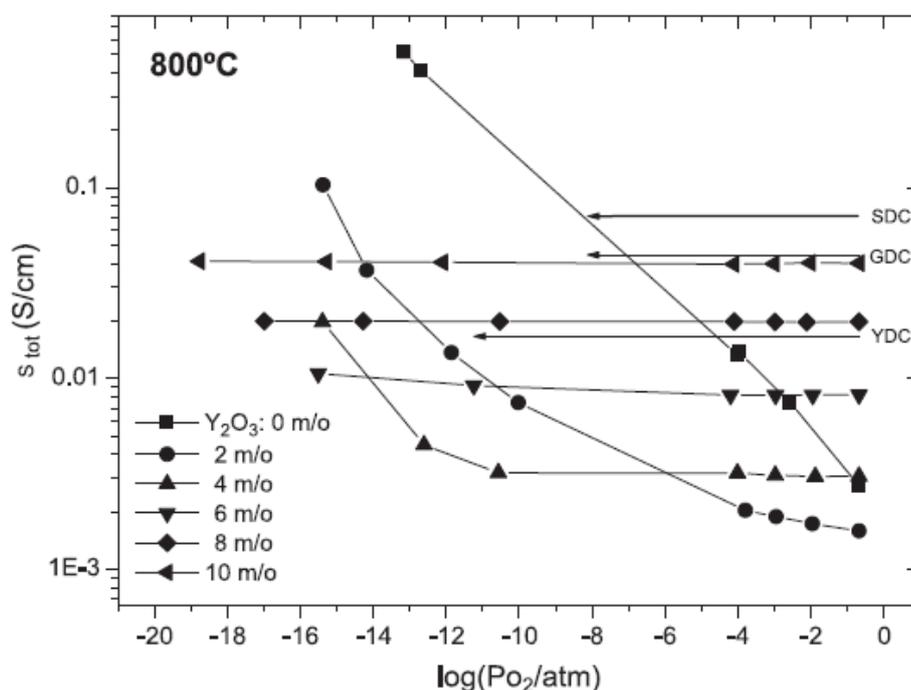


Figura 5.59 Condutividade elétrica total à 800 °C em função da pressão parcial de oxigênio para as composições químicas estudadas por Lee e colaboradores [3].

No caso das composições investigadas nesta dissertação, o teor de co-dopante aliovalente em solução sólida pode estar menor que o mínimo necessário para garantir um largo domínio eletrolítico devido ao consumo pela fase secundária. Esta suposição é reforçada pelo desempenho da composição CZ12Y1,00L-1600 que, por conter o  $La^{+3}$  teve a formação da fase secundária inibida e, por consequência, maior quantidade de co-dopante aliovalente ficou disponível para formar a solução sólida. Outro fator a favor desta suposição é o péssimo desempenho das composições co-dopadas com  $Gd^{+3}$ , as quais formaram grande quantidade de fase secundária. Dentre essas composições, as que apresentaram melhor desempenho foram exatamente as aditivadas com  $La_2O_3$ .



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em Céria-Zircônia co-dopadas com Ítria e Gadolína e associados à discussão permitem concluir:

- A condutividade elétrica total dos eletrólitos investigados praticamente independe do tipo de co-dopante aliovalente utilizado, seja ele  $Y^{+3}$  ou  $Gd^{+3}$ , e varia apenas com o teor, apesar de que as características físico-químicas da fase líquida silicosa, formada durante a sinterização, são específicas para cada tipo de co-dopante.
- A calcinação prévia do sistema particulado garantiu maior homogeneização da mistura, permitindo que a cinética das reações em alta temperatura favorecesse a formação de solução sólida, em detrimento da formação de fases secundárias silicosas, principalmente para as composições CZ12Y e CZ12Gd sinterizadas a 1600 °C.
- A adição de  $La_2O_3$  nas composições Céria-Zircônia dopada com 12 %mol de Ítria ou Gadolína atuou de forma eficiente na passivação das impurezas, responsáveis pela formação da fase líquida durante a sinterização. Neste processo, a segunda fase contendo as impurezas ficou localizada em pontos triplos da microestrutura. Como conseqüência, a condutividade elétrica do contorno de grão foi fortemente aumentada, sendo que, a condutividade elétrica total para essas composições foi da mesma ordem de magnitude do eletrólito Zircônia -8 %mol de Ítria.
- O domínio eletrolítico depende do tipo de co-dopante aliovalente. No caso das composições co-dopadas com Ítria, a adição de  $La_2O_3$  contribuiu de forma eficiente para a extensão do domínio eletrolítico.



## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com os resultados levantados neste trabalho as seguintes sugestões para futuros trabalhos são:

- estudo da influência de maiores teores de co-dopantes aliovalentes sobre as propriedades elétricas e na formação de solução sólida e/ou fases secundárias, investigando a composição química do grão, contorno de grão e possíveis fases secundárias buscando correlacionar o efeito da calcinação e do  $\text{La}_2\text{O}_3$  na formação destas fases.
- variar o teor de co-dopante aliovalente e do  $\text{La}_2\text{O}_3$ , visando obter soluções sólidas efetivas, com a composição específica  $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ , buscando maiores domínios eletrolíticos.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. MOGENSEN, K. V. JENSEN, M. J. JORGENSEN, S. PRIMDAHL, Progress in understanding SOFC electrodes. *Solid State Ionics*, 150, 2002, 123-129.
- [2] E. IVERS-TIFFÉE, A. WEBER, D. HERBSTTRITT, Materials and technologies for SOFC-components. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2001, 1805-1811.
- [3] J. -H. LEE, J. KIM, S. -W. KIM, H. -W. LEE, H. S. SONG, Characterization of the electrical properties of  $Y_2O_3$ -doped  $CeO_2$ -rich  $CeO_2$ - $ZrO_2$  solid solution. *Solid States Ionics*, 166, 2004, 45-52.
- [4] N. SAKAI, Y. P. XIONG, K. YAMAJI, H. KISHIMOTO, T. HORITA, M. E. BRITO, H. YOKOKAWA, Transport properties of ceria–zirconia–yttria solid solutions  $\{(CeO_2)_x(ZrO_2)_{1-x}\}_{1-y}(YO_{1.5})_y$  ( $x = 0-1$ ,  $y = 0.2, 0.35$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 2006, 503-506.
- [5] J. -H. LEE, S. M. YOON, B. K. KIM, H. W. LEE, H. S. SONG, Electrical conductivity and defect structure of yttria-doped ceria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 144, 2001, 175-184.
- [6] J. R. MACDONALD, W. B. JOHNSON, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy. Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*, ed. John Wiley & Sons, 1 – 26 (1987).
- [7] J. E. BAUERLE, Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method. *Journal Physichal Chemistry Solids*, 30, 1969, 2657-2670.
- [8] E. V. TSIPIIS & V. V. KHARTON, Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review I. Performance-determining factors. *Journal Solid State Electrochemistry*, 12, 2008, 1039-1060.
- [9] K. C. WINCEWICZ, J. S. COOPER, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140, 2005, 280-296.

- [10] S. ADLER, Solid oxide fuel cells, Course Notes, Department of Chemical Engineering, University of Washington, 2003.
- [11] S.P.S. BADWAL, K. FOGER, Materials for solid oxide fuel cells, Material Forum, 21, 1997, 187-224.
- [12] E. MAGUIRE, B. GHARBAGE, F.M.B. MARQUES, J.A. LABRINCHA, Cathode materials for intermediate temperature SOFCs. Solid State Ionics, 127, 2000, 329-335.
- [13] S.C. SINGHAL, Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, 135, 2000, 305-313.
- [14] S.C. SINGHAL, K. KENDALL, High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, 2004.
- [15] F. TIETZ, Materials selection for solid oxide fuel cells, Mater. Sci. Forum 426–432, 2003, 4465-4470.
- [16] H. INABA, H. TAGAWA, Ceria-based solid electrolytes. Solid State Ionics, 83, 1996, 1-16.
- [17] F. A. KRÖGER, H.J. VINK, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. Solid State Physics, 3, 1956, 307-435.
- [18] J. WANG, H. OTOBE, A. NAKAMURA, M. TAKEDA, Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  system. Journal of Solid State Chemistry, 176, 2003, 105-110.
- [19] P. DUWEZ, F. ODELL, Journal American Ceramic Society, 33,1950, 280.
- [20] A. ROUANET, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 8, 1971, 161.
- [21] V. GROVER, A. K. TYAGI, Phase relation studies in the  $CeO_2$ - $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  system. Journal of Solid State Chemistry, 177, 2004, 4197-4204
- [22] V. GROVER, A. K. TYAGI, Sub-solidus phase equilibria in the  $CeO_2$ - $ThO_2$ - $ZrO_2$  system. Journal of Nuclear Materials, 305, 2002, 83-89.
- [23] J. C. CONESA, Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide. Surface Science, 339, 1995, 337-352.

- [24] T. X. T. SAYLE, S.C. PARKER, C. R. A. CATLOW, The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science*, 316, 1994, 329-336.
- [25] G. BALDUCCI, J. KAŠPAR, P. FORNASIERO, M. GRAZIANI, and M. S. ISLAM, Surface and reduction energetics of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Physical Chemistry, B* 102, 1998, 557.
- [26] P. J. GELLINGS, H. J. M. BOUWMEESTER, Solid state aspects of oxidation catalysis. *Catalysis Today*, 58, 2000, 1-53.
- [27] A. MAGISTRIS, G. CHIODELLI, S. MERIANI, *Advances in Ceramics. Journal American Ceramic Society*, 24, 1988, 895.
- [28] B. ZHU, Fast ionic conducting film ceramic membranes with advanced Applications. *Solid State Ionics*, 119, 1999, 305-310.
- [29] J. KASPAR, P. FORNASIERO, M. GRAZIANI, Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, 50, 1999, 285-298.
- [30] A. TROVARELLI, C. DE LEITENBURG, G. DOLCETTI, Design better cerium-based oxidation catalysts. *Chemistry Technic*, 27, 1997, 32-37.
- [31] A. TROVARELLI, Catalytic properties of ceria and ceria-containing materials. *Catalysis Review Science Engineering*, 1996, 38.
- [32] M. OZAWA, M. KIMURA, A. ISOGAI, The application of Ce-Zr oxide solid solution to oxygen storage promoters in automotive catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 193, 1993, 73-75.
- [33] J. P. CUIF, G. BLANCHARD, O. TOURET, A. SEIGNEURIN, M. MARCZI, E. QUÉMÉRÉ, SAE Paper Series 970463, 1997.
- [34] Y. MADIER, C. DESCORME, A. M. LE GOVIC, D. DUPREZ, Oxygen mobility in CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> compounds: study by CO transient oxidation and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotopic exchange. *Journal Physichal Chemistry, B* 103, 1999, 10999-11006.

- [35] G. COLON, F. VALDIVIESO, M. PIJOLAT, R. T. BAKER, J. J. CALVINO, S. BERNAL, Textural and phase stability of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  mixed oxides under high temperature oxidising conditions. *Catalysis Today*, 50, 1999, 271-284.
- [36] S. ENZO, R. FRATTINI, F. DELOGU, A. PRIMAVERA, A. TROVARELLI, Neutron diffraction studies of ceria-zirconia catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Journal Material Research*, 15, 2000, 1538.
- [37] G. VLAIC, P. FORNASIERO, S. GEREMIA, J. KASPAR, M. GRAZIANI, Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  mixed oxide and the Zr-O local structure. *Journal of Catalysis*, 168, 1997, 386-392.
- [38] G. COLÓN, M. PIJOLAT, F. VALDIVIESO, H. VIDAL, J. KASPAR, E. FINOCCHIO, M. DATURI, C. BINET, J. C. LAVALLEY, R. T. BAKER, S. BERNAL, Surface and structural characterization of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters. *Journal Chemistry. Society Faraday Trans.*, 94, 1998, , 3717-3726.
- [39] M. DATURI, E. FINOCCHIO, C. BINET, J. C. LAVALLEY, F. FALLY, V. PERRICHON, Study of bulk and surface reduction by hydrogen of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  mixed oxides followed by FTIR spectroscopy and magnetic balance. *Journal of Physichal Chemistry*, 103, 1999, 4884-4891.
- [40] P. FORNASIERO, R. DI MONTE, G. RANGA RAO, J. KASPAR, S. MERIANI, A. TROVARELLI, M. GRAZIANI, Rh-loaded  $CeO_2$ -  $ZrO_2$  solid solution as highly efficient oxigen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxigen storage capacity in the structural properties. *Journal of Catalysis*, 151, 1995, 168-177.
- [41] A. TROVARELLI, F. ZAMAR, J. LLORCA, C. DE LEITENBURG, G. DOLCETTI, J. T. KISS, Nanophase fluorite-structured  $CeO_2$ - $ZrO_2$  catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Journal of Catalysis*, 169, 1997, 490-502.

- [42] C. BOZO, N. GUILHAUME, J. -M. HERRMANN, Role of the ceria-zirconia support in the reactivity of platinum and palladium catalysts for methane total oxidation under lean conditions. *Journal of Catalysis*, 203, 2001, 393–406.
- [43] C. JANVIER, M. PIJOLAT, F. VALDIVIESO, M. SOUSTELLE, Thermodynamic description of the nonstoichiometric defect structure in  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  solid solution powders. *Solid State Ionics*, 127, 2000, 207-222.
- [44] S. T. ARUNA, K. C. PATIL, Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions. *NanoStructured Materials*, 10, N. 6, 1998, 955-964.
- [45] S. S. WANG, C. C. FENG, Review of the research approaches for the preparation of ceria-zirconia solid solutions. *Chemistry Industry Engineering Program*, 23 (5), 2004, p. 476.
- [46] Y. HU, J. LIN, M. LI, J. LU, S. LIU, Review on organic reactions enhanced by microwave irradiation. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 23 (3), 2005, 129-134.
- [47] Y. HU, P. YIN, T. LIANG, W. JIANG, Z. DU, Y. CHEN, Microwave-induced synthesis and characterization of nanometer  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  solid solution for the acidic catalytic reaction. *Rare Metals*, 27, 2008, 138-141.
- [48] Y.C. HU, J.F. SONG, L. JIANG, J.B. LU, C.P. LIU, S.F. LIU, Progress on green chemistry, *Applied Chemistry Industry*, 34 (2), 2005, p. 67.
- [49] G. RANGA RAO, H. RANJAN SAHU, XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $CeO_2-ZrO_2$  solid solutions synthesized by combustion method. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences*, 113 (5-6), 2001, 651-658.
- [50] C. JANVIER, M. PIJOLAT, F. VALDIVIESO, M. SOUSTELLE, Thermodynamic description of the nonstoichiometric defect structure in  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  solid solution powders. *Solid State Ionics*, 127 (3), 2000, 207-222.
- [51] J. -H. HWANG, T. O. MASON, Defect chemistry and transport properties of nanocrystalline cerium oxide. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 207, Issue 1-2, 1998, 21-38.

- [52] R. J. D. TILLEY, Principles and applications of chemical defects. Stanley Thornes Publishers, 1998, 1-302.
- [53] M. PIJOLAT, M. PRIN, M. SOUSTELLE, O. TOURET, P. NORTIER, Thermal stability of doped ceria: experiment and modelling. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 91, 1995, 3941-3948.
- [54] Y. YUAN, M. SHEN, J. WANG, Comparison of the microstructure and oxygen storage capacity modification of  $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$  from CaO and MgO doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 441, 2007, 305-310.
- [55] W. XIAODONG, L. QING, W. DUAN, Effect of manganese doping on oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides. *Journal of Rare Earths*, 24, 2006, 549-553.
- [56] D. TERRIBILE, A. TROVARELLI, C. DE LEINTENBURG, A. PRIMAVERA, G. DOLCETTI, Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. *Catalysis Today*, 47, 1999, 133-140.
- [57] K. MINAMI, T. MATSUI, N. IMANAKA, L. DAI, B. PACAUD, Redox behavior of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  solid solutions at moderate temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, 2006, 1132–1135.
- [58] L. MEI, L. ZHAOGANG, H. YANHONG, W. MITANG, L. HANGQUAN, Effect of doping elements on catalytic performance of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solutions *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 26, No. 3, Jun. 2008, p. 357 *Journal of Rare Earths*, 26, 2008, 357-361.
- [59] Y. HU, P. YIN, T. LIANG, W. JIANG, B. LIU, Rare earth doping effects on properties of ceria-zirconia solid solution. *Journal of Rare Earths*, 24, 2006, 86-90.
- [60] M. BOARO, A. TROVARELLI, J. -H. HWANG, T. O. MASON, Electrical and oxygen storage/release properties of nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions. *Solid State Ionics*, 147, 2002, 85-95.
- [61] T. H. ETSELL, S. N. FLENGAS, The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chemical Reviews*, 70, 1970, 340-376.

- [62] E. K. CHANG, R. N. BLUMENTHAL, The nonstoichiometric defect structure and transport properties of  $\text{CeO}_{2-x}$  in the near-stoichiometric composition range. *Journal of Solid State Chemistry*, 72, 1988, 330-337.
- [63] K. KAWAMURA, K. WATANABE, T. HIRAMATSU, A. KAIMAI, Y. NIGARA, T. KAWADA, J. MIZUSAKI, Electrical conductivities of CaO doped  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  solid solution system. *Solid State Ionics*, 144, 2001, 11-18.
- [64] Y. XIONG, K. YAMAJI, N. SAKAI, H. NEGISHI. T. HORITA, H. YOKOKAWA, Electronic conductivity of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-YO}_{1,5}$  solid solutions. *Journal Electrochemistry Society*, 148, 2001, 489-492.
- [65] S. MASCHIO, E. ANEGGI, A. TROVARELLI, V. SERGO, Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions. *Ceramics International*, 34, 2008, 1327-1333.
- [66] J. T. JONES, M. F. BERARD, *Ceramics Industrial Processing and Testing*. 2ed Iowa State University Press/AMES, 1993.
- [67] W.D. KINGERY et al. *Introduction to ceramics*, segunda edição, Ed. John Wiley & Sons, 1976.
- [68] SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751, Março 1976.
- [69] IVANOVA, D.; KOVALEVSKY, A.; KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B. Silica-scavenging effects in ceria-based solid electrolytes. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*. V. 47, 4, 201-206. Aveiro, Portugal.
- [70] KENDRICK, E.; SAIFUL, M.I; SLATER, P.R. Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties. *J. Mater. Chem.*, V. 17, pp. 3104–3111. Junho, 2007.



## APÊNDICE A

### Cálculo da densidade teórica

Os valores de densidade teórica foram calculados, para cada composição química estudada neste trabalho, a partir dos parâmetros de rede obtidos dos difratogramas de raios X de amostras sinterizadas a 1600 °C. Os difratogramas de raios X demonstram que todas as composições estudadas neste trabalho cristalizam na estrutura da fluorita. Parâmetros de rede podem ser refinados a partir dos difratogramas de raios X e então o volume da célula unitária é obtido e utilizado no cálculo da densidade teórica ( $\rho_{\text{teórica}}$ ) de acordo com a equação 4.1.

$$\rho_{\text{teórica}} = \Sigma(A)/N_a \cdot V \quad (4.1)$$

onde  $\Sigma(A)$  é a somatória da massa atômica de todos os átomos na célula unitária,  $N_a$  é o número de Avogadro ( $N_a=6,023 \times 10^{23}$  átomos/mol) e  $V$  o volume da célula unitária. A massa de cada íon por célula unitária é dada por (número de sítios).(fração ocupada).(massa atômica)/(número de Avogadro) [66]. Na tabela A.1 encontra-se os valores de parâmetros de rede e o volume da célula unitária, obtido a partir do refinamento dos difratogramas de raios X no programa Origin 8.0<sup>®</sup>.

Tabela A.1 Parâmetro de rede e volume da célula unitária para cada composição química.

Nomenclatura	Composição Química	Parâmetro de Rede (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
CZ5Y	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	5,3614	154,1113
CZ8Y	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	5,3592	153,9217
CZ12Y	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3273	151,1894
CZ12YC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Y <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3573	153,7581
CZ5Gd	Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,10</sub> O <sub>1,95-x</sub>	5,3632	154,2666
CZ8Gd	Ce <sub>0,74</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,16</sub> O <sub>1,92-x</sub>	5,3626	154,2148
CZ12Gd	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3619	154,1545
CZ12GdC	Ce <sub>0,66</sub> Zr <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,24</sub> O <sub>1,88-x</sub>	5,3804	155,7556

Na tabela A.2 são apresentados as massas atômicas dos elementos químicos presentes nas composições químicas.

Tabela A.2 Massa atômica dos elementos químicos presentes nas composições estudadas neste trabalho.

Elemento Químico	Massa Atômica (g/mol)
Ce	140,116
Zr	91,220
Y	88,906
Gd	157,250
O	15,999

### A.1 $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{1,95-x}$ (CZ5Y) e $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95-x}$ (CZ5Gd)

Para esta composição existem 4 cátions e 8 ânions por célula unitária estabilizados na estrutura cristalina da fluorita. Portanto:

$$\begin{aligned} \text{Ce} & 4,0,80 \cdot 140,116 = 448,371 \\ \text{Zr} & 4,0,10 \cdot 91,22 = 36,488 \\ \text{Y} & 4,0,10 \cdot 88,906 = 35,462 \\ \text{Gd} & 4,0,10 \cdot 157,25 = 62,900 \\ \text{O} & (8/2) \cdot 1,95 \cdot 15,999 = 124,799 \end{aligned}$$

$$\text{MMcátions CZ5Y} = 520,422 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMcátions CZ5Gd} = 547,759 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMânions} = 124,799 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM CU CZ5Y} = 520,422 + 124,799 = 645,221 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ5Y} = 645,221/N_a = 1,0713 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

$$\text{MM CU CZ5Gd} = 547,759 + 124,799 = 672,558 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ5Gd} = 672,558/N_a \text{ g/mol} = 1,1166 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

onde MM é massa molar, M é massa e CU é célula unitária. Portanto:

$$\rho \text{ CZ5Y} = (\text{M CU})/V = (1,0713 \cdot 10^{-21})/(154,111 \cdot 10^{-24}) = 6,95 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho \text{ CZ5Gd} = (\text{M CU})/V = (1,1166 \cdot 10^{-21})/(154,267 \cdot 10^{-24}) = 7,24 \text{ g/cm}^3$$

### A.2 $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$ (CZ8Y) e $\text{Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,16}\text{O}_{1,92-x}$ (CZ8Gd)

$$\begin{aligned} \text{Ce} & 4,0,74 \cdot 140,116 = 414,743 \\ \text{Zr} & 4,0,10 \cdot 91,22 = 36,488 \\ \text{Y} & 4,0,16 \cdot 88,906 = 56,899 \\ \text{Gd} & 4,0,16 \cdot 157,25 = 100,64 \\ \text{O} & (8/2) \cdot 1,92 \cdot 15,999 = 122,879 \end{aligned}$$

$$\text{MMcátions CZ8Y} = 508,131 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMcátions CZ8Gd} = 551,871 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMânions} = 122,879 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM CU CZ8Y} = 508,131 + 122,879 = 631,010 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ8Y} = 631,010/N_a = 1,0477 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

$$\text{MM CU CZ8Gd} = 551,871 + 122,879 = 674,750 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ8Gd} = 674,750/N_a \text{ g/mol} = 1,1203 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

Portanto:

$$\rho \text{ CZ8Y} = (\text{M CU})/V = (1,0477 \cdot 10^{-21})/(153,922 \cdot 10^{-24}) = 6,83 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho \text{ CZ8Gd} = (\text{M CU})/V = (1,1166 \cdot 10^{-21})/(154,215 \cdot 10^{-24}) = 7,26 \text{ g/cm}^3$$

### A.3 $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ (CZ12Y) e $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$ (CZ12Gd)

$$\text{Ce} \quad 4 \cdot 0,66 \cdot 140,116 = 369,906$$

$$\text{Zr} \quad 4 \cdot 0,10 \cdot 91,22 = 36,488$$

$$\text{Y} \quad 4 \cdot 0,24 \cdot 88,906 = 85,350$$

$$\text{Gd} \quad 4 \cdot 0,24 \cdot 157,25 = 150,960$$

$$\text{O} \quad (8/2) \cdot 1,88 \cdot 15,999 = 120,319$$

$$\text{MMcátions CZ12Y} = 491,744 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMcátions CZ12Gd} = 557,354 \text{ g/mol}$$

$$\text{MMânions} = 120,319 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM CU CZ12Y} = 491,744 + 120,319 = 612,063 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ12Y} = 612,063/N_a = 1,0162 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

$$\text{MM CU CZ12Gd} = 557,354 + 120,319 = 677,673 \text{ g/mol}$$

$$\text{M CU CZ12Gd} = 677,673/N_a \text{ g/mol} = 1,1251 \cdot 10^{-21} \text{ g/CU}$$

Portanto:

$$\rho_{\text{CZ12Y}} = (M_{\text{CU}})/V = (1,0162 \cdot 10^{-21}) / (151,189 \cdot 10^{-24}) = 6,72 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{CZ12Gd}} = (M_{\text{CU}})/V = (1,1251 \cdot 10^{-21}) / (154,154 \cdot 10^{-24}) = 7,30 \text{ g/cm}^3$$

#### **A.4 Ce<sub>0,66</sub>Zr<sub>0,10</sub>Y<sub>0,24</sub>O<sub>1,88-x</sub> (CZ12YC) e Ce<sub>0,66</sub>Zr<sub>0,10</sub>Gd<sub>0,24</sub>O<sub>1,88-x</sub> (CZ12GdC) Calcinadas**

Para as composições calcinadas os cálculos de massa da célula unitária são os mesmos das composições CZ12Y e CZ12Gd. Apenas o volume da célula unitária pode variar, portanto:

$$\rho_{\text{CZ12YC}} = (M_{\text{CU}})/V = (1,0162 \cdot 10^{-21}) / (153,758 \cdot 10^{-24}) = 6,61 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{CZ12GdC}} = (M_{\text{CU}})/V = (1,1251 \cdot 10^{-21}) / (155,756 \cdot 10^{-24}) = 7,22 \text{ g/cm}^3$$

Seria interessante discutir aqui que dependendo das composições químicas o cálculo da densidade teórica foi satisfatório utilizando o programa Origin 8.0<sup>®</sup>. Para a análise de parâmetros de redes o desvio padrão associado foi da ordem de 0,02.



## APÊNDICE B

Cálculo da quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nas composições  $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Y}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$  e  $\text{Ce}_{0,66}\text{Zr}_{0,10}\text{Gd}_{0,24}\text{O}_{1,88-x}$  baseado no teor de impurezas presentes na  $\text{CeO}_2$

Materiais que apresentam elevada condutividade de íons oxigênio vêm atraindo interesses devido às aplicações tecnológicas em pilhas a combustível (PaCOS), sensores de oxigênio e membranas semipermeáveis. Recentes descobertas na área de condutores iônicos [70] apontam para condutores de íons oxigênio baseados em silicatos e germanatos ( $\text{Si}/\text{GeO}_4$ ) que apresentam estrutura cristalina da apatita. Distintamente dos tradicionais condutores de íons oxigênio baseados em perovskitas e fluoritas, na qual o processo de condução iônica procede via vacâncias de oxigênio, a pesquisa em sistemas baseados em apatita sugere que a condutividade envolve íons oxigênio intersticiais. Em seguida a flexibilidade dos tetraedros de  $\text{Si}/\text{GeO}_4$  desenvolve um papel importante na migração de íons oxigênio. Estudos detalhados de dopagem têm demonstrado que a estrutura da apatita é capaz de acomodar uma grande faixa estequiométrica de dopantes (em termos de tamanho e estado de valência) e a influência destes dopantes sobre a condutividade vêm sendo discutido.

Silicatos de lantânio apresentam elevadas condutividades iônicas, maiores que a Z8Y e menor que a céria dopada com gadolínia em baixas temperaturas. A estrutura cristalina da apatita é apresentada na figura B.1.

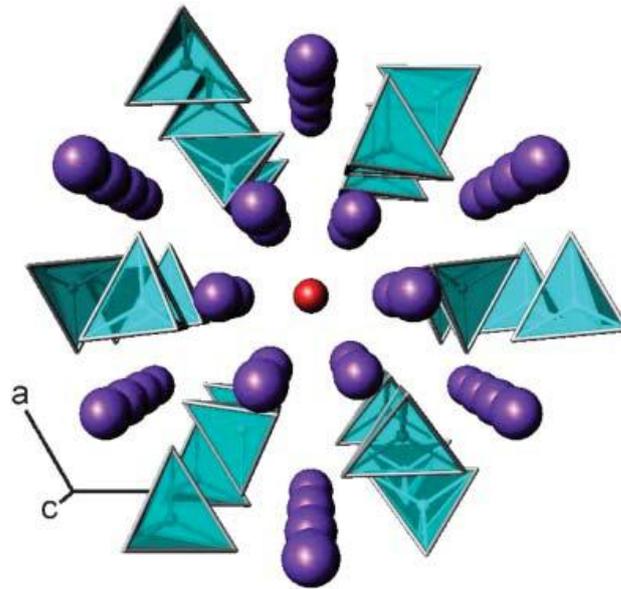


Figura B.1 Estrutura da apatita,  $M_{10}(XO_4)_6O_{3\pm y}$ , (onde pode-se ver os tetraedros  $XO_4$ , as esferas roxas são os sítios M e as esferas vermelhas são os sítios referente à oxigênios).

De acordo com a literatura sabe-se que  $La_{10}(SiO_4)_6O_3$  apresenta elevada condutividade iônica. Essa fórmula química pode ser decomposta e escrita da seguinte maneira:  $5La_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . De acordo com análise da fonte de céria utilizada neste trabalho (matéria prima usada em maior quantidade), conforme apresentado na tabela 4.3 da seção 4.2, determinou-se por fluorescência de raios X, que havia 140 ppm de  $SiO_2$  e 190 ppm de  $Al_2O_3$  (pode-se trocar os sítios de Si por Al e a estrutura ainda é estável e condutora iônica). Respeitando a estequiometria e somando o total de impurezas e a reação para a formação da apatita:



Considerando a quantidade total em ppm de impurezas, aproximadamente 330 ppm, a quantidade em massa seria de 0,033 %. Primeiramente calculou-se a quantidade do  $CeO_2$  presente em 20 g de cada composição química  $Ce_{0,66}Zr_{0,10}Y_{0,24}O_{1,88-x}$  e  $Ce_{0,66}Zr_{0,10}Gd_{0,24}O_{1,88-x}$

previamente preparadas. Em seguida 0,033 % do  $\text{CeO}_2$  poderia ser considerado como o total de impurezas presentes, ou seja,  $\text{SiO}_2$ . Baseado neste valor na equação B.1 pode-se calcular a quantidade do  $\text{La}_2\text{O}_3$  necessário para formar a apatita. Em seguida, calculou-se a quantidade em mol. O valor encontrado foi de 0,052 % mol do  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Foi adicionado às composições químicas CZ12Y e CZ12Gd 1 %mol do  $\text{La}_2\text{O}_3$ , na forma de nitrato, via meio alcóolico seguido de calcinação a 800 °C por uma hora para eliminação de voláteis (nitratos). Escolheu-se esse valor elevado, comparado à quantidade baseada apenas nas impurezas detectada através da microanálise, por que não era garantido, mesmo na forma de nitrato, que o reagente e os óxidos formassem uma mistura intimamente homogênea de tal maneira que todas as partículas do  $\text{La}_2\text{O}_3$  estivessem em contato com partículas de  $\text{SiO}_2$ . Portanto, foi usado uma quantidade em excesso que garantisse teoricamente à “reação” de todas as impurezas, tais como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com  $\text{La}_2\text{O}_3$ .