

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

CeO₂ - 10% MOL Gd₂O₃: EFEITO DA CODOPAGEM COM X% MOL Sm₂O₃
(0 ≤ X ≤ 2) NA MICROESTRUTURA E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.

Huyrá Estevão de Araújo

São Carlos
2011

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

CeO₂ - 10% MOL Gd₂O₃: EFEITO DA CODOPAGEM COM X% MOL Sm₂O₃
(0 ≤ X ≤ 2) NA MICROESTRUTURA E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.

Huyrá Estevão de Araújo

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

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

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2011

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

A663ce

Araújo, Huyrá Estevão de.

CeO₂ - 10% MOL Gd₂O₃ : efeito da codopagem com X%
MOL Sm₂O₃ (0 ≤ X ≤ 2) na microestrutura e na condutividade
elétrica / Huyrá Estevão de Araújo. -- São Carlos : UFSCar,
2012.

138 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2011.

1. Engenharia de materiais. 2. Condutividade elétrica. 3.
Eletrólito sólido. 4. Céria dopada. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico a todas as pessoas e momentos que me serviram de apoio e inspiração ao longo da árdua e gratificante trajetória.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciado em Física pela UFSCar (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
HUYRA ESTEVÃO DE ARAUJO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 16 DE SETEMBRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:

Dulcina Ferreira de Souza

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

Pedro Iris Paulin Filho

PROF. DR. PEDRO ÍRIS PAULIN FILHO
PPG-CEM/ UFSCar

Camila Maria Lapa

PROF^a. DR^a. CAMILA MARIA LAPA
Instituto de Aeronáutica e Espaço

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo aos meus pais, Manoel e Lourdes, pelo esforço, apoio e amor dedicados a mim pela eternidade.

À minha irmã Ayni Estevão por ser companheira e amiga durante toda a vida.

A todos os meus familiares paternos, Lúcia, Regina, Célia e minha avó Maria, e meu afilhado Gutierrez. E também a todos meus familiares maternos, em especial minha avó Valentina.

À minha orientadora Dulcina pela confiança e dedicação a mim durante essa etapa e por acreditar e incentivar meu sucesso profissional.

À Mariana, hoje minha esposa, e desde sempre o meu porto seguro.

Aos meus amigos de casa e companheiros para vida inteira: Zanga, Pipoca, Dorfo, Gordin e Grilo.

Aos meus amigos da grande família LAPCEC: Camila Hosken, Ariane Santos, Lúcia, Fábio, Raphael, Thiago, Guilherme, Amadeu, Adriano, Edson, Macambira, Bruna, Rafael Silva. Vocês que foram grandes professores. Estendo aos companheiros e cúmplices, em especial Marcelo, Jamas e Jader.

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

A todos os professores e funcionários do DEMA, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

À CNPq, CAPES, FINEP e à Rede CCCEOS pelo suporte financeiro desta pesquisa.

E agradeço enfim, à vida.

RESUMO

As células a combustível estão dentre as tecnologias mais promissoras para a produção de energia limpa. Em especial a Célula a Combustível de Eletrólito de Óxido Sólido (CCEOS) se destaca entre os diversos tipos por apresentar alta eficiência, mas isso ocorre apenas em altas temperaturas (800~1000°C), o que gera um custo elevado para a geração de energia. A redução da temperatura de operação permite a utilização de materiais mais baratos e com maior ciclo de vida. Um dos desafios para a redução da temperatura de operação é aumentar a condutividade elétrica dos eletrólitos para valores da ordem de 10^{-2} S.cm⁻¹. Nesse contexto, os eletrólitos a base de céria são uma alternativa por apresentarem altos valores de condutividade iônica em temperaturas intermediárias (500~650°C). Nesse trabalho foram preparados pós de CeO₂-10% mol Gd₂O₃ codopados com X % mol Sm₂O₃ com 0<X<2,0, utilizando o método de mistura de óxidos a partir de Céria-Gadolínia comercial. A sinterização foi realizada pelo método convencional nas temperaturas de 1400, 1450 e 1500 °C nos patamares de 2, 10 e 20 horas e as amostras apresentaram em todos os casos densidade relativa superior a 93%. O crescimento do tamanho de grão foi favorecido pela codopagem nos corpos sinterizados a 1500°C por 10 e 20 horas e 1450°C por 20 horas, o que indica que nessas condições de sinterização a adição de samário favoreceu a difusão de espécies na região de contorno de grão. O maior valor de condutividade elétrica total foi obtido para a amostra com o teor de 0,5% em mol de samária, sinterizada a 1500°C por duas horas, contudo os resultados de condutividade elétrica de grão, condutividade específica de contorno de grão e condutividade aparente de contorno de grão mostraram-se conflitantes quanto ao melhor teor de codopante e às melhores condições de sinterização, indicando que os mecanismos responsáveis pelo aumento de condutividade elétrica são distintos em grão e contorno de grão.

ABSTRACT

Fuel cells are the most promising technology for producing clean energy. In particular, the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) stands out among the various types due to high efficiency at high temperatures (800 ~ 1000°C) resulting in high cost for power generation. The operating temperature decreasing allows the use of non expensive materials and increases cell life time. One of the challenges for reducing the operating temperature is to increase the electrical conductivity of electrolytes. In this context, the ceria-based electrolytes are an alternative due to its high ionic conductivity at intermediate temperatures (500 ~ 650 °C). In this work, commercial powder of 10 mol% Gd₂O₃ doped Ceria was co-doped with X% Sm₂O₃ (0 < X < 2.0), using mechanical mixture. Sintering was carried out by conventional method at temperatures of 1400, 1450 and 1500 ° C with 2, 10 and 20 hours of soak time. Relative density above 93% was obtained for all sintering conditions. The grain growth was favored by co-doping, specially for samples sintered at 1500 °C - 10 and 20 h, and 1450 °C - 20 h, indicating that in these sintering conditions samarium addition favored the diffusion in the grain boundary region. The highest total electrical conductivity was obtained for 0.5 mol% Sm₂O₃ sample sintered at 1500 °C-2 h. The values of electrical conductivity for grain and grain boundary, both specific and apparent, didn't achieve the maximum value for the same co-doped content and the same sintering condition.

PUBLICAÇÕES

- Araujo, H. E., Crochemore, G. B., DE SOUZA, D. P. F.; Influence of Sm co-doping on the electrical conductivity of CeO₂-12% mol Gd₂O₃. IX Encontro da SBPMat – Brazilian MRS Meeting 2010. Resumo. Livro de Resumos. Ouro Preto – MG, Outubro, 2010

- Araujo, H. E., DE SOUZA, D. P. F.; Influência de co-dopagem com Sm em CeGdO na condutividade elétrica. Simpósio Matéria 2010 - 7° Seminário da Rede CCCEOS. Resumo. Livro de Resumos. Rio de Janeiro – RJ, Outubro, 2010.

- Araujo, H. E., DE SOUZA, D. P. F.; Condutividade Elétrica de Céria – 10% mol Gd₂O₃ codopada com Sm₂O₃. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Trabalho Completo. Anais (Mídia Eletrônica). Porto de Galinhas – PE, Maio- Junho, 2011.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Células a Combustível de Óxido Sólido	3
2.2	Eletrólito Sólido	6
2.3	Eletrólitos a base de Céria	9
2.4	Dopagem da Céria	13
2.5	Associação de Defeitos	20
2.6	Contorno de Grão	23
2.7	Codopagem de Céria	25
3	Materiais e Métodos	32
3.1	Matéria-Prima e Equipamentos	32
3.2	Preparação dos Pós e conformação das amostras	33
3.3	Composições	35
3.4	Caracterização Estrutural	35
3.4.1	Densidade Aparente	35
3.4.2	Difração de raios X	35
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.4.4	Determinação de Tamanho de Grão	36
3.5	Caracterização Elétrica	37
3.5.1	Espectroscopia de impedância	37
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Estrutura Cristalina e Parâmetro de Rede	39
4.2	Densidade das Amostras	43
4.3	Caracterização da Microestrutura	45
4.4	Condutividade Elétrica de Grão e Associação de Defeitos	49
4.4.1	Condutividade Elétrica	49
4.4.2	Energia de Ativação de Condutividade Elétrica de Grão	69
4.4.3	Energias de Ativação em Baixas Temperaturas	71

4.4.4	Energia de Ativação em Altas Temperaturas e Associação de Defeitos	
	78	
4.4.5	Considerações sobre Condutividade Elétrica no Grão.....	81
4.5	Condutividade Elétrica de Contorno de Grão	82
4.6	Energia de Ativação de Contorno de Grão e a Camada de Carga	
	Espacial.....	103
4.7	Condutividade Elétrica Total	111
4.7.1	Considerações Sobre Condutividade Elétrica Total	121
5	Conclusões.....	123
6	Sugestões para trabalhos futuros.....	125
7	Referências Bibliográficas	127
	APÊNDICE A.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Características de diversos tipos de células a combustível [6-8]. ...	5
Tabela 3.1: Matérias primas e fornecedores para a preparação dos pós.	32
Tabela 3.2: Composições preparadas.	35
Tabela 4.1: Densidade real da composições preparadas nesse trabalho sinterizadas a 1450°C por 10 horas	43
Tabela A.1: Valores de densidade dos corpos cerâmicos	133
Tabela A.2: Tamanho Médio de Grão calculado pelo Método do Intercepto Linear.	134
Tabela A.3: Valores de Energia de Ativação para condutividade elétrica de grão em baixas e altas temperaturas.	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.2 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para diversos materiais candidatos a eletrólitos de CCEOS. Retirado de Inaba[13]	8
Figura 2.3 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para diversos materiais candidatos a eletrólitos de CCEOS.(a) Retirado de Jacobson[12].....	8
Figura 2.4 Células unitárias com os átomos de oxigênio em verde e os átomos de cério em azul [7]	10
Figura 2.5 Estrutura cristalina da Céria com a sub-rede de oxigênio representada em vermelho, os átomos de cério em azul, os dopantes representados em rosa e a vacância de oxigênio representada em branco [20].	12
Figura 2.6 Condutividade Elétrica total em função do raio iônico do dopante. Retirado de Mogensem [16]	14
Figura 2.7 Condutividade Elétrica total em função do raio iônico do dopante. Retirado de Inaba [13].....	15
Figura 2.8 Pressão parcial de oxigênio crítica para céria dopada, em função do raio iônico do dopante [13]	16
Figura 2.9 Condutividade elétrica total a 800°C em função da concentração em diversos dopantes.(Δ)(CeO ₂) _{1-x} (SrO) _x ; (\circ)(CeO ₂) _{1-x} (CaO) _x ; (\square)(CeO ₂) _{1-x} (BaO) _x ; (\bullet)(CeO ₂) _{1-x} (MgO) _x ; (-----) (ZrO ₂) _{1-x} (CaO) _x	18
Figura 2.10 Condutividade elétrica a 500°C em função da concentração de dopante para a condutividade total, de grão e de contorno de grão [10].....	18
Figura 2.11 Diagrama com valores energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade elétrica em função da concentração de dopante. (1) 0,1%mol; (2) 0,5%mol; (3) 1%mol; (4) 2%mol; (5) 3%mol; (6) 5%mol; (7)10%mol; (8) 15%mol. Retirado de Inaba [13]	19
Figura 2.12 Energia de ativação em função da concentração de vacâncias para baixas(\blacktriangledown) e altas temperaturas(\bullet).Retirado de Mogensem [16]	22

Figura 2.13 Perfil da distribuição de portadores de carga na região de contorno de grão. (a) Representação de dois grãos e a camada de carga espacial. (b) Perfil da concentração de vacâncias de oxigênio na região de contorno de grão.[27].	24
Figura 2.14 Condutividade elétrica em função da adição de Sm como codopante em céria dopada com gadolínio. (Céria dopada com 15% atômico de gadolínio e co-dopada com samária [21].	29
Figura 2.15 Condutividade elétrica em função da adição de Sm como codopante em céria dopada com gadolínio. Céria dopada com 20% atômico de gadolínio e co-dopada com samário [21].	29
Figura 2.15 Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e total em função da quantidade de samária como co-dopante em céria dopada com gadolínio.	31
Figura 3.1 Fluxograma com as etapas de preparação dos corpos cerâmicos.	34
Figura 4.1 Difratoformas de Raios X para as amostras de $Ce_{(0,8-y)}Gd_{0,2}Sm_y$ ($y=0,0, 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01$) sinterizadas a $1450^{\circ}C$ por 10 horas em forma de pastilhas.	40
Figura 4.2 Valores de parâmetro de rede da rede cúbica-fluorita para a céria pura e para as composições de céria co-dopada preparadas.	41
Figura 4.5 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em $1400^{\circ}C$ por 10 horas.	47
Figura 4.6 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em $1500^{\circ}C$ por 02 horas.	47
Figura 4.7 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em $1400^{\circ}C$ por 20 horas.	48
Figura 4.8 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em $1450^{\circ}C$ por 2 e 20 horas.	49
Figura 4.9 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$.	50
Figura 4.10 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$	50
Figura 4.11 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$	51
Figura 4.12 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$	51
Figura 4.13 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$	52
Figura 4.14 Espectros de Impedância obtido a $300^{\circ} C$	52

Figura 4.15 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 2 horas.	53
Figura 4.16 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 10 horas.	54
Figura 4.17 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 20 horas.	54
Figura 4.18 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 2 horas.	55
Figura 4.19 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 10 horas.	55
Figura 4.20 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 20 horas.	56
Figura 4.21 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 2 horas.	56
Figura 4.22 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 10 horas.	57
Figura 4.23 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 20 horas.	57
Figura 4.24 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas.	58
Figura 4.25 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas.	59
Figura 4.26 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas.	59
Figura 4.27 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas.	60
Figura 4.28 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas.	60
Figura 4.29 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas.	61
Figura 4.30 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas.	61

Figura 4.31 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas.	62
Figura 4.32 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas.	62
Figura 4.33 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1400°C.....	65
Figura 4.34 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1450°C.....	65
Figura 4.35 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1500°C.....	66
Figura 4.36 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 2 horas.....	66
Figura 4.37 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 10 horas.....	67
Figura 4.38 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 20 horas.....	67
Figura 4.39 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do tamanho médio de grão.....	69
Figura 4.40 Energia de Ativação de condutividade elétrica de grão para medidas em baixa temperatura , 150-300°C.....	72
Figura 4.41 Energia de Ativação de condutividade elétrica de grão em função do teor de dopante para medidas em baixa temperatura , 150-300°C, para algumas condições de sinterização.	72
Figura 4.42 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1400°C.....	74
Figura 4.43 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1450°C.....	75
Figura 4.44 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1500°C.....	75
Figura 4.45 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 2 horas.....	76

Figura 4.46 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 10 horas.	76
Figura 4.47 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 20 horas.	77
Figura 4.48 Valores de energia de ativação em função do teor de Sm_2O_3 e patamar de sinterização para medidas elétricas em temperaturas maiores que 300°C	79
Figura 4.49 Valores da energia de dissociação de defeitos a 300°C em função do teor de codopante e das condições de sinterização	80
Figura 4.50 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas.....	83
Figura 4.51 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas.....	83
Figura 4.52 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas.....	84
Figura 4.53 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas .	84
Figura 4.54 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas	85
Figura 4.55 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas	85
Figura 4.56 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas.....	86
Figura 4.57 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas.....	86
Figura 4.58 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas.....	87
Figura 4.59 Valores de Condutividade Elétrica de Contorno de Grão a 300°C em função do teor de codopante e do patamar de sinterização.	88
Figura 4.60 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1400°C	89

Figura 4.61 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1450°C.	89
Figura 4.62 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1500°C.	90
Figura 4.63 Valores de Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão a 300°C em função do teor de Sm ₂ O ₃ e do patamar de sinterização	91
Figura 4.64 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C.	92
Figura 4.65 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C.	92
Figura 4.66 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C.	93
Figura 4.67 Valores de Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função do tamanho de grão	94
Figura 4.68 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 2 horas	96
Figura 4.69 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 10 horas	96
Figura 4.70 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 20 horas	97
Figura 4.71 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 2 horas	97
Figura 4.72 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 10 horas	98
Figura 4.73 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 20 horas	99

Figura 4.74 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 2 horas	100
Figura 4.75 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 10 horas	100
Figura 4.76 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 20 horas	101
Figura 4.77 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas	104
Figura 4.78 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas.....	105
Figura 4.79 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas.....	105
Figura 4.80 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas	106
Figura 4.81 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas.....	106
Figura 4.82 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas.....	107
Figura 4.83 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas	107
Figura 4.84 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas.....	108
Figura 4.85 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas.....	108
Figura 4.86 Valores da largura da camada de carga espacial em função do codopante em diversas condições de sinterização.	110
Figura 4.87 Valores da largura da camada de carga espacial em função do teor de codopante e do patamar de sinterização a 1500°CI.....	110

Figura 4.88 Condutividade elétrica total a 300°C em função do teor de samária e do patamar de sinterização.	112
Figura 4.89 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C.....	113
Figura 4.90 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C.....	113
Figura 4.91 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C.....	114
Figura 4.92 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 2 h.	115
Figura 4.93 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 10 h.	115
Figura 4.94 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 20 h	116
Figura 4.95 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 2 h	117
Figura 4.96 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 10 h	118
Figura 4.97 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 20 h	118
Figura 4.98 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 2 h	119
Figura 4.99 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 10 h	120
Figura 4.100 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 20 h	120

1 Introdução

Hoje a sociedade reconhece a necessidade de fontes alternativas de energia para que futuramente essas possam suprir as lacunas deixadas pelos combustíveis fósseis, hoje problemáticas por criar impactos no meio ambiente. Dentre essas alternativas encontram-se dispositivos geradores de energia elétrica a partir de processos e reações eletroquímicas como é o caso da célula a combustível. A grande vantagem das Células a Combustível quando comparada a outras fontes de energia é sua alta eficiência de conversão e sua flexibilidade quanto a dimensões e portabilidade. As células são classificadas conforme o eletrólito utilizado, sua temperatura de operação e a eficiência de conversão de energia.

As células a combustível produzidas com eletrólitos de óxido sólido (CCEOS – Célula a Combustível de Eletrólito de Óxido Sólido) recebem atenção devido a sua alta eficiência e a alta temperatura de operação permitindo associação com sistemas térmicos resultando em sistemas altamente eficientes. A temperatura de operação de uma CCEOS pode variar conforme a aplicação, mas é crescente o desenvolvimento de células adequadas a temperaturas intermediárias (500~600°C) devido à maior durabilidade dos componentes da célula. Nesse contexto, o eletrólito sólido feito a partir de Céria é apontado como opção ao utilizado comumente, Zircônia Estabilizada com Ítrio (ZEI), por apresentar elevada condutividade elétrica em temperatura menor que a apresentada em ZEI e sendo mais indicada para determinadas aplicações em temperaturas intermediárias.

Trabalhos recentes mostram que a Céria dopada com cátions trivalentes apresenta elevada condutividade iônica devido à criação de vacâncias de oxigênio, atuantes como portadores de carga termicamente ativados. As escolhas adequadas do tipo dopante e sua respectiva concentração são fundamentais para a condutividade elétrica total do eletrólito. A

atuação do dopante no aumento da condutividade elétrica está inicialmente associada à criação de vacâncias livres, contudo a maneira com que a rede cristalina é perturbada influencia a distribuição e mobilidade de tais portadores de carga.

Em função do exposto acima, o objetivo dessa dissertação foi investigar a ação do codopante Samário na condutividade elétrica e na microestrutura do eletrólito sólido de Céria dopada com Gadolínio, buscando viabilizar sua aplicabilidade para células a combustível de temperaturas intermediárias a partir da melhoria de condutividade elétrica na região de contorno de grão e da redução da formação de associações de defeitos e aglomerados de portadores no interior do grão

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Células a Combustível de Óxido Sólido

Na atual busca por fontes alternativas de energia, as células a combustível merecem destaque por oferecer vantagens sobre as fontes de energia que utilizam combustíveis fósseis. A sua eficiência, alta portabilidade, e a baixa emissão de gases poluentes e ruídos, são diferenciais para esses dispositivos e justificam os constantes esforços para que sua utilização seja viabilizada embora as primeiras células tenham sido desenvolvidas na década de 1960. Uma célula a combustível é um dispositivo capaz de converter energia química em energia elétrica a partir da reação entre um combustível e um oxidante [1-4].

A estrutura de uma célula é composta de um eletrólito e dois eletrodos porosos, o anodo e o catodo, responsáveis por reações de oxidação e redução que produzem fluxo de carga elétrica em função da difusão gasosa através do eletrólito. A equação 2.1 mostra a reação que ocorre no catodo, onde o oxigênio do ar é reduzido a partir do recebimento de dois elétrons, e na equação 2.2 está representada a reação que ocorre no anodo, onde o hidrogênio reage com o íon de oxigênio, gerado pelo catodo e difundido através do eletrólito, com a liberação de dois elétrons dando origem a uma diferença de potencial entre os eletrodos, produzindo uma corrente elétrica externa, como apontado na figura 2.1.



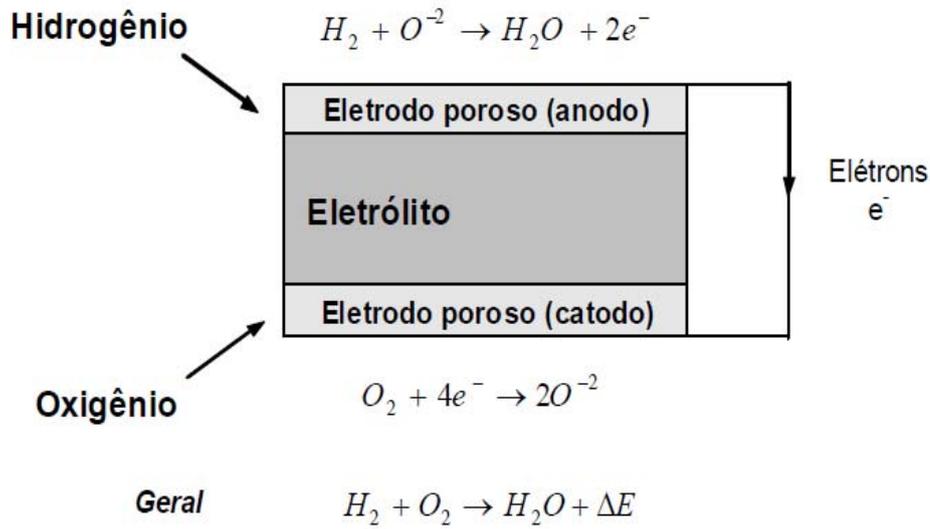


Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma célula a combustível [5]

Existem diversos tipos de células a combustível classificadas conforme o tipo de eletrólito, combustível e a temperatura de operação como listado na tabela 2.1, onde dentre as mais promissoras para utilização em larga escala está a CCEOS.

Tabela 2.1: Características de diversos tipos de células a combustível [6-8].

TIPO	ELETRÓLITO	Combustível Utilizado	EFICIÊNCIA (%)	Temp. de Operação
AFC	Hidróxido de Potássio	H ₂	45 – 65	80°C
PAFC	Ácido Fosfórico	H ₂	40 – 50	200°C
PEMFC	Ácido Sulfônico em Polímero	H ₂	35 – 55	80°C
MCFC	Mistura de Carbonato de Lítio e Potássio	Gás Natural, Gás de Síntese	50 – 65	700°C
CCEOS	Zircônia Estabilizada com Ítria	H ₂	50 – 65	900°C e 500°C

A célula a combustível de óxido sólido (CCEOS) apresenta uma série de vantagens em relação aos outros tipos de célula, como tolerância para diversos tipos de combustíveis, já que há a possibilidade de utilização de hidrocarbonetos, facilidade de acoplamento com outras unidades, o que possibilita a construção de sistemas compostos por várias células conectadas para obtenção de maior potência e também a ausência de líquidos na estrutura que deixa a célula menos propensa a problemas de corrosão entre as partes [5].

A eficiência apresentada pela CCEOS é alta, contudo a alta temperatura de operação exigida pelo eletrólito para alta condutividade, 800~1000°C, é um limitante para a sua viabilização em larga escala. Embora o calor

liberado em módulos de geração de energia possa ser aproveitado em sistemas térmicos de aquecimento, refrigeração ou ainda movimentação de turbinas, a alta temperatura de operação ainda é prejudicial aos componentes da célula que têm sua vida útil reduzida, à relação custo/KW de potência e também à eficiência da célula que apresenta uma diminuição com o aumento de temperatura. Wendt e colaboradores [6] reportaram que é necessária uma diminuição em dez vezes na relação de custo/kW, de 5000 para 500, para viabilizar a utilização de células a combustível e segundo Godlickemeier e Gauckler [9], as máximas eficiências para uma mesma célula foram de 50% para operação em 800°C, 57% em 700°C e 60% em 600°C. Nesse contexto, a diminuição da temperatura de operação de uma célula é uma meta para a viabilização econômica desse dispositivo e sendo que a maior limitação é imposta pelo eletrólito. Nos últimos anos é crescente a busca por eletrólitos sólidos que possibilitem a operação de CCEOS em temperaturas intermediárias, 550~650°C [10].

2.2 Eletrólito Sólido

O funcionamento de uma célula a combustível é controlado pela ação do eletrólito e a sua eficiência é determinada pela condutividade elétrica do mesmo. Diversas características de sistemas cerâmicos são apontadas como exigências para um eletrólito sólido ideal, entre elas elevada condutividade iônica, inibição de condutividade eletrônica, estabilidade química em temperaturas altas e intermediárias e também em ambientes oxidantes e redutores, alta densidade, impermeabilidade a gases, expansão térmica compatível com os eletrodos e materiais de baixo custo [3, 11, 12].

Candidatos potenciais a eletrólitos são os óxidos com estrutura do tipo fluorita que cumpram os requisitos descritos, pois apresentam altos valores de condutividade elétrica decorrente de uma estrutura relativamente aberta facilitando a difusão de íons, especialmente íons de

oxigênio. Materiais com estrutura do tipo perovskita também são candidatos por apresentarem elevadas condutividades elétricas tais como pirocloros e materiais a base de apatita[12-15].

Inaba [13] comparou a condutividade elétrica de diversos materiais candidatos a eletrólitos como apontado na figura 2.2. Os compostos com maior condutividade elétrica são feitos a base de bismuto, zircônia e céria. Em temperaturas intermediárias, $\sim 500^{\circ}\text{C}$, observa-se que a condutividade do eletrólito de céria apresenta o maior valor sem diferença significativa para o eletrólito a base de bismuto, mas ambos apresentam condutividade superior a condutividade do eletrólito de zircônia. Com um resultado similar, Jacobson [12] faz a comparação entre três candidatos a eletrólito feitos a base de zircônia, céria e lantânia, o último com estrutura do tipo perovskita, como mostrado na Figura 2.3. Em temperaturas intermediárias o eletrólito de céria apresenta maior condutividade elétrica, contudo com o aumento da temperatura há uma aproximação entre os valores de condutividade do material a base de céria e do material a base de lantânio e nesse estudo o eletrólito de Zircônia também apresenta menor valor de condutividade assim como no trabalho de Inaba, para todas as temperaturas.

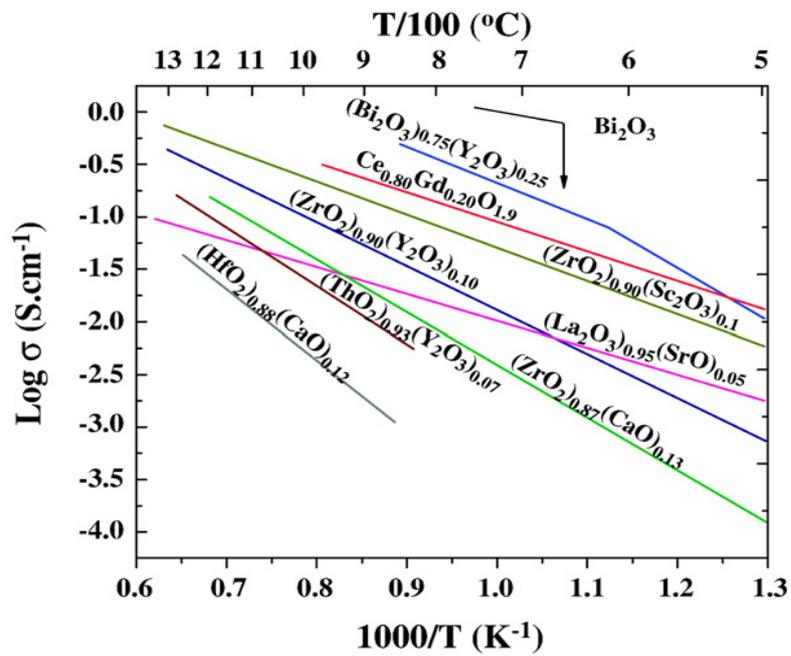


Figura 2.2 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para diversos materiais candidatos a eletrólitos de CCEOS. Retirado de Inaba[13]

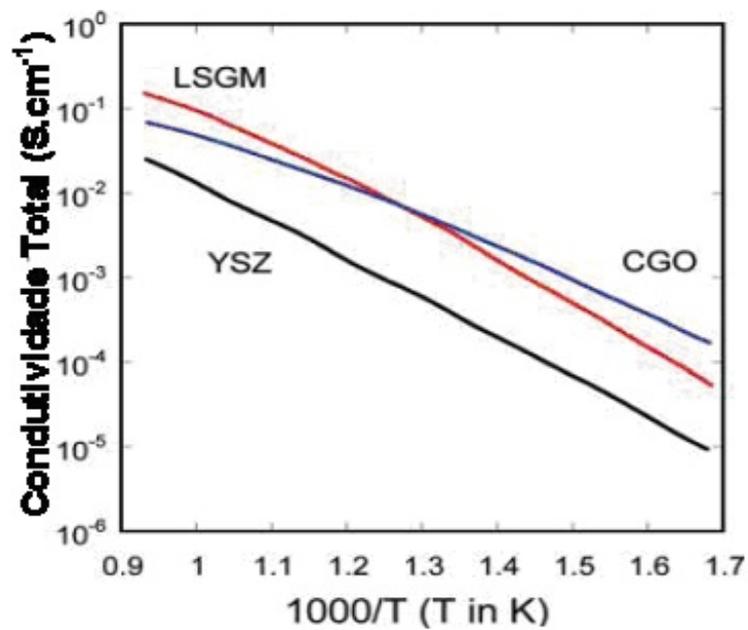


Figura 2.3 Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total para diversos materiais candidatos a eletrólitos de CCEOS.(a) Retirado de Jacobson[12]

Embora não apresente a maior condutividade elétrica dentre os candidatos citados, os eletrólitos mais comumente utilizados são feitos a base de Zircônia, por apresentarem estabilidade química em altas temperaturas e ambientes redutores, e são estabilizados na estrutura cúbica fluorita com a adição de Ítria (ZEI) [12,16]. O eletrólito a base de bismuto apresenta instabilidade em sua estrutura cristalina em altas temperaturas e atmosferas redutoras tornando sua utilização inviável, mesmo com os maiores valores de condutividade elétrica total reportados [13]. Nesse contexto os eletrólitos a base de céria aparecem como candidatos a substitutos de ZEI já que apresentam, em temperaturas intermediárias, valores de condutividade elétrica similares aqueles encontrados em ZEI em altas temperaturas.

2.3 Eletrólitos a base de Céria

A Céria possui uma estrutura do tipo fluorita sob um intervalo de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até seu ponto de fusão e também é capaz de tolerar elevada redução ou presença de impurezas sem alterar a estrutura cristalina [16]. A figura 2.4 mostra células justapostas de uma estrutura do tipo fluorita com os átomos de oxigênio e de cério onde é observado que o centro da célula unitária não é ocupado possibilitando elevada mobilidade iônica. Duas limitações para esse tipo de eletrólito são a sua baixa sinterabilidade requerendo altas temperaturas de sinterização, o que leva à redução do cério com a criação de condução eletrônica indesejada para o eletrólito e também sua instabilidade à redução em baixas pressões de oxigênio [12,16].

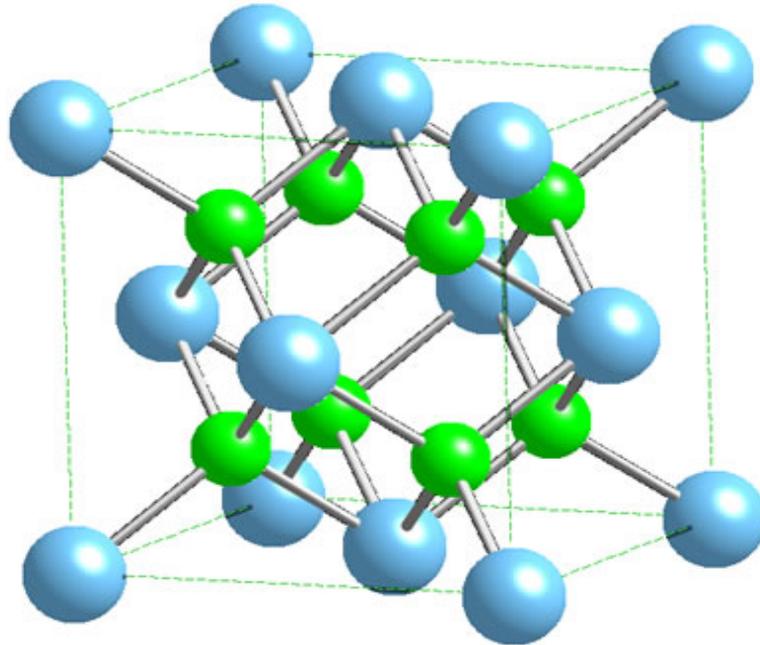
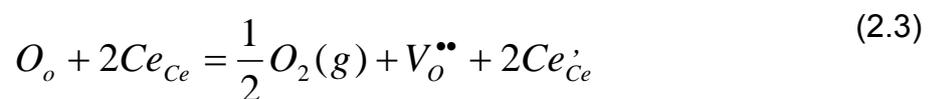


Figura 1.4 Células unitárias com os átomos de oxigênio em verde e os átomos de cério em azul [7]

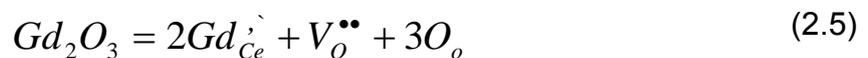
O óxido de cério puro é um condutor elétrico misto que apresenta condução eletrônica a partir da redução do Ce^{+4} para Ce^{+3} com o recebimento de um elétron da rede, que fora liberado na oxidação do íon oxigênio. Nesse processo o Ce^{+3} reduzido fica com um elétron fracamente ligado, o que promove uma distorção na rede devido a sua maior nuvem eletrônica comparado com os outros íons de cério que não sofreram redução. O íon acompanhado da distorção criada na rede, devido à presença do elétron, é denominado polaron e no caso da céria onde essa distorção tem dimensões menores que o parâmetro de rede ele é denominado como small polaron [17]. O processo de redução promove a criação do small polaron e também a criação de uma vacância. conforme a equação 2.3, sob a notação de Kröger e Vink [18].



Com a aplicação de campo elétrico, o elétron fracamente ligado que possui alta mobilidade, salta de um sítio para outro por um mecanismo conhecido como hopping e caracteriza a condução eletrônica devido a movimentação do elétron com conseqüente deslocamento da distorção promovida na rede [16, 17]. Na equação 2.3, o small polaron criado com a redução é representado como $Ce'Ce$ e a condução eletrônica para a céria é calculada como uma função da concentração de small polaron que nesse caso é o portador de carga, como mostra a equação 2.4. A condução eletrônica é favorecida pelo aumento da temperatura pois a mobilidade do portador é termicamente ativada [10].

$$\sigma_{eletrônica} = [Ce'Ce].e.\mu \quad (2.4)$$

A condução iônica na céria ocorre prioritariamente com a difusão de íons de oxigênio com um respectivo fluxo das vacâncias de oxigênio sobre a aplicação de um campo elétrico [16,19]. No caso da céria pura essas vacâncias são criadas intrinsecamente em altas temperaturas e acompanhadas da redução do cério que leva à condução eletrônica, o que é prejudicial ao funcionamento da célula. Quando dopada com elementos de menor valência há a formação de vacâncias devido à substituição do dopante na rede que no caso do Gadolínio segue na equação 2.5 na notação de Kröger e Vink.



O dopante substitui o átomo de cério criando um defeito com carga efetiva negativa representado na equação 2.5 por Gd'_{Ce} . A neutralidade elétrica da estrutura é mantida pela criação de uma vacância de oxigênio, que possui carga efetiva positiva [17,19]. A Figura 2.5 mostra uma vacância criada na rede devido à inserção de dopante e também os

íons de oxigênio adjacentes que podem se movimentar para esse lugar da rede, dando também origem a movimento da vacância.

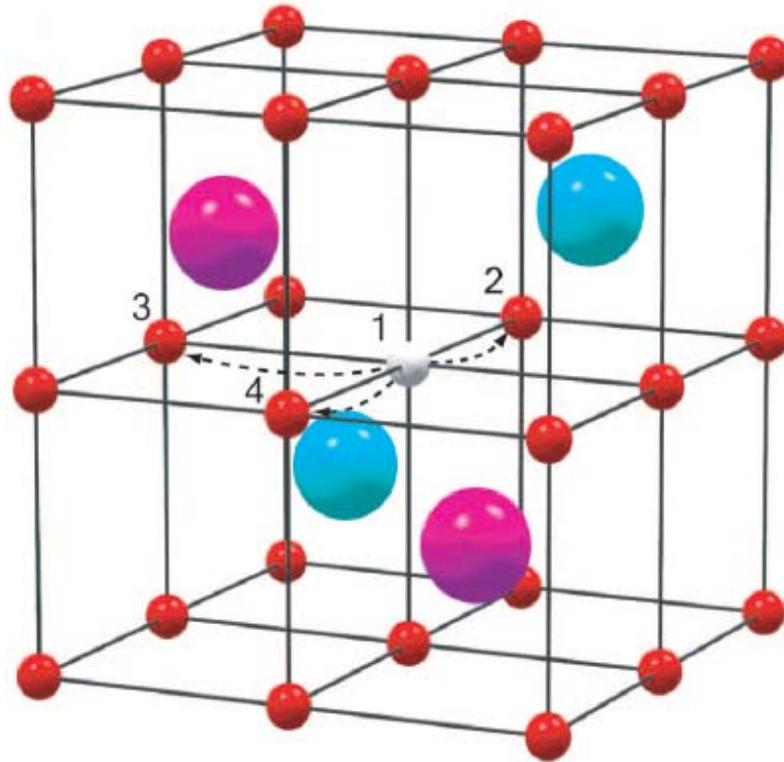


Figura 2.5 Estrutura cristalina da Céria com a sub-rede de oxigênio representada em vermelho, os átomos de cério em azul, os dopantes representados em rosa e a vacância de oxigênio representada em branco [20].

A equação 2.6 exibe a condutividade iônica ($\sigma_{iônica}$) em função da concentração de vacâncias (C_v) de oxigênio, que são os respectivos portadores de carga (q_v), e também da sua mobilidade (μ_v).

$$\sigma_{iônica} = C_v q_v \mu_v \quad (2.6)$$

Como a mobilidade das vacâncias é um processo termicamente ativado, a condutividade iônica é descrita por uma função exponencial crescente com a temperatura conhecida como equação de Arrhenius, equação 2.7 onde k é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação. Para

eletrólitos a base de céria, a energia de ativação é a soma de duas contribuições: uma contribuição relacionada à criação da vacância livre ou qualquer tipo de dissociação necessária para torná-la disponível para a condução; e a outra contribuição ligada à sua mobilidade [10,13,16,17,19].

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.7)$$

O fator pré-exponencial σ_0 é detalhado na equação 2.8, onde “ f ” é um fator de correlação (=1 para difusão intersticial e <1 para difusão por vacâncias), D_0 é uma constante, ΔS_m é a entropia de mobilidade, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O valor do fator pré-exponencial é dependente ainda da concentração de portadores de carga n e carga dos portadores q.

$$\sigma_0 = \frac{z^2 q^2 n D_0 \exp(\Delta S_m / k)}{fk} \quad (2.8)$$

2.4 Dopagem da Céria

A escolha do dopante tem papel fundamental no desenvolvimento de eletrólitos de céria. A literatura aponta elementos de terras-raras e o ítrio como principais candidatos a dopantes e em especial Gd, Sm e Y por proporcionarem maior condutividade elétrica [10,13,16]. A ação do dopante na condutividade elétrica é fortemente ligada à distorção da rede com a substituição do átomo de cério por um átomo diferente e as regras de Hume-Rothery ajudam a determinar a escolha do melhor dopante [17,19]. Por essas vias, o dopante ideal deve possuir raio iônico próximo ao raio do cério além de possuir menor valência, o que justifica os três elementos citados: gadolínio, samário e ítrio. Mogensen [16] e Inaba [13] relataram a condutividade elétrica obtida para diferentes

dopantes como mostrado na figuras 2.6 e 2.7 e em ambos os estudos observa-se que eletrólitos de céria dopados com samária e gadolínio apresentam maiores condutividades elétricas comparadas a outros dopantes. Jacobson [12] relata as condutividades elétricas a 750°C de eletrólitos de céria dopada com ítrio, gadolínio e samária com os respectivos valores de $6,5 \times 10^{-2}$, $6,7 \times 10^{-2}$, $6,1 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹ e embora esses valores sejam próximos, a utilização de gadolínio e samária são preferidas devido à maior compatibilidade com eletrodos gerando maior performance.

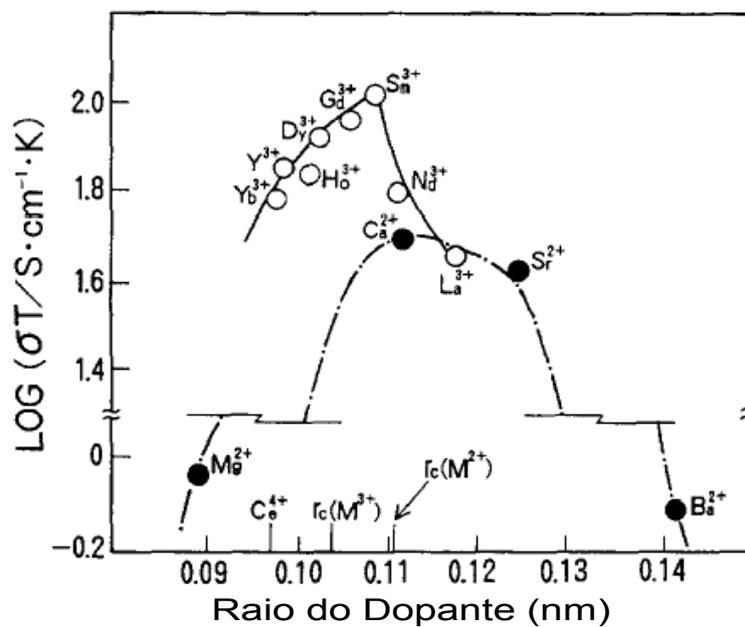


Figura 2.6 Condutividade Elétrica total em função do raio iônico do dopante. Retirado de Mogensem [16]

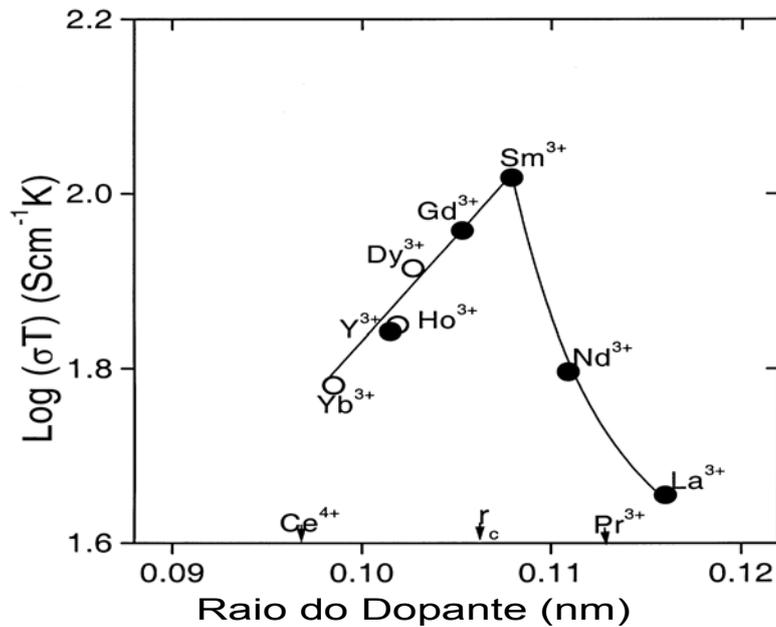


Figura 2.7 Condutividade Elétrica total em função do raio iônico do dopante. Retirado de Inaba [13]

Na comparação entre os possíveis dopantes é válido observar que o raio iônico do cério tem uma ligeira diferença em relação aos melhores dopantes e isso ocorre porque a condutividade elétrica é prejudicada pela distorção provocada na rede devido a dopagem e, desse modo, o dopante ideal deve provocar a distorção mínima na rede. Segundo Mogensem [16] a distorção é relacionada com a inclinação da curva de Vegard, e esta deve ser mínima para o dopante ideal. A lei de Vegard se aplica a soluções sólidas quando há distribuição não ordenada dos íons dopantes e mostra uma relação linear entre tamanho da rede e teor de dopante. O valor do raio iônico para o qual a inclinação é zero é chamado de raio iônico crítico e utilizado como uma referência na a escolha de possíveis dopante. Embora haja uma divergência na literatura entre os valores reportados para o raio crítico, Inaba [13] relata o valor do raio como 1,038 Å e Hong e Virkar relatam 1,024 Å, a escolha do dopante não é afetada por essa diferença.

A dopagem é responsável pela criação de vacâncias e também pode criar um favorecimento à redução do cério [10]. A escolha do dopante

influencia a estabilidade à redução do eletrólito pois a distorção na rede favorece a redução do cério já que os íons Ce^{3+} estão em solução sólida na rede, fato que é favorecido pela rede distorcida. Dessa forma, o gadolínio é apontado como melhor dopante devido à pequena distorção que causa na rede, o que também reflete nos altos valores de condutividade elétrica obtidos por Mogensem[16]. Contudo, Inaba [13] relata que o Sm torna o eletrólito de céria mais estável em baixas pressões parciais de oxigênio como mostra a figura 2.8. A pressão parcial onde a condutividade eletrônica possui o mesmo valor da condutividade iônica é comumente tratada como pressão parcial crítica e na figura 2.6 o samário possui o menor dos valores, justificando assim a escolha como possível dopante.

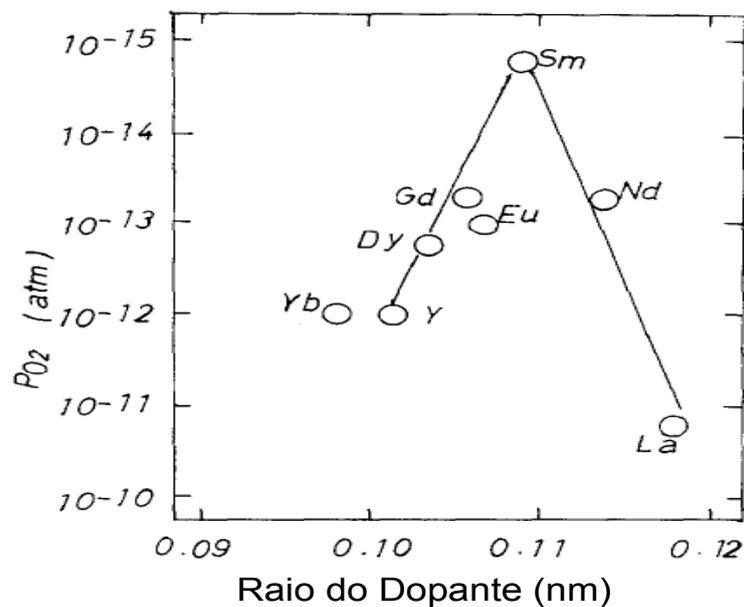


Figura 2.8 Pressão parcial de oxigênio crítica para céria dopada, em função do raio iônico do dopante [13]

A dispersão entre os valores de condutividade para um mesmo dopante encontrado na literatura deve-se a diferentes concentrações utilizadas. Embora o limite de solubilidade de elementos trivalentes na céria seja

próximo de 40% molar, estudos mostram que a condutividade elétrica atinge o maior valor para concentrações 10~20 % em mol para o Samária e para Gadolínio e aproximadamente 5 % em mol para o ítrio [10,13,16,21]. De acordo com a equação 5 de formação de defeitos, a concentração de vacâncias criadas é proporcional a quantidade de dopantes em solução sólida e dessa forma a dependência entre condutividade e concentração deveria ser proporcional dentro dos limites de solubilidade. Em um trabalho com dopagem de céria, Steele [10] reporta a formação de apenas 3% de vacâncias participantes na condução quando acrescenta-se cerca de 8-12% de dopantes e isso indica que não há correspondência direta entre a concentração de dopantes e a concentração de vacâncias de oxigênio. Diversos trabalhos reportam o comportamento da condutividade elétrica também em função da concentração de dopante como é mostrado na figuras 2.9 e 2.10 e observa-se que em baixas concentrações de dopante há uma relação proporcional entre condutividade e quantidade de dopante, como era esperado pela formação de defeitos; contudo a condutividade atinge um máximo e passa a diminuir com os aumento da concentração [13,16,21]. A concentração ideal varia com o tipo de dopante como pode-se observar na figura 2.9 e também é válido observar na figura 2.10 que os maiores valores de condutividade elétrica total, de grão e de contorno de grão ocorrem em concentrações diferentes.

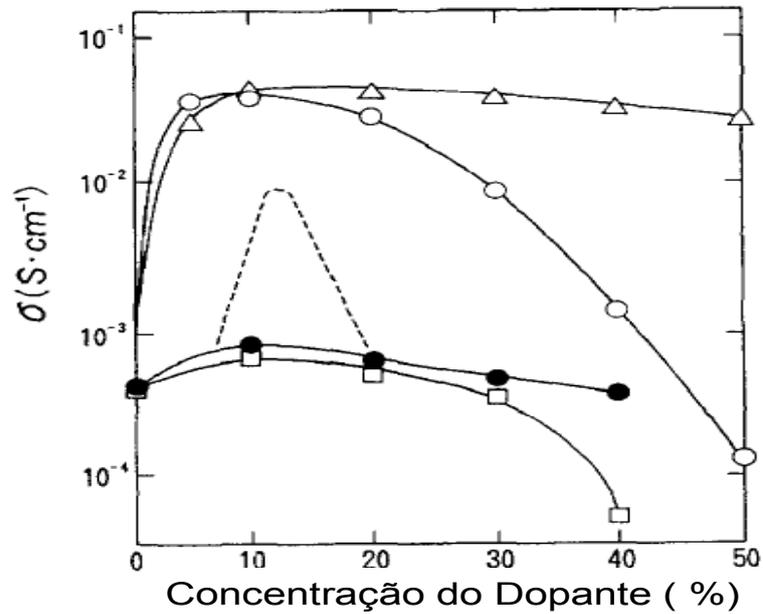


Figura 2.9 Condutividade elétrica total a 800°C em função da concentração em diversos dopantes. (Δ) $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SrO})_x$; (\circ) $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$; (\square) $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{BaO})_x$; (\bullet) $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{MgO})_x$; (----) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$.

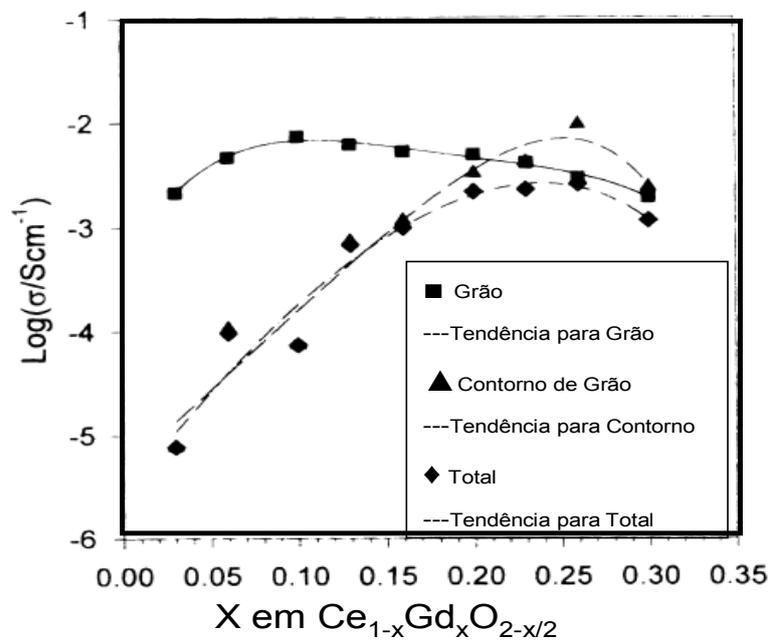


Figura 2.10 Condutividade elétrica a 500°C em função da concentração de dopante para a condutividade total, de grão e de contorno de grão [10].

A concentração de vacâncias que contribui para a condutividade elétrica depende não só da quantidade de dopante em solução sólida como também de possíveis associações entre esses defeitos e os íons, o que explica o decréscimo na condutividade observado com o aumento de dopantes [10,17,22]. Os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação também mostram-se dependentes da concentração de dopantes como apontado no diagrama da figura 2.11, onde as concentrações de dopantes são diferenciadas pelas marcações de 1-8 e os valores fator pré-exponencial, energia de ativação e condutividade elétrica estão respectivamente nos eixos à esquerda, horizontal e à direita. Observa-se que o maior valor de fator pré-exponencial e o menor valor de energia de ativação, ambas condições para melhoria da condutividade elétrica, não ocorrem em uma mesma concentração de dopante.

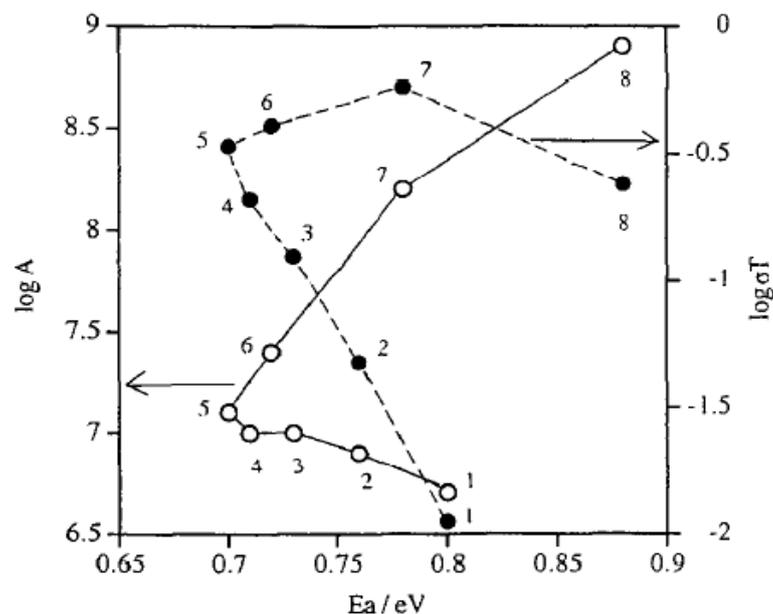


Figura 2.11 Diagrama com valores energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade elétrica em função da concentração de

dopante. (1) 0,1%mol; (2) 0,5%mol; (3) 1%mol; (4) 2%mol; (5) 3%mol; (6) 5%mol; (7)10%mol; (8) 15%mol. Retirado de Inaba [13]

O fator pré exponencial aumenta seu valor quão maior a concentração de dopante o que é explicado pela sua dependência com a concentração de portadores de carga [17, 23] . A energia de ativação diminui com o aumento de concentração até chegar a um valor mínimo e por fim passa a aumentar seu valor com o acréscimo de dopante. Esse comportamento reflete-se na condutividade elétrica e é explicado pelas associações entre defeitos que aumentam a energia necessária para dissociar e movimentar as vacâncias e conseqüentemente diminuem a condutividade. Uma comparação entre os comportamentos do fator pré-exponencial e energia de ativação leva à conclusão que embora a quantidade de vacâncias seja aumentada com o aumento da quantidade de dopantes, vide fator pré-exponencial, elas não são completamente livres e participantes na condução elétrica.

2.5 Associação de Defeitos

Há diversos trabalhos na literatura dedicados ao entendimento da associação entre os defeitos criados nos eletrólitos de céria incluindo simulações computacionais para determinação das energias dessas associações [20,24-26]. Devido à diferença de cargas entre o íon de dopante e a vacância de oxigênio, há associação devido à atração eletrostática entre as espécies. No caso de íons dopantes trivalentes em céria são possíveis dois tipos de associações entre defeitos em temperaturas menores que 800°C, como apontado nas equações 2.9 e 2.10, com a notação de Kroeger e Vink, para o caso da dopagem de céria com gadolínio [13, 22]. A associação apontada na equação 2.9,

associação tripla, é eletricamente neutra e mais estável que a associação mostrada na equação 2.10, associação dupla.

$$Gd'_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} = (Gd'_{Ce} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet} \quad (2.9)$$

$$Gd'_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} = (Gd'_{Ce} - V_O^{\bullet\bullet} - Gd'_{Ce})^x \quad (2.10)$$

Nesse caso, a energia de ativação para o transporte da vacância de oxigênio será a soma de duas contribuições. Uma contribuição relacionada a movimentação dessa espécie, denominada entalpia de mobilidade e outra contribuição relacionada a dissociação de possíveis defeitos, denominada entalpia de associação. Em temperaturas intermediárias essas associações são recorrentes e alteram a condutividade elétrica e performance do eletrólito. O comportamento da energia de ativação em relação ao aumento da concentração de dopantes é mostrado na figura 2.12 e são traçadas duas curvas: a dependência da energia de ativação com a concentração de dopantes em temperaturas intermediárias (500~600 °C) e em altas temperaturas (800~1000 °C). Em temperaturas menores observa-se que a energia de ativação experimenta um valor mínimo e depois com o aumento da quantidade de dopantes há um aumento na associação de defeitos e conseqüentemente na energia de dissociação dos mesmos levando a um aumento na energia de ativação. O comportamento da energia de ativação em altas temperaturas é distinto pois como reportado por Mogensem [16] nessas temperaturas não há associação de defeitos de modo que a energia de ativação refere-se somente à mobilidade das vacâncias.

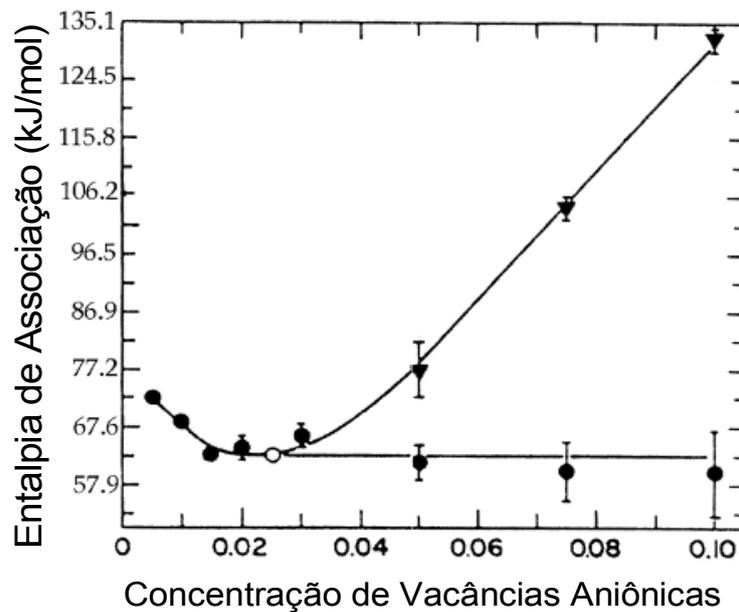


Figura 2.12 Energia de ativação em função da concentração de vacâncias para baixas (▼) e altas temperaturas (●). Retirado de Mogensem [16]

A entalpia de mobilidade das vacâncias de oxigênio é reportada na literatura como independente da temperatura e da concentração de dopantes e seus possíveis valores citados são 0,5 eV e 0,61 eV [13]. Segundo Steele [10], a entalpia de associação entre íons dopantes e vacâncias de oxigênio apresenta menor valor para gadolínio, samária e ítrio com o primeiro apresentando o menor valor, em torno de 0,13 eV. Mogensem [16] reporta ainda que o aumento da energia de associação com o aumento da concentração de dopantes deve-se a formação de armadilhas para as vacâncias devido à formação de aglomerados com uma energia de associação superior àquelas observadas entre os íons e as vacâncias, mostradas nas equações 2.9 e 2.10. Essas armadilhas são entendidas como aglomerados de defeitos com longo alcance e são favorecidas pela atração eletrostática entre os defeitos assim como as associações de menor alcance, contudo elas são favorecidas também pela distorção da rede promovendo maiores valores de energia de ativação para os dopantes que acompanham grande distorção da rede e

isso justifica a menor quantidade de clusters formados em céria dopada com gadolínio [5,26].

Devido à natureza do fenômeno descrito entende-se que nesse caso a entalpia de mobilidade também é afetada com a formação dessas armadilhas visto que além de reduzir a quantidade de vacâncias livres à condução o caminho para estas também é reduzido em comparação às associações de curto alcance. Embora Mogensem [14] afirme que um entendimento sobre a formação de clusters seja possível a partir da análise do terceiro ou quarto sítio mais próximo de uma vacância, a literatura registra somente valores para as energias de associação de defeitos obtidos a partir de simulações computacionais [24-26].

2.6 Contorno de Grão

A condutividade elétrica na rede cristalina depende das vacâncias inseridas com a dopagem e os mecanismos para a sua movimentação. Como os eletrólitos são materiais policristalinos, o contorno de grão tem efeito negativo na condutividade elétrica de modo que o controle e entendimento da região de contorno é fundamental na melhoria dessa propriedade. A alta resistência do contorno de grão em materiais de baixa pureza pode ser explicada pela formação de fase silicosa na região de contato entre grãos, contudo em materiais de alta pureza a região de contorno de grão também mostra alta resistência com valores de condutividade elétrica cerca de três ordens de grandeza menor que a condutividade do grão mostrando que a baixa condutividade é uma característica intrínseca à essa região

Em um trabalho detalhado, Guo [27,28] descreve a natureza da alta resistência elétrica na região de contorno de grão. Nos casos de alto grau de pureza a resistência do contorno de grão deve-se à depleção de vacâncias de oxigênio devido à repulsão eletrostática com a carga superficial do grão que também é positiva em céria e zircônia. Além da diminuição na concentração de vacâncias na região de contorno pode

ocorrer também a segregação dos dopantes na região durante a sinterização devido à alta mobilidade das espécies e a distorção na rede devido a dopagem impulsiona essa migração. A região com baixa concentração de vacâncias de oxigênio onde ocorre a segregação dos dopantes é chamada de camada de carga espacial e é apontada na figura 2.13 (a) como adjacente à separação entre os grãos. Na figura 2.13 (b) é mostrado perfil da concentração de vacâncias em dois grãos e observa-se uma queda de concentração na região de contorno de grão.

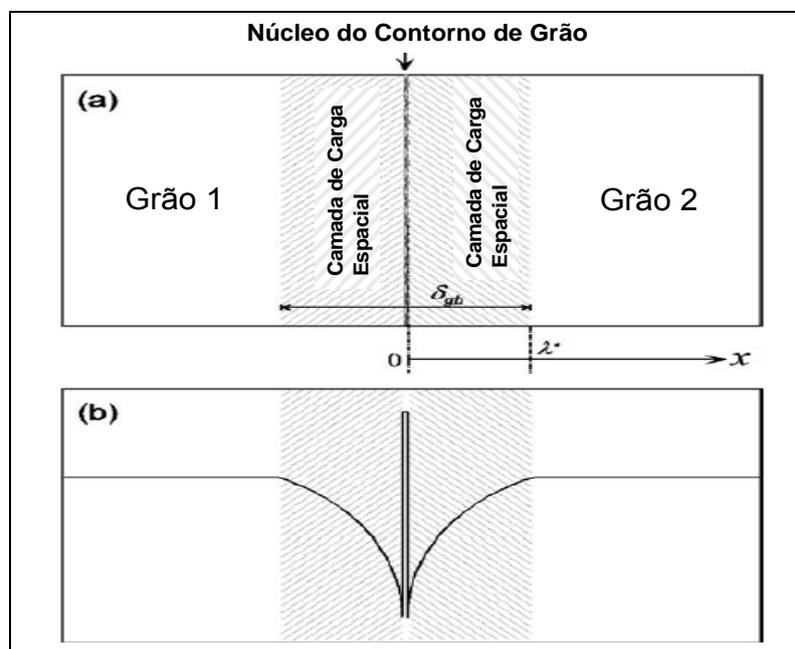


Figura 2.13 Perfil da distribuição de portadores de carga na região de contorno de grão. (a) Representação de dois grãos e a camada de carga espacial. (b) Perfil da concentração de vacâncias de oxigênio na região de contorno de grão.[27].

O núcleo contorno de grão é definido como uma região de mudança de direções cristalográficas [19]. Contudo do ponto de vista elétrico o contorno de grão, definido em função do caráter resistivo, tem dimensões maiores por incluir a região de baixa concentração de vacâncias a qual se estende além da estreita região do contorno

cristalográfico, no caso a camada de carga espacial. A diminuição da espessura de contorno de grão juntamente com o entendimento de sua formação são fundamentais para o aumento da condutividade elétrica do eletrólito sólido e sua viabilização como eletrólito sólido em CCEOS de temperaturas intermediárias [27-32].

Embora a condutividade de contorno de grão seja um limitante para o aumento da condutividade elétrica, o número de trabalhos na literatura que apresentam resultados da condutividade de contorno é muito baixo. Na maioria dos trabalhos com eletrólitos sólidos à base de céria dopada apenas a condutividade elétrica total é reportada gerando a seguinte ambigüidade na compreensão da dopagem: não se sabe se a alta concentração de dopantes é prejudicial à condutividade por favorecer a associação de defeitos e formação de clusters ou se há favorecimento da segregação de dopantes na região de contorno de grão.

2.7 Codopagem de Céria

Diversos trabalhos na literatura reportam a utilização de mais que um dopante para a otimização de eletrólitos de céria com objetivos distintos. Devido à baixa sinterabilidade da céria alguns trabalhos reportam a utilização de ferro e cobalto para possíveis co-dopantes de céria dopada com gadolínio como aditivo de sinterização [5, 33-36]. Resultados recentes também mostram a eficiência de Pr como segundo dopante em céria dopada com gadolínio, ao agir como sequestrante de fase silicosa levando-a para pontos triplos entre grãos, diminuindo a quantidade de fase vítrea no contato entre os grãos e por fim aumentando a condutividade elétrica em materiais de baixa pureza [37]. Diversos estudos indicam que a utilização de dois ou mais dopantes podem contribuir para o aumento da condutividade elétrica e da estabilidade química da céria viabilizando o uso de eletrólitos de céria em CCEOS em temperaturas intermediárias [10, 16, 20, 21, 26].

Enquanto os resultados da literatura sobre a dopagem de céria convergem para a utilização de samária e gadolínio como melhores dopantes para a condutividade elétrica da céria, não há consenso sobre a concentração ideal como reportado por Karton [15], que aponta o maior valor na condutividade elétrica de grão para uma dopagem com gadolínio de 10%, contudo a condutividade total apresenta seu maior valor com a concentração de 20% e esse resultado é atribuído à forte influência do contorno de grão na condutividade total. A escolha do co-dopante mais eficiente para as propriedades elétricas também é bastante confusa na literatura bem como o mecanismo pelo qual a condutividade elétrica é aumentada.

V. Herle e colaboradores [23] realizaram a co-dopagem de céria, previamente dopada com gadolínio, com a utilização de diversos elementos mantendo a concentração total de dopantes entre 10~20%. Foram utilizados dois a cinco dopantes concomitantemente (Gd, Sm, Y, Nd e Dy) que possuem raio iônico próximo ao raio crítico da céria. O resultado mostrou aumento na condutividade elétrica total em até 30% e diminuição da energia de ativação em comparação a céria com apenas um dopante. O autor não faz menção sobre a natureza do efeito de co-dopagem não sendo possível identificar se a mistura de dopantes minimiza a distorção na rede ou atua no contorno de grão, que são os fatores que limitam a condutividade elétrica nesse tipo de eletrólito. Steele [10] sugere que a combinação do dois dopantes possa conduzir a uma menor distorção na rede por aproximar o raio iônico efetivo da combinação do valor de raio crítico para a céria dopada com elementos trivalentes promovendo a diminuição da energia de associação entre os defeitos.

Kim e colaboradores [30] estudaram a co-dopagem em céria dopada com gadolínio mantendo a quantidade total de dopantes em 20% atômico, realizando a substituição do gadolínio em até 5 % por Y, Nd, Pr, La e Sm, e realizaram sinterização a 1400 °C por duas horas. Foi reportado que o samário como co-dopante mostrou um aumento de

condutividade proporcional à concentração obtendo o valor máximo a 3% em mol e com subsequente diminuição da condutividade elétrica total com o aumento da concentração. Por outro lado a co-dopagem realizada com ítrio apresentou aumento de condutividade proporcional à quantidade de dopante, contudo ainda com valores inferiores a adição de samária. Assim como Van Herle[23], Kim e colaboradores [30] não relatam a natureza do efeito provocado pelo codopante restando dúvidas sobre a ação no contorno de grão ou na rede cristalina.

Anderson e outros [20] sugerem, com base em resultados de simulações computacionais, que a utilização de Nd e Sm como dopantes pode apresentar menores valores de associação entre defeitos devido a compensação entre as distorções causadas individualmente na rede. Com o objetivo de reduzir a distorção total da rede a partir de deformações opostas provocadas por codopagem, S. Omar e colaboradores [38,39] justificou a escolha de Lu e Nd como par de dopantes apresentando resultados satisfatórios na condutividade elétrica total quando comparado aos valores apresentados pela céria dopada pelos elementos separadamente, contudo esses valores ainda foram inferiores à condutividade elétrica reportada para o dopante mais utilizado, gadolínio. Foi relatado o aumento da entropia configuracional como responsável pelo aumento na condutividade da amostra co-dopada. Esse aumento de entropia está ligado à diminuição de associações de vacância de oxigênio em longo alcance. Os mesmos autores, em outro trabalho [39] utilizaram a combinação de Sm com Nd atingindo altos valores de condutividade, superiores à dopagem individual e também em relação aos valores reportados na literatura, e em concordância com os resultados obtidos por Bi Li e colaboradores[40] que utilizaram a mesma combinação de dopantes e obtiveram maiores condutividades para amostras co-dopadas.

Devido às altas condutividades reportadas na literatura para céria dopada separadamente com gadolínio e samária, Wang e outros [21] realizaram a co-dopagem utilizando os dois elementos mantendo a

concentração total de dopantes em 15 e 20%. Para a concentração total de 15% observou-se um aumento da condutividade elétrica com a adição de samária como segundo dopante até um valor máximo, 7~8% atômico de Sm, e uma subsequente diminuição na condutividade em todas as temperaturas de medida. Contudo, para a concentração total de 20% atômico o comportamento da condutividade elétrica com a adição de samária foi distinto em cada uma das temperaturas de medidas como observado nas figura 2.14 e 2.15. Embora o autor atribua o aumento de condutividade ao aumento de entropia, ele também reporta que essa não pode ser a única causa para a eficiência visto que $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,1}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_{1,925}$ e $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,05}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,925}$ possuem valores próximos de entropia configuracional embora os valores de condutividade elétrica sejam distintos e por fim eles atribuem a eficiência da co-dopagem à diminuição da distorção na rede. Contudo, entende-se que esses dois efeitos são intimamente ligados, visto que maiores distorções na rede favorecem a formação de clusters ou aglomerados de vacâncias o que diminui a entropia e prejudica a condutividade. X. Guan e colaboradores [41,42], que utilizaram ítrio na codopagem de céria dopada com gadolínio, também encontram um resultado similar em relação a concentração de co-dopante, onde a condutividade atinge um valor máximo com subsequente diminuição. Esse resultado deve-se à troca de papéis entre o primeiro e o segundo dopante a partir do ponto onde as concentrações se igualam.

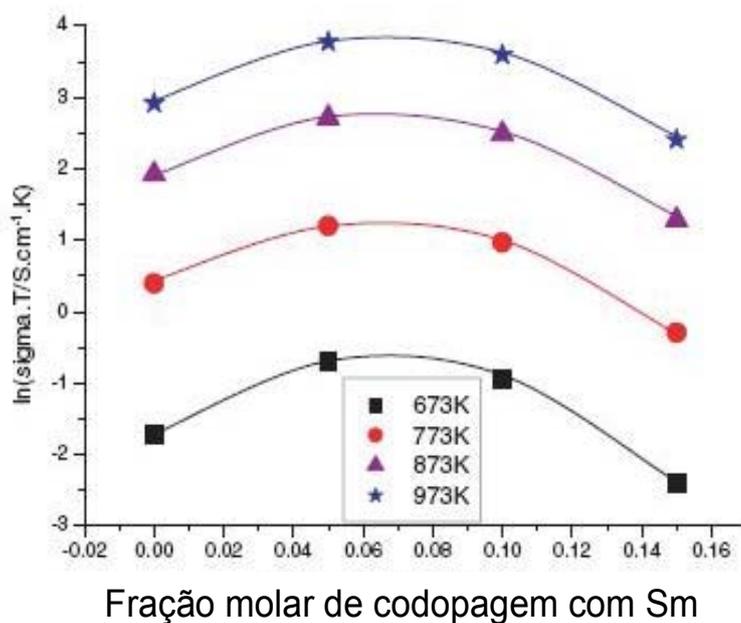


Figura 2.14 Condutividade elétrica em função da adição de Sm como codopante em céria dopada com gadolínio. (Céria dopada com 15% atômico de gadolínio e co-dopada com samária [21]).

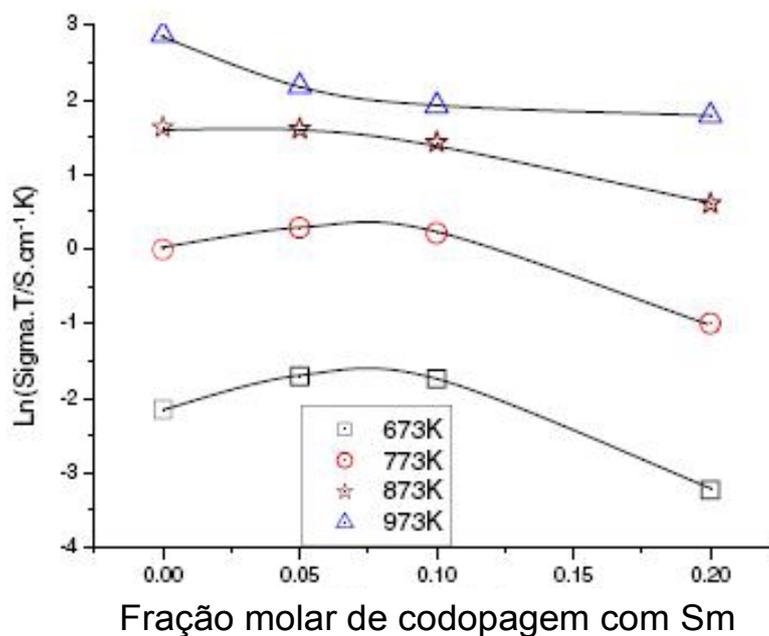


Figura 2.15 Condutividade elétrica em função da adição de Sm como codopante em céria dopada com gadolínio. Céria dopada com 20% atômico de gadolínio e co-dopada com samário [21].

Em um trabalho com céria dopada com gadolínio, Dikmen [43,44] reporta maior condutividade elétrica com a samária como co-dopante mantendo a concentração total de dopantes em 20%. A máxima condutividade foi obtida com uma concentração idêntica para os dois dopantes e o aumento na condutividade e a diminuição na energia de ativação são explicadas pela diminuição da energia de associação entre os defeitos com conseqüente aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio participantes da condução elétrica.

Zajac e Molenda [31] testaram ítrio, samária e neodímio como co-dopantes para a céria dopada com gadolínio. A condutividade elétrica de grão mostrou o mesmo comportamento observado pelos outros autores, Wang e outros [21] e Dikmen [43,44], com aumento proporcional à quantidade de co-dopante em todas as combinações. Contudo a condutividade elétrica total e de contorno de grão não se mostraram beneficiadas pelo segundo dopante de modo que seus valores diminuíram com o aumento da quantidade de dopantes e no caso da co-dopagem com samária o resultado mostrou-se oposto ao observado por Wang [21] como mostra a figura 2.15. Esse comportamento reportado por Zajac e Molenda [31] foi explicado pela possível diferença de estrutura e composição na região de contorno de grão, o que se reflete também na condutividade total. Uma proposta para otimização das propriedades elétricas na região de contorno de grão é a adição de co-dopantes de menor valência como foi comprovado nos trabalhos de Zheng [45] e Paredes[29] devido à diminuição da camada de carga espacial visto que a segregação de dopantes com menor carga leva a uma diminuição do potencial elétrico positivo da região de contorno que é responsável pela repulsão às vacâncias de oxigênio.

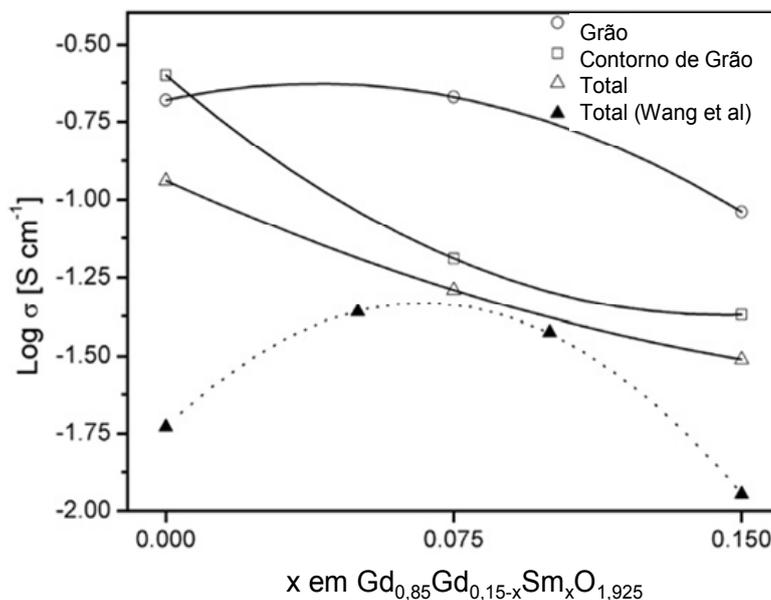


Figura 2.15 Condutividade elétrica de grão, contorno de grão e total em função da quantidade de samária como co-dopante em céria dopada com gadolínio.

Embora a literatura apresente uma grande quantidade de trabalhos com aumento da condutividade elétrica a partir de co-dopagem há uma grande dispersão entre os valores apresentados atribuídos por muitos autores às diferentes rotas de preparação das amostras, contudo não fica explicitado em quais parâmetros há tal influência. Como a condutividade elétrica de grão e de contorno de grão são dependentes do tamanho de grão e do grau de densificação, o caminho de sinterização e respectivo controle de microestrutura exerce forte influência na condutividade elétrica e na sua otimização [33,46].

Por outro lado, entende-se que o comportamento de contorno de grão tem papel fundamental na melhoria da condutividade e grande parte dos trabalhos faz referência apenas aos valores de condutividades elétrica de grão e total. Enquanto a condutividade elétrica de grão é afetada pela distorção causada com a dopagem e pela possível formação de aglomerados de vacâncias de oxigênio com maior alcance, a condutividade elétrica de contorno de grão é limitada pela formação da

camada de carga espacial como consequência da segregação de dopantes nessa região. Dessa forma, encontra-se atualmente uma literatura incompleta e confusa no estudo da condutividade elétrica de contorno de grão em eletrólitos de céria co-dopados e os efeitos do caminho de sinterização na mesma.

3 Materiais e Métodos

3.1 Matéria-Prima e Equipamentos

As matérias primas utilizadas na preparação dos pós e seus respectivos fornecedores são detalhados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Matérias primas e fornecedores para a preparação dos pós.

Matéria Prima	Características	Fornecedor
Céria dopada com 10% Mol de Gadolínia (GDC-20)	Pó com área específica de 32,6m ² /g	Fuel Cell Materials
Samarium (III) Oxide	Pó 99,99% de pureza	Aldrich
Polivinil Butiral 98 (PVB)	-	Solutia

Os equipamentos utilizados para a preparação e conformação dos pós, sinterização dos corpos de prova, caracterização estrutural e caracterização elétrica nesse trabalho foram:

- Balança de precisão Gehaka – BG440
- Balança de precisão Mettler Toledo – AX204
- Jarro de polietileno de alto peso molecular (HDPE) – Nalgene

- Bolas para moagem de YTZ ($\varnothing = 5$ mm) – Tosoh
- Forno CM, Inc. – temperatura máxima de 1700 °C
- Estufa Soc. Fabbe Ltda - temperatura máxima de 300 °C
- Mufla EDG – Equipamentos e controle Ltda – temperatura máxima de 1100 °C
- Prensa uniaxial Schwing Siwa – capacidade de 15 toneladas
- Prensa isostática CP360/AIP
- Polítriz MiniMet® 1000/Grinder-Polisher/Buehler
- Analisador de impedância LF modelo HP 4192 A
- Multímetro Agilent 3442-0A/34401A
- Multímetro Digital HP 3457 A/HP 3468 A
- Controlador de temperatura Incon/Gefran 500 e Incon TD 502
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30 FEG (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE – DEMa)
- Difrátômetro de raios-X modelo D5000 – Siemens - radiação Cu $K\alpha$, (DEMa)

3.2 Preparação dos Pós e conformação das amostras.

A preparação dos pós foi feita pelo método de mistura de óxidos utilizando calcinações sucessivas para maior homogeneidade da mistura. Para isso as matérias-primas foram adicionadas ao álcool isopropílico em jarros de polietileno e levadas ao moinho vibratório por um intervalo de 15 horas para uniformização de tamanho de partícula seguido de secagem e calcinação a 550°C.

Depois de preparados, os pós foram conformados por meio de prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática a 200MPa em forma de pastilhas cilíndricas de pequena espessura, comparada ao diâmetro da mesma. Os corpos conformados foram sinterizados pelo método convencional com uma taxa de aquecimento de 300°C/h da temperatura ambiente até 400°C e permanecendo nesta durante 0,5h; em seguida a taxa de aquecimento de 800°C/h até a temperatura de

sinterização e por fim o resfriamento ocorrerá a uma taxa de $1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até a temperatura ambiente. A figura 3.1 mostra um fluxograma com o caminho de preparação das amostras desde a preparação dos pós até a sinterização dos mesmos.

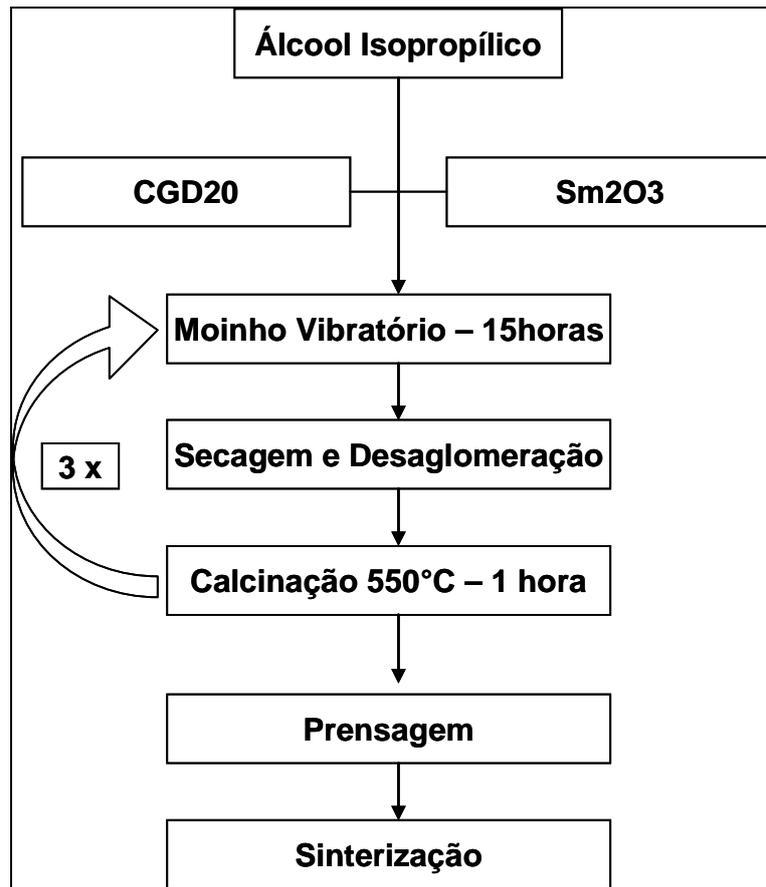


Figura 2.1 Fluxograma com as etapas de preparação dos corpos cerâmicos.

Como mencionado anteriormente, o caminho de sinterização é fundamental na determinação de propriedades elétricas devido à alta mobilidade dos dopantes e sua possível segregação na região de contorno de grão e devido à influência do tamanho de grão em tais propriedades. Os corpos foram sinterizados nas temperaturas de 1400°C , 1450°C e 1500°C nos patamares de 2, 10 e 20 horas para cada uma das temperaturas.

3.3 Composições

Com o objetivo de investigar a influência na condutividade elétrica do Samária como co-dopante em Céria dopada com 10% em mol de gadolína (GDC-20), foram preparadas as composições descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composições preparadas.

Fórmula Estrutural	(%) mol de Gadolína	(%) mol de Samária	(%) Total em mol de Dopantes
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$	10%	0%	10,0%
$Ce_{0,795}Gd_{0,2}Sm_{0,01}O_{1,95}$	10%	0,5%	10,5%
$Ce_{0,790}Gd_{0,2}Sm_{0,02}O_{1,95}$	10%	1,0%	11,0%
$Ce_{0,785}Gd_{0,2}Sm_{0,03}O_{1,95}$	10%	1,5%	11,5%
$Ce_{0,780}Gd_{0,2}Sm_{0,04}O_{1,95}$	10%	2,0%	12,0%

3.4 Caracterização Estrutural

3.4..1 Densidade Aparente

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes (balança Mettler-Toledo – AX204) utilizando álcool isopropílico como meio líquido e utilizando a equação 3.1.

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \delta \quad (3.1)$$

Onde ρ é a densidade da amostra; M_s a massa seca da amostra; M_u a massa da amostra após permanecer 24 h imersa no líquido; M_i a massa da amostra imersa no líquido e δ a densidade do meio líquido (no caso, álcool isopropílico)

3.4..2 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado com 2θ variando entre 15° e 90° e utilizando a radiação Cu K α tanto para os pós como para as amostras sinterizadas que, neste caso foi realizado em superfície das amostras lixadas com grana 400. Os espectros de difração foram obtidos de acordo com a lei de Bragg (equação 3.2).

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (3.2)$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do raio X.

3.4..3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da microestrutura das amostras sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV- Phillips XL 30 FEG) as amostras foram fraturas diametralmente e em seguida lixadas e polidas. Para melhor visualização da microestrutura elas sofreram um ataque térmico em temperaturas 100°C inferiores a temperatura de sinterização por 6 minutos. Posteriormente ambas receberam uma fina camada de ouro para aterramento elétrico.

3.4..4 Determinação de Tamanho de Grão

A determinação do tamanho médio de grão, a partir das micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura, foi realizada pelo Método do Intercepto Linear, ou Método do Intercepto Linear de Heyn. De acordo com esse procedimento, são traçadas linhas de tamanho conhecido sobre a micrografia e para cada linha é feita a contagem do número de interceptos atravessados.

A partir dos valores do número de interceptos (N), do aumento da micrografia (A) e do comprimento da linha (L), o tamanho médio de grão (D) foi calculado com a equação 3.3.

$$D = \frac{L}{N.A} \quad (3.3)$$

3.5 Caracterização Elétrica

3.5.1 Espectroscopia de impedância

As amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância (impedancímetro LF HP 4192A). Para isso, receberam uma fina camada de prata em ambos os lados como eletrodo que passaram por tratamento térmico a 750°C por 12 min. Foram realizadas medidas entre 150°C e 400°C com variação de 25° numa frequência de 5 Hz até 13 MHz. A análise dos espectros de impedância foi feita por software específico que fornece os valores de resistência e capacitância para o grão e contorno de grão. Com os valores de resistência obtidos nos espectros e das dimensões da amostra, a condutividade elétrica foi calculada a partir da equação 3.4.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (3.4)$$

A condutividade específica de contorno de grão foi calculada a partir da equação 3.5 e com os valores de capacitância obtidos nos espectros de impedância.

$$\sigma_{especifica} = \frac{L}{R_{contorno}.A} \frac{C_{grao}}{C_{contorno}} \quad (3.5)$$

A partir dos valores de capacitância e do diâmetro médio de grão, foi possível calcular a espessura da camada de carga espacial a partir da equação 3.6

$$\delta = D_{grao} \frac{C_{contorno}}{C_{grao}} \quad (3.6)$$

4 Resultados e Discussões

4.1 Estrutura Cristalina e Parâmetro de Rede

Os resultados obtidos no ensaio de difração de raios-X mostraram a formação de solução sólida independente do teor de codopante de modo que todas as composições apresentaram estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita que é compatível a estrutura da céria pura[mogensem2000]. Os difratogramas exibidos na Figura 4.1 mostram os picos de intensidade coerentes para os diversos teores sendo também compatíveis a estrutura da céria. Contudo, a ampliação de um dos picos mostra um pequeno deslocamento no valor do ângulo 2θ referente a cada um dos picos de intensidade, sem que a estrutura cristalina seja deformada. Esse comportamento observado nos picos de difração reflete a formação de solução sólida com os átomos de samário e de gadolínio que substituem os átomos de cério na sua posição promovendo alteração no parâmetro de rede em função da diferença de raio atômico.

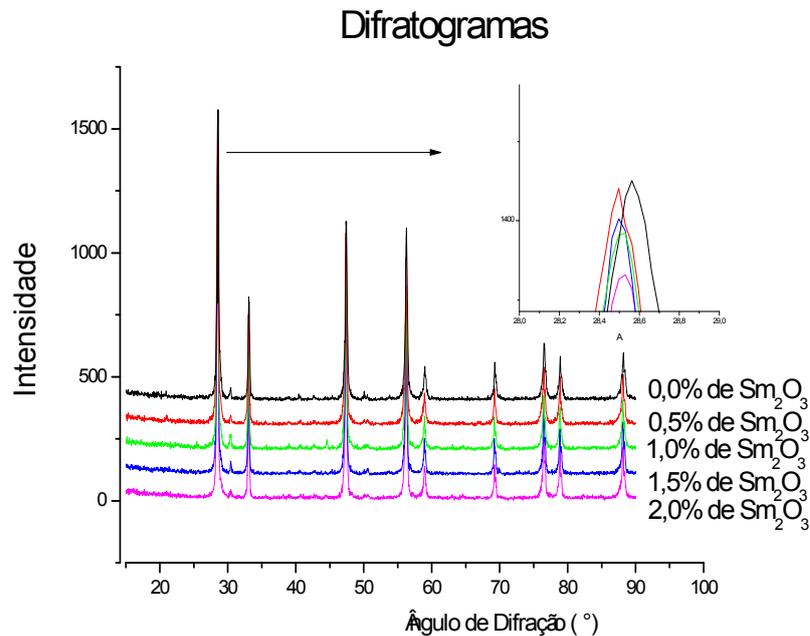


Figura 3.1 Difratogramas de Raios X para as amostras de $\text{Ce}(0,8-y)\text{Gd}0,2\text{Sm}_y$ ($y=0,0, 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01$) sinterizadas a 1450°C por 10 horas em forma de pastilhas.

Os valores de parâmetro de rede em cada uma das composições foram calculados, e são exibidos na figura 4.2, a partir dos resultados dos ensaios de difração de raios x , onde o valor de 2θ referente a cada um dos picos foi utilizado para o cálculo da distância interplanar a partir da Lei de Bragg. Observa-se que o aumento do teor de samário promove aumento no parâmetro de rede até um total de 10,5 % em mol de dopante, equivalente a 0,5% em mol de samária, e a partir desse teor há uma diminuição do seu valor.

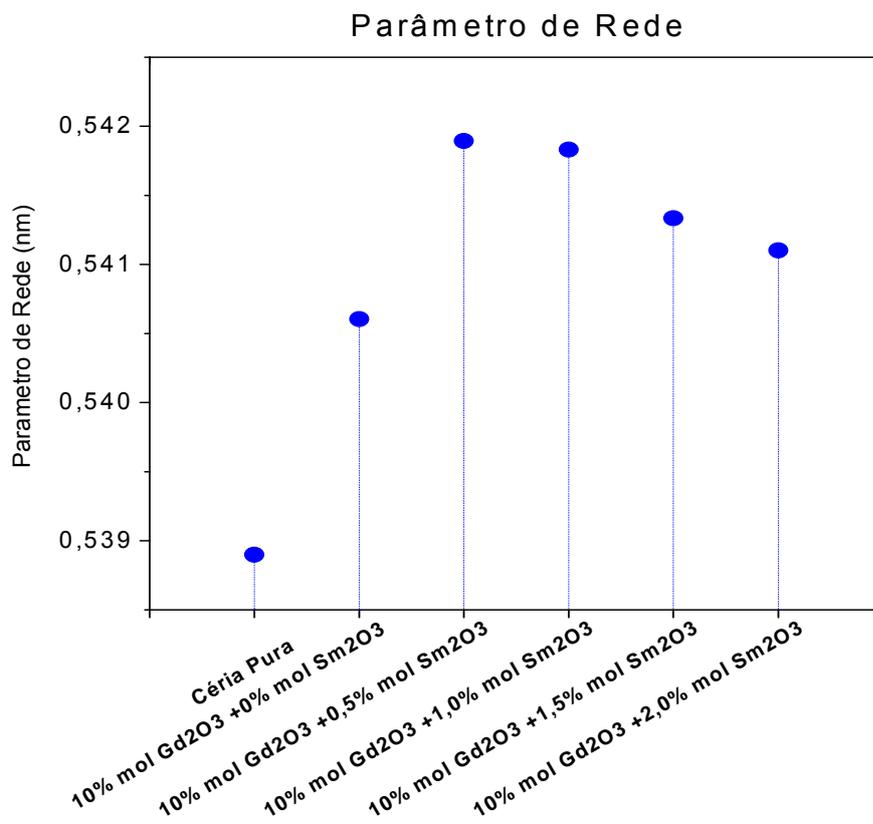


Figura 4.2 Valores de parâmetro de rede da rede cúbica-fluorita para a céria pura e para as composições de céria co-dopada preparadas.

O comportamento do valor do parâmetro de rede indica a distorção sofrida na rede, sem alteração da estrutura cristalina, devido ao defeito substitucional criado com a adição dos dopantes. Quando comparados à céria pura, todas as composições apresentam aumento no parâmetro de rede indicando que a substituição dos átomos de cério por átomos de samário e gadolínio promoveu uma expansão nas dimensões da rede conforme descrito na literatura onde o aumento da concentração total de dopantes é responsável pelo aumento no parâmetro de rede [guan 2008, dikmen, dudek]. A figura 4.2 mostra que a partir do teor de 1.0% em mol de samária o parâmetro de rede passa a diminuir mesmo com o aumento da concentração total de dopantes e esse resultado reflete o efeito da codopagem na diminuição da distorção sofrida pelas dimensões da rede. Por essa via, a adição de samária é capaz de

controlar a expansão da rede e esse efeito é citado na literatura como um aspecto positivo da codopagem visto que a diminuição na distorção da rede pode diminuir a quantidade de defeitos associados com conseqüente aumento da condutividade elétrica nas temperaturas de interesse desse estudo. A literatura mostra-se conflitante quanto ao comportamento do parâmetro de rede na codopagem. A redução na distorção da rede é compatível ao resultado encontrado por S. Omar [38,39], em um trabalho com Nd e Lu, que aponta o codopante como responsável por diminuir a deformação criada pelo primeiro dopante. Em contrapartida, dentre os trabalhos que utilizaram Gadolínio e Samária como dopante e codopante, nenhum mostrou redução na distorção da rede com a codopagem. Um aspecto importante sobre esses resultados da literatura é que não houve diminuição do parâmetro de rede, com a codopagem, mesmo sem alterar concentração total de dopantes [21,31,40,43,44] e assim resultado encontrado nessa dissertação é distinto da literatura a medida que o presente estudo promoveu o aumento na concentração total de dopantes com a codopagem observando um efeito satisfatório em relação a distorção na rede como proposto por Anderson [20] a partir de simulações de codopagem de céria. A partir dos valores de parâmetro de rede foram calculadas as densidades teóricas como mostra a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Densidade real da composições preparadas nesse trabalho sinterizadas a 1450°C por 10 horas.

Composição	Densidade Teórica na estrutura Fluorita (g/cm ³)
0	7,26
0,5	7,31
1,0	7,30
1,5	7,28
2,0	7,27

O comportamento observado para a densidade foi similar ao parâmetro de rede apresentando um valor de máximo nos teores de 0,5 e 1,0% em mol de samária e a com o aumento do teor de dopante a partir de 1,0% a densidade passa a diminuir aproximando-se da amostra sem codopagem.

4.2 Densidade das Amostras

A alta densificação do eletrólito sólido é um ponto fundamental no desenvolvimento de CCEOS e no caso da céria que apresenta baixa sinterabilidade em temperaturas abaixo de 1500°C, a obtenção de altos valores constitui um desafio. A densidade dos corpos cerâmicos sinterizados foi medida pelo método de Archimedes e seus valores juntamente com os valores de densidade relativa à densidade real são mostrados na Tabela A.1 do Apêndice A.

Os valores de densidade relativa das amostras preparadas no presente estudo são exibidos na figura 4.3 e são superiores a 90%, o que garante que a porosidade não será responsável pela diminuição na condutividade elétrica [3,11,12]. O aumento da concentração total de dopantes promoveu pequena variação na densidade. Para os corpos

sinterizados nas temperaturas de 1450 e 1500°C há um valor mínimo de densidade relativa em relação a adição de samária e esse comportamento está vinculado com o comportamento do parâmetro de rede de modo que o valor mínimo de densidade ocorre para o mesmo teor de codopante em que a distorção é máxima; já para os corpos sinterizados na temperatura de 1400°C, o aumento do teor de dopante promove a diminuição na densidade. O resultado observado para a densidade pode ser associado à redução do cério que é favorecida pelo aumento na distorção da rede, visto que os átomos reduzidos Ce^{3+} estariam em solução sólida na rede [16].

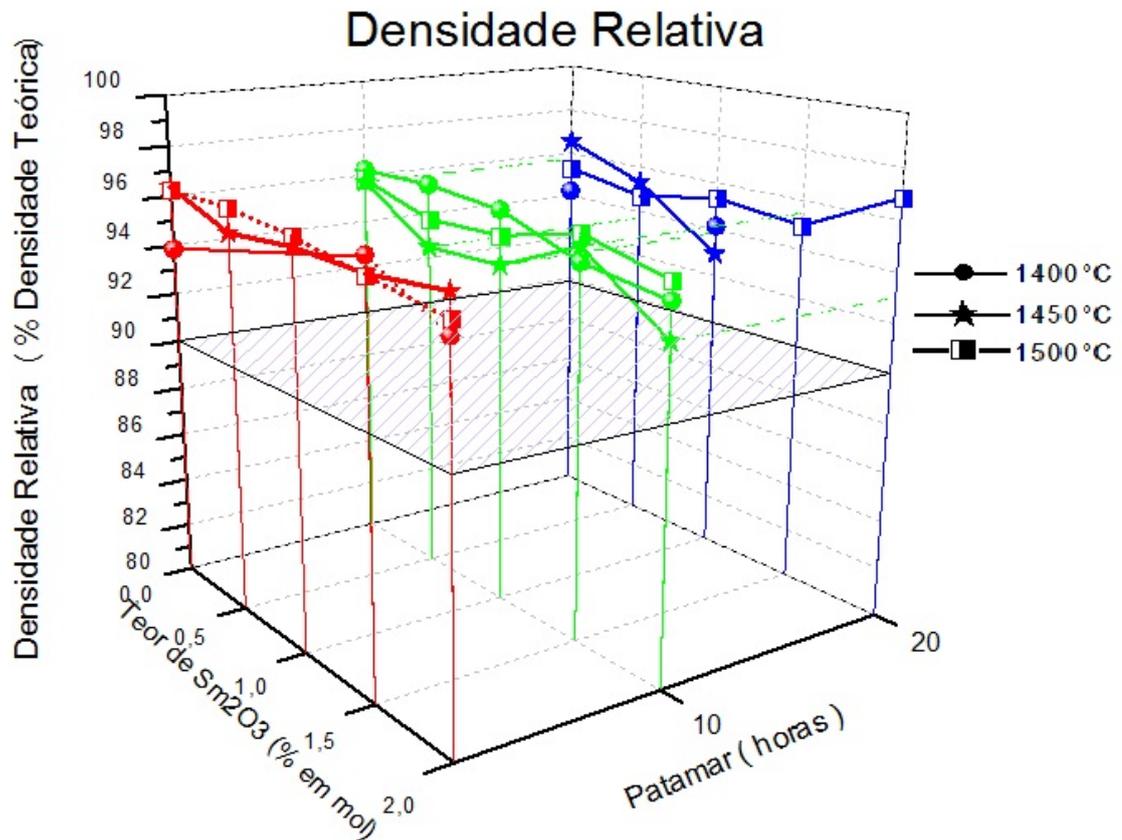


Figura 4.3 Densidade relativa em função do teor de codopante e do tempo de patamar em várias temperaturas de sinterização.

De acordo com a literatura, a preparação de eletrólitos a base de céria dopada com gadolínia é realizada em diversas condições de sinterização

com densidades relativas superiores a 90% onde os patamares variam entre 2 a 20 horas com temperaturas entre 1300 e 1550°C.

4.3 Caracterização da Microestrutura

O tamanho médio de grão foi calculado a partir das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com a utilização do Método do Intercepto Linear. A Tabela A.2, no Apêndice A, apresenta os valores médios de tamanho de grão para cada uma das composições e condições de sinterização.

A variação do tamanho de grão ocorre em função das condições de sinterização e também devido à variação na concentração total de dopantes como mostrada no gráfico da figura 4.4. Nas sinterizações de 1500° C no patamar de 10 horas e em todas as temperaturas no patamar de 20 horas houve um aumento no tamanho de grão com o aumento do teor de dopantes. Esse comportamento não fora observado nos corpos sinterizados em 1500°C por 2 horas onde há diminuição do tamanho de grão com o aumento do teor de codopante, e em 1400°C por 10 horas onde o tamanho de grão permanece constante.

Tamanho Médio de Grão

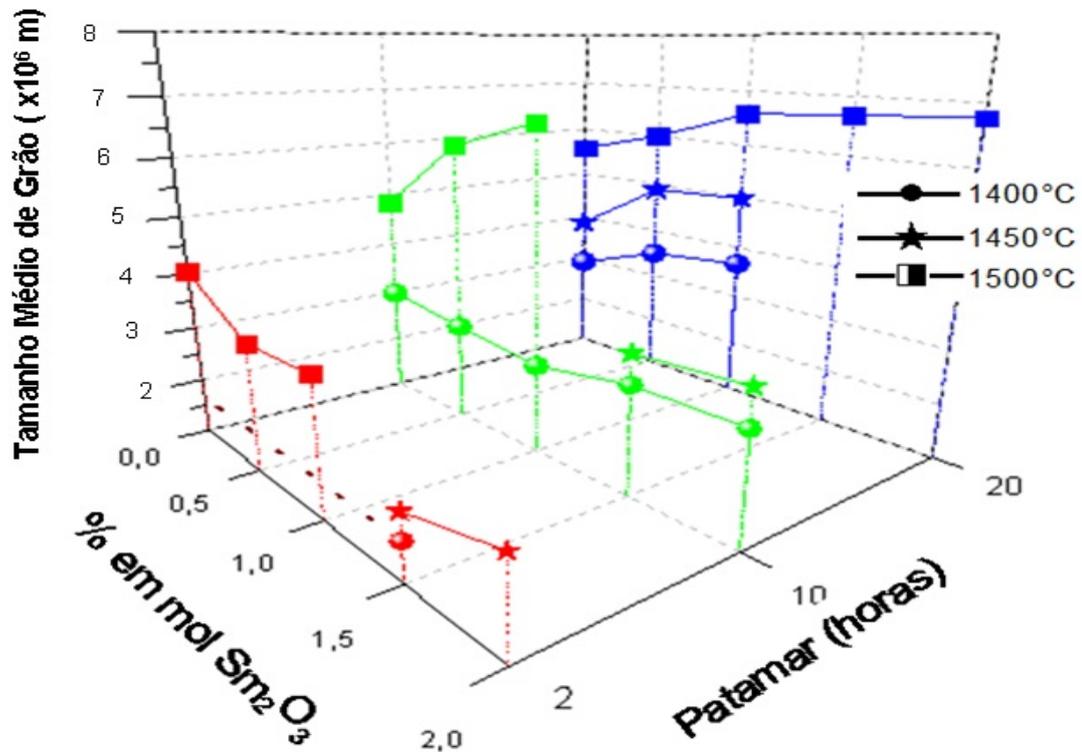


Figura 4.4 Valores de tamanho médio de grão em função dos teores de Sm e das condições de sinterização

A análise das microestruturas dos corpos cerâmicos não apontou nenhuma relação entre o teor de codopante e o formato de grão, como observado nas figuras 4.5 a 4.8. Com observado no gráfico da figura 4.4 a alteração do tamanho de grão é mais sensível à variação das condições de sinterização do que à concentração total de dopantes, de modo que as menores temperaturas e menores patamares de sinterização apresentam menores valores de tamanho médio de grão e faces que sugerem que o processo de sinterização não fora terminado. Esses resultados observado nas micrografias e gráficos das figuras 4.4 a 4.8 mostram que o aumento de temperatura e patamar são decisivos no controle da microestrutura, tamanho e formato de grão, contudo sem influência significativa do teor de codopante.

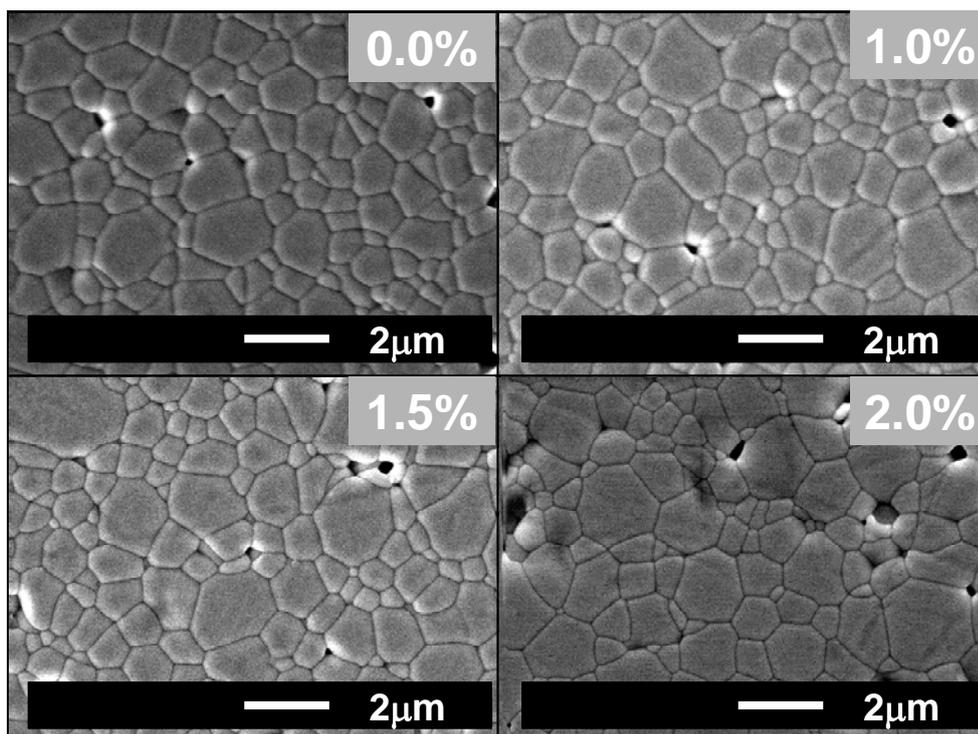


Figura 4.5 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em 1400°C por 10 horas.

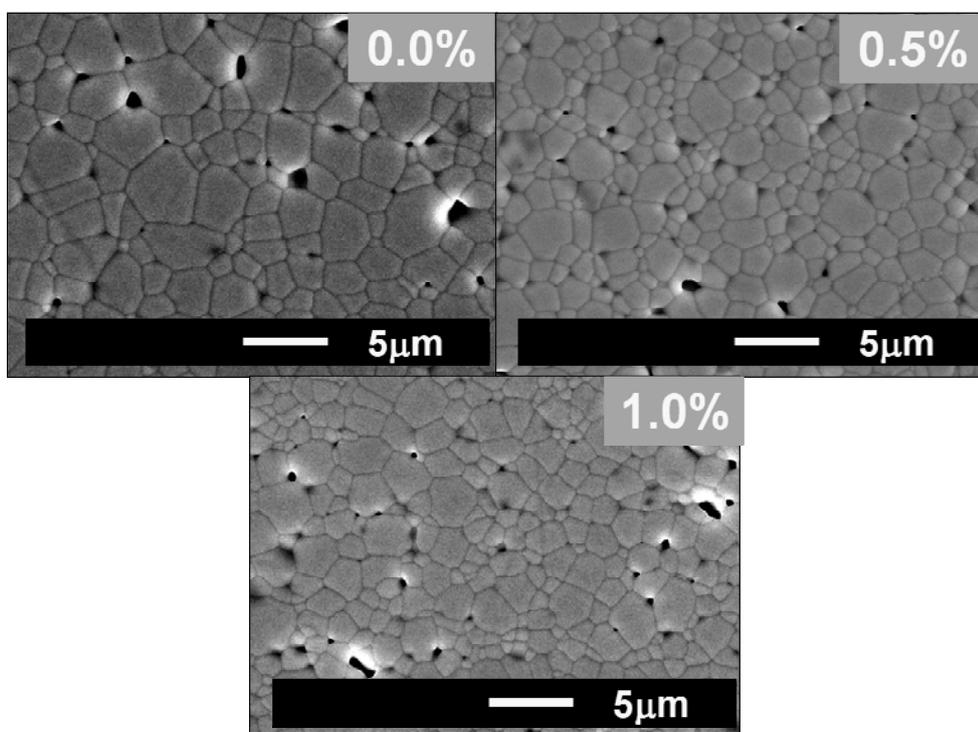


Figura 4.6 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em 1500°C por 02 horas.

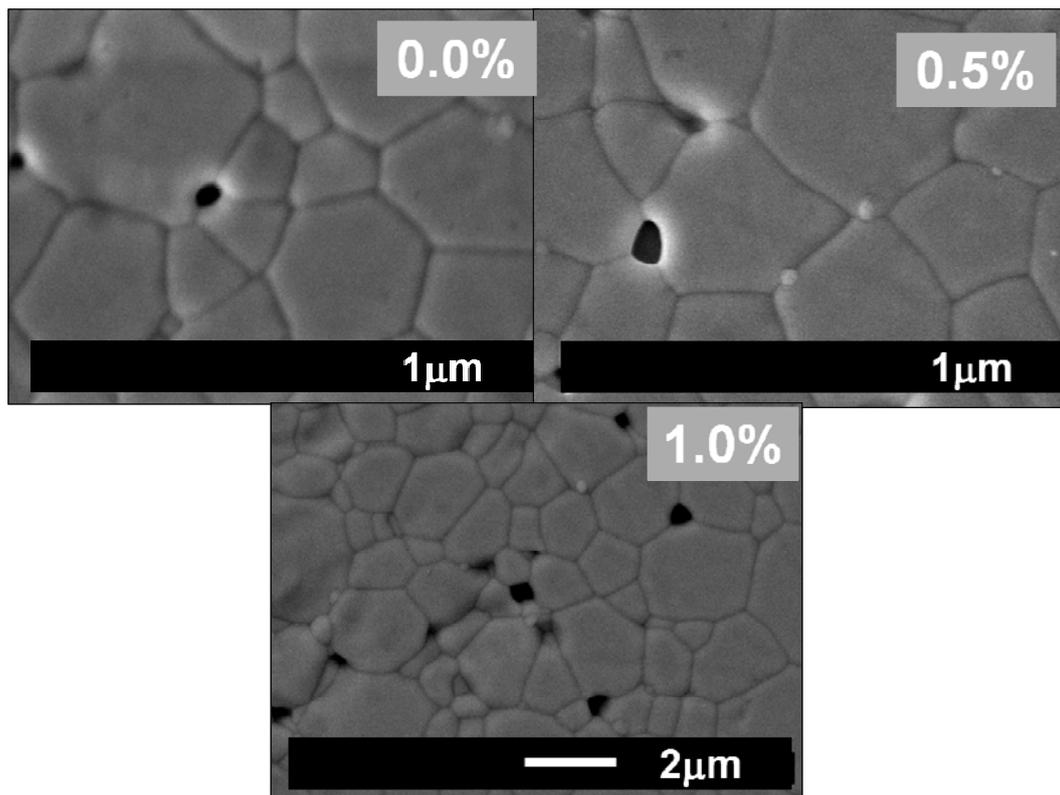


Figura 4.7 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em 1400°C por 20 horas.

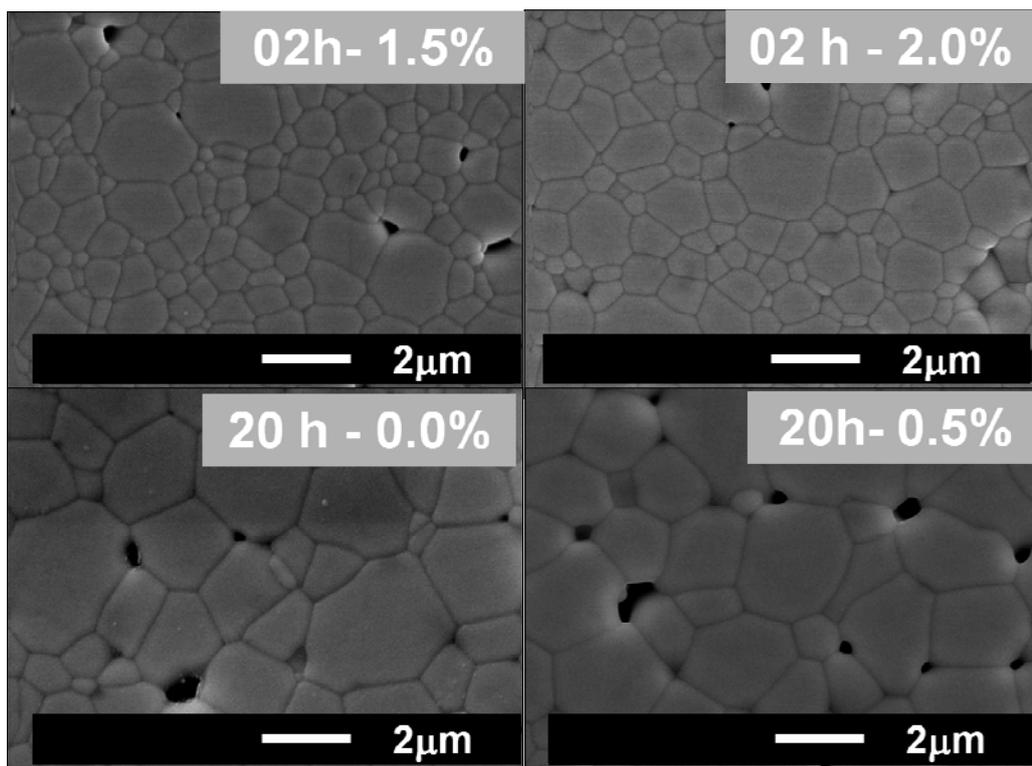


Figura 4.8 Micrografias de corpos cerâmicos com diversos teores de codopante sinterizados em 1450°C por 2 e 20 horas.

4.4 Condutividade Elétrica de Grão e Associação de Defeitos.

4.4..1 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica de grão foi medida a partir dos espectros de impedância nas temperaturas de 150-400°C como descrito na seção de materiais e métodos. As figuras 4.9 a 4.14 mostra alguns dos espectros obtidos nesse trabalho e observa-se que há formação de dois semicírculos, referentes a resistência do interior do grão e do contorno de grão, independente das condições de sinterização e do teor de codopante.

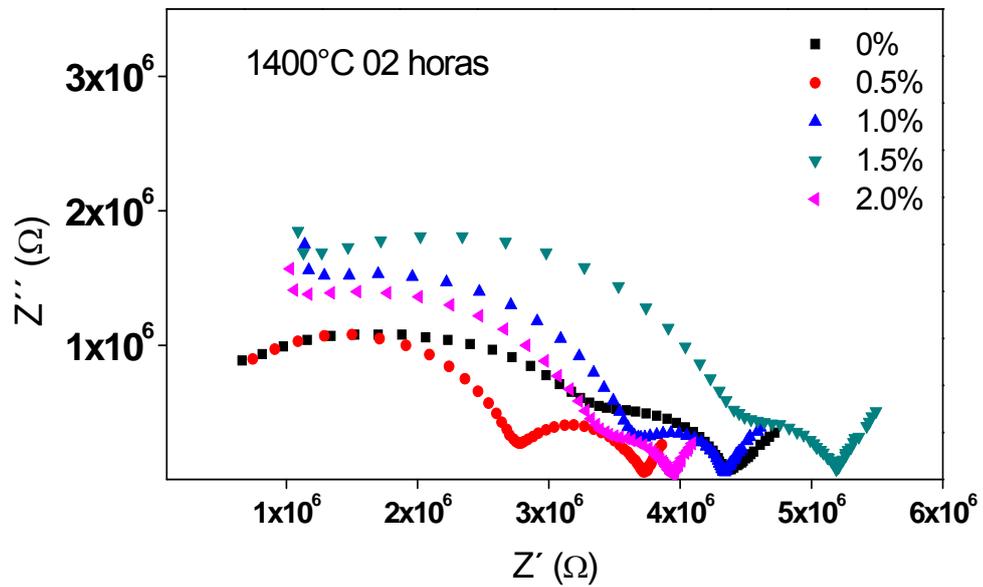


Figura 4.9 Espectros de Impedância obtido a 300° C.

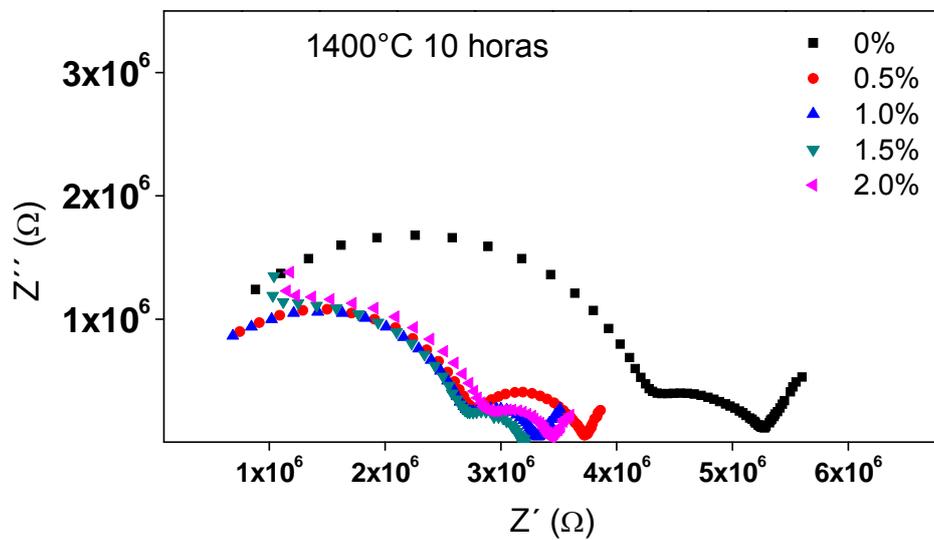


Figura 4.10 Espectros de Impedância obtido a 300° C

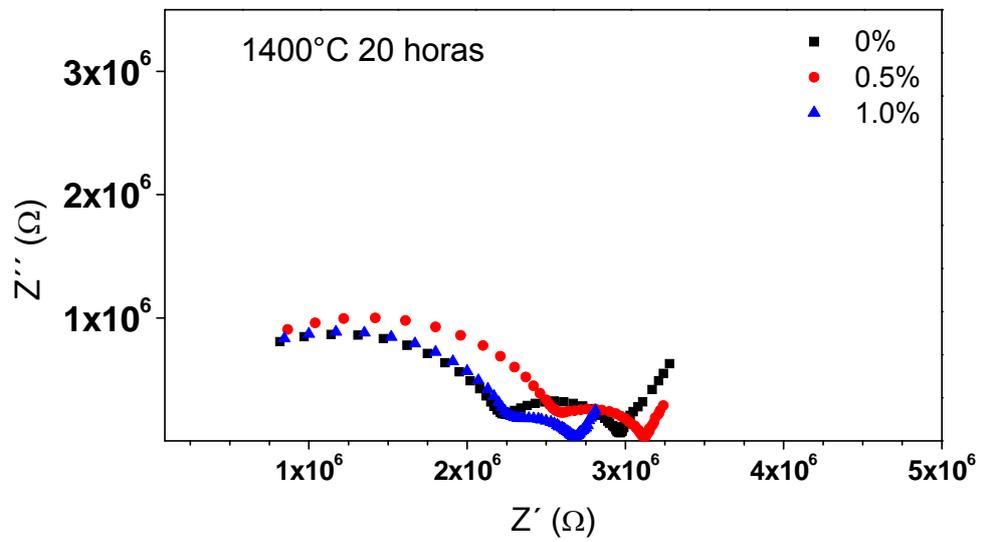


Figura 4.11 Espectros de Impedância obtido a 300° C

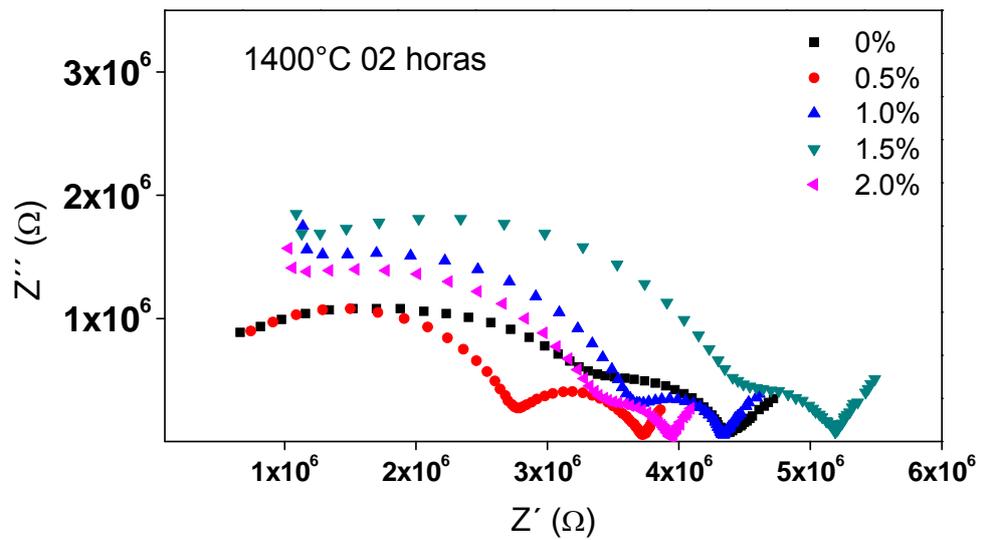


Figura 4.12 Espectros de Impedância obtido a 300° C

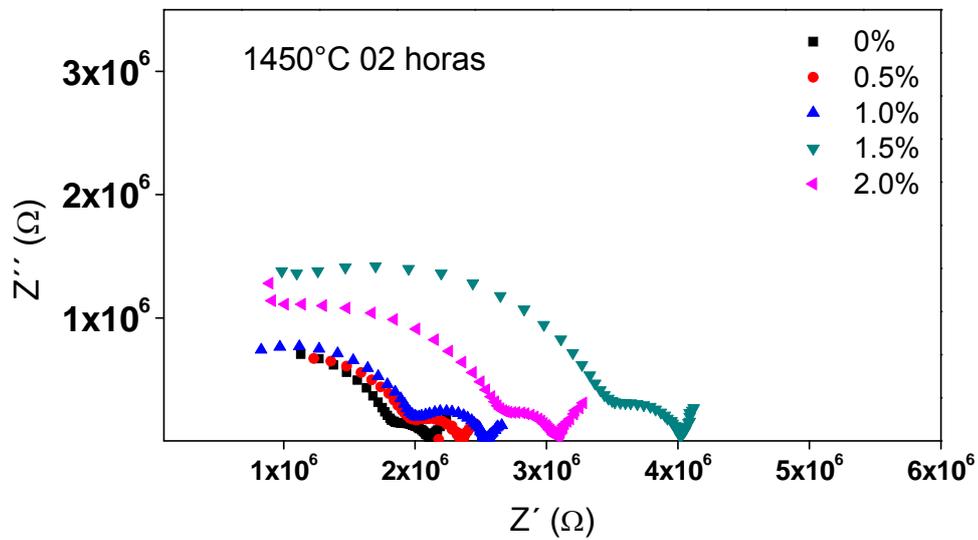


Figura 4.13 Espectros de Impedância obtido a 300° C

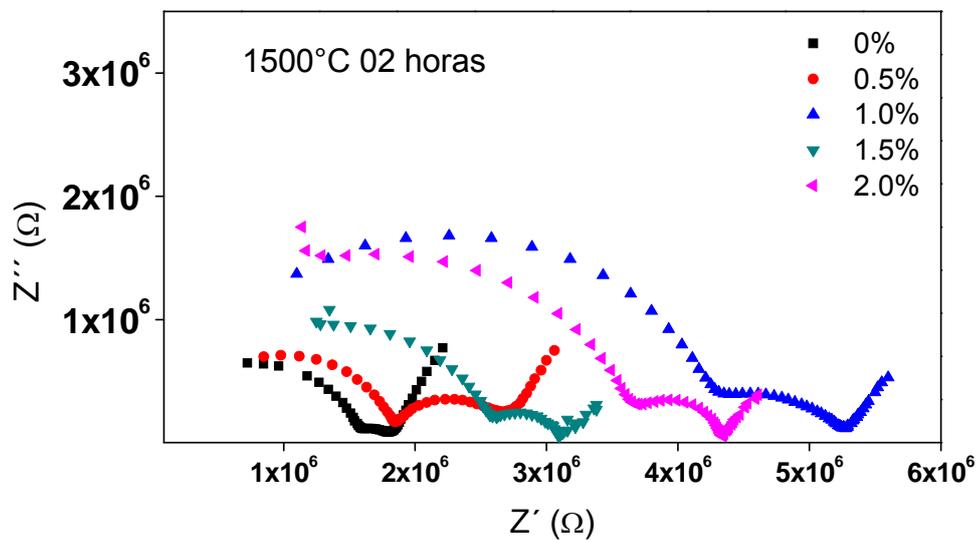


Figura 4.14 Espectros de Impedância obtido a 300° C

Os dois semicírculos dos espectros foram comparados a circuitos RC sendo possível obter valores de resistência e capacitância para o grão e contorno de grão e com esses valores foram calculados os valores de condutividade elétrica. As figuras 4.15 a 4.23 mostram os gráficos de

Arrhenius da condutividade elétrica do grão para as amostras contendo os diversos teores de samário e sinterizadas nas diversas condições.

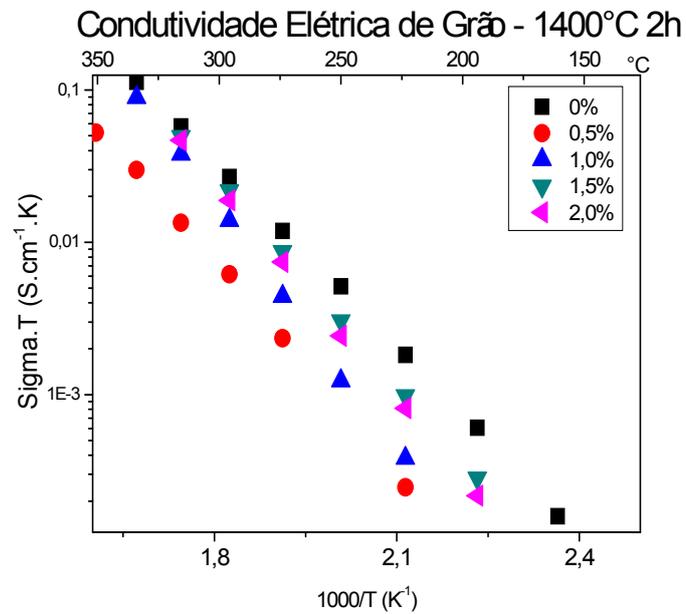


Figura 4.15 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 2 horas.

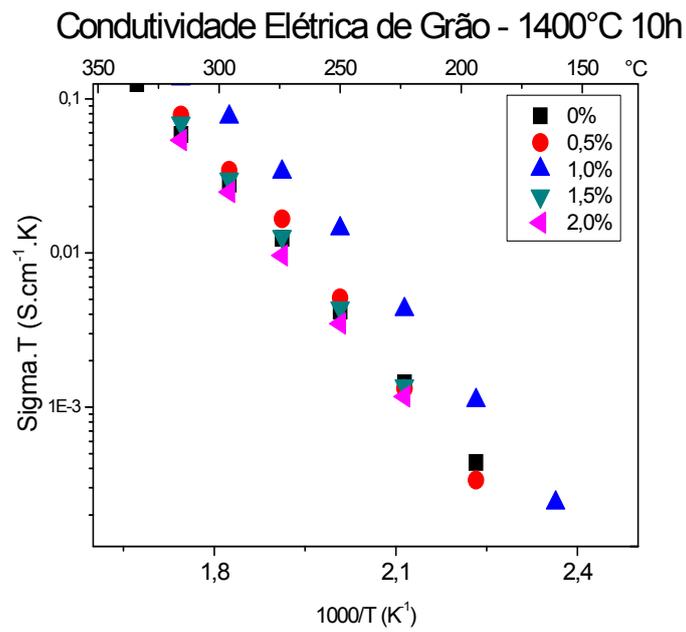


Figura 4.16 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 10 horas.

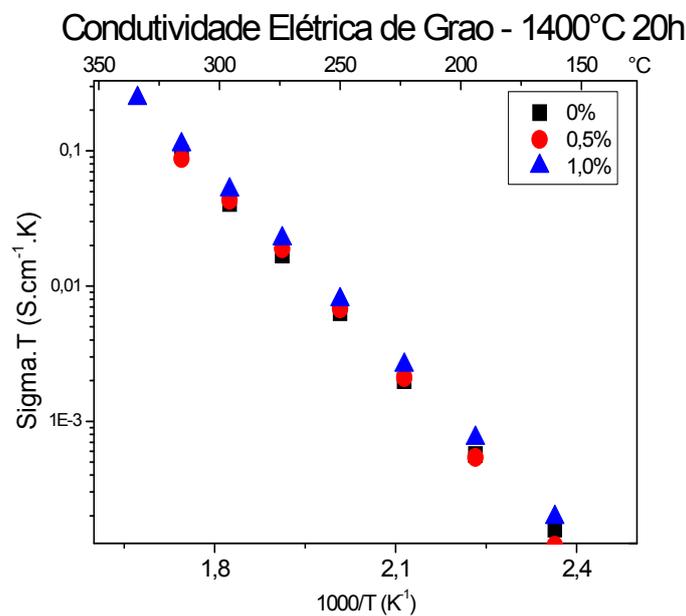


Figura 4.17 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C com o patamar de 20 horas.

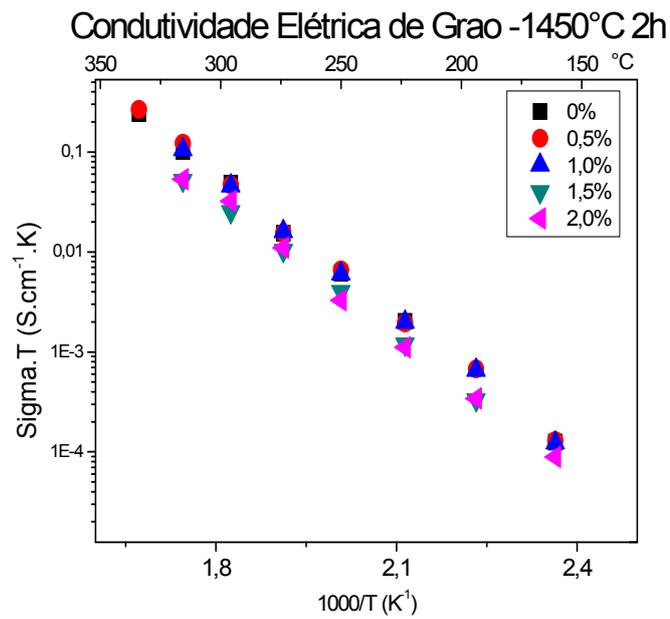


Figura 4.18 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 2 horas.

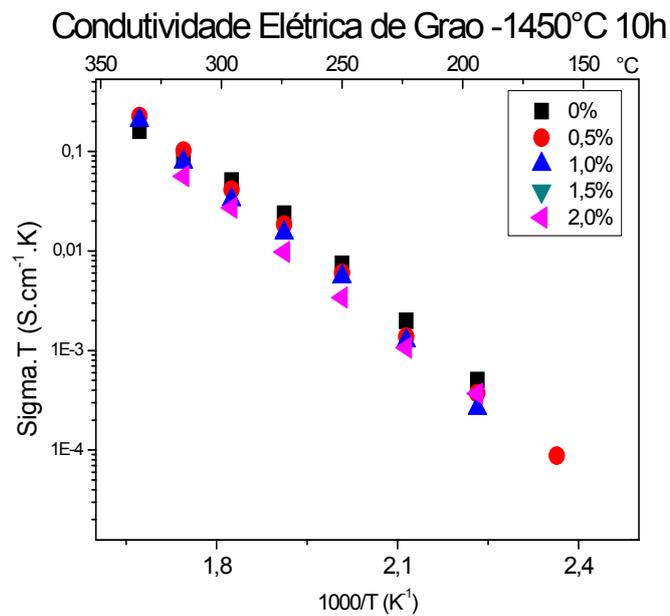


Figura 4.19 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 10 horas.

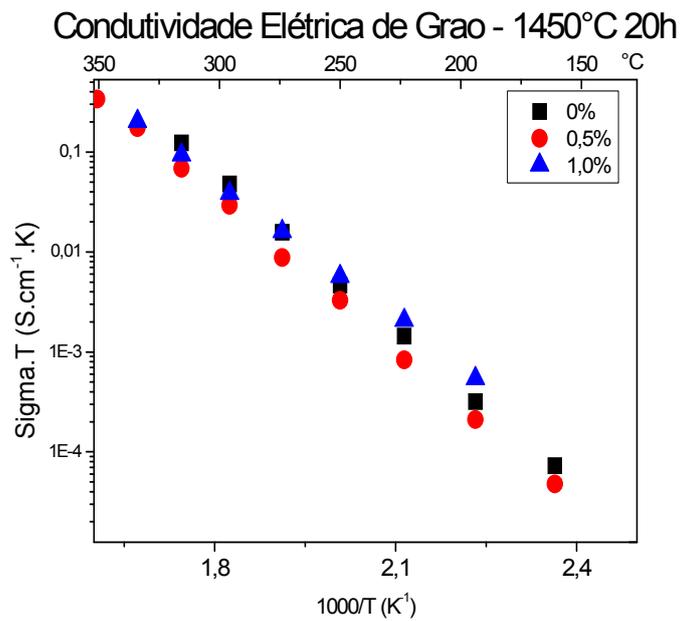


Figura 4.20 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C com o patamar de 20 horas.

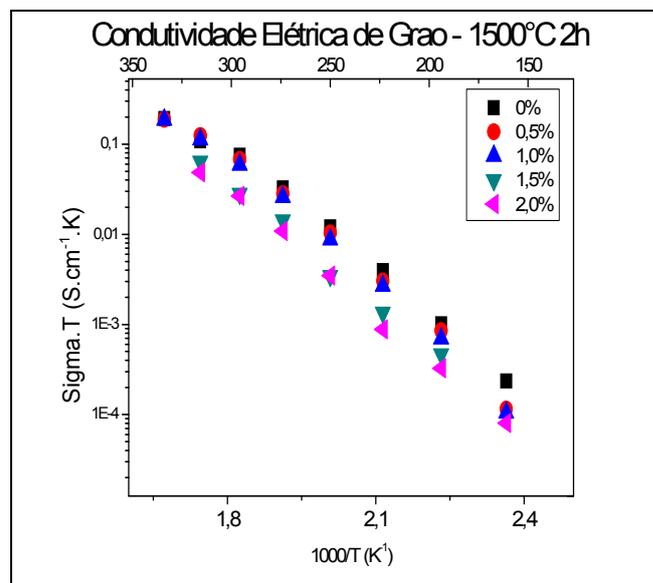


Figura 4.21 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 2 horas.

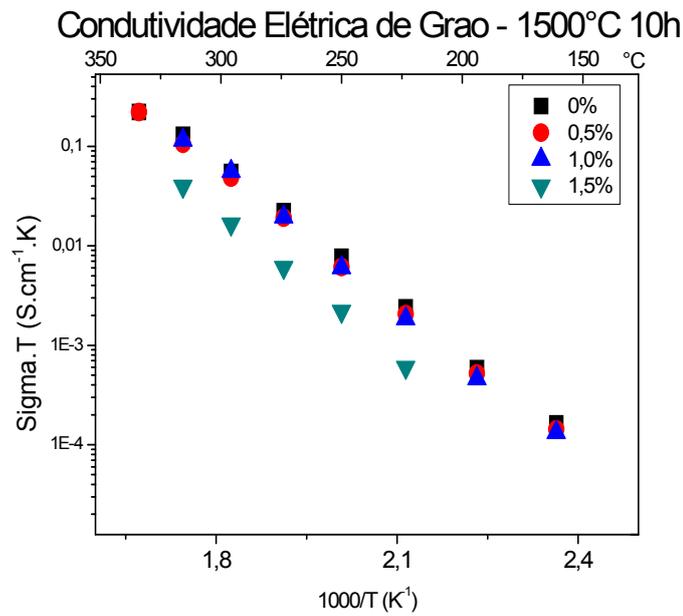


Figura 4.22 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 10 horas.

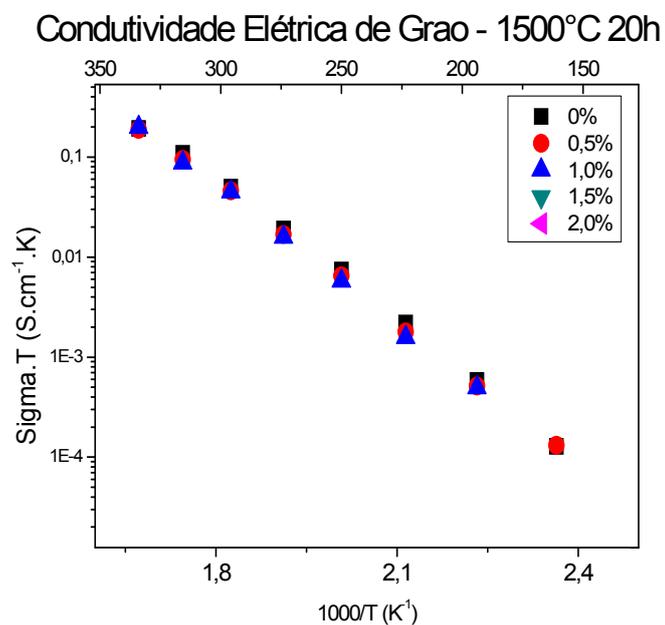


Figura 4.23 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C com o patamar de 20 horas.

A dependência entre a condutividade elétrica de grão e o teor de co-dopante foi distinta nas diversas condições de sinterização. Apenas no patamar de 10 horas e 1400°C houve aumento considerável da condutividade elétrica com adição de samária, em especial no teor de 1,0% em mol de Sm_2O_3 . Nas outras condições de sinterização ocorreu pequena variação nos valores de condutividade elétrica com o aumento da concentração de dopantes. As figuras 4.24 a 4.32 mostram o comportamento da condutividade elétrica a 300°C em função da adição de samária para cada uma das condições de sinterização utilizadas no trabalho. A diferença entre o maior e menor valor de condutividade elétrica é em torno de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, e é possível observar uma mudança sistemática do perfil da dependência da condutividade com o teor do codopante com a tendência de estabilização ao comparar os patamares de 2 e 20 horas. Esse resultado indica que longos patamares são responsáveis por completar as reações durante a sinterização, promovendo a formação de solução sólida.

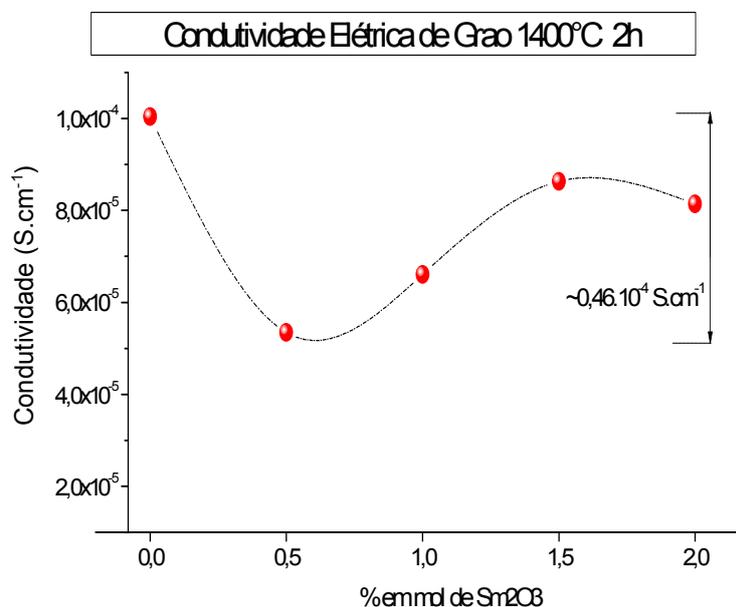


Figura 4.24 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas.

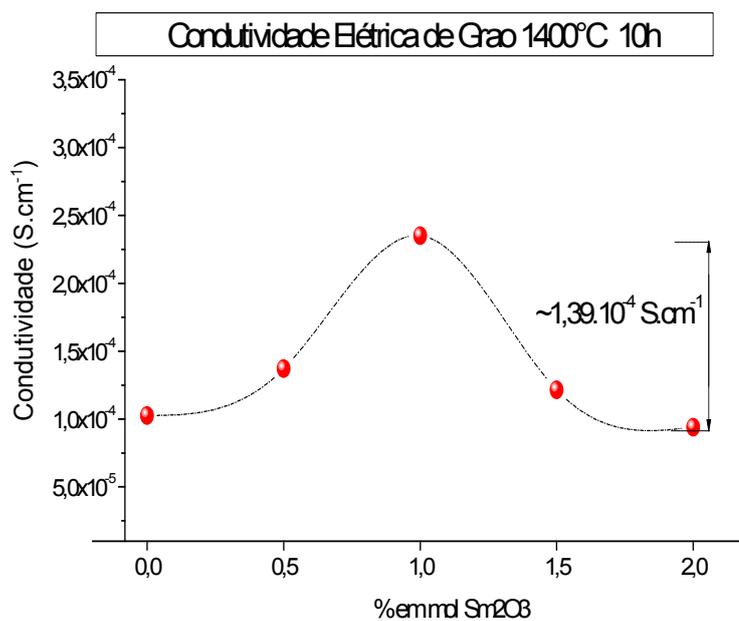


Figura 4;25 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas.

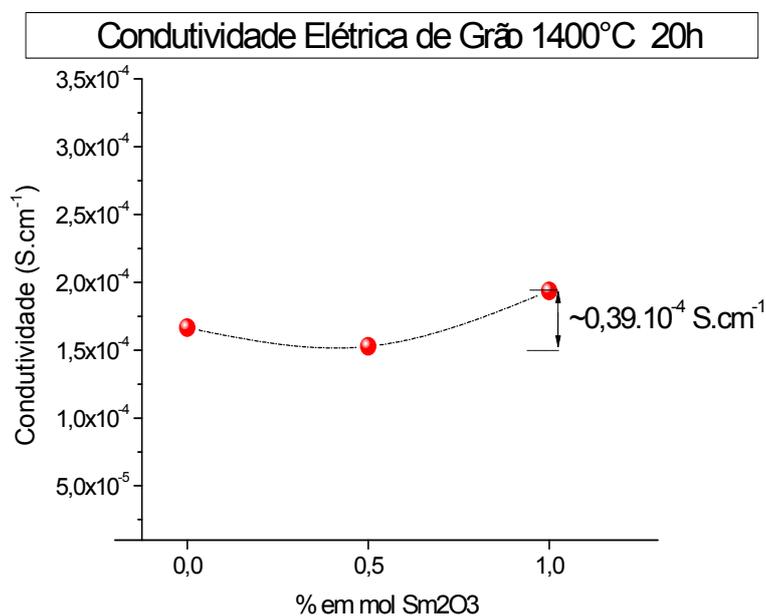


Figura 4.26 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas.

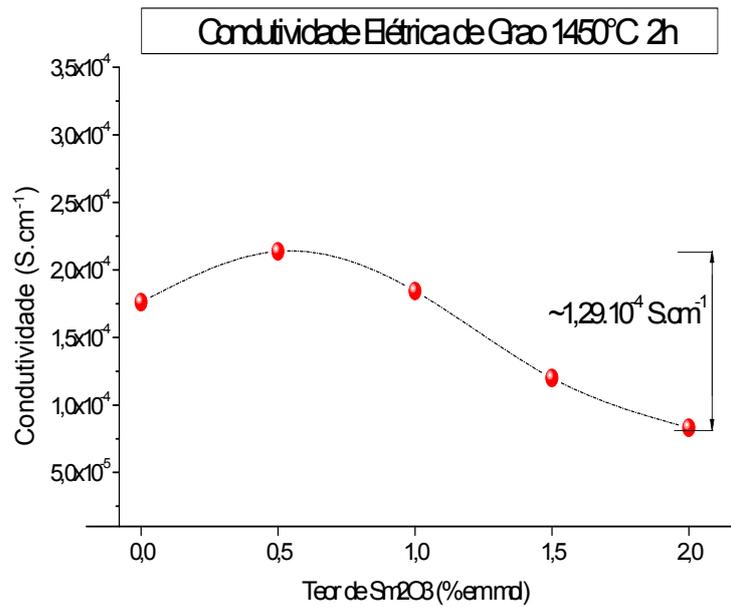


Figura 4.27 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas.

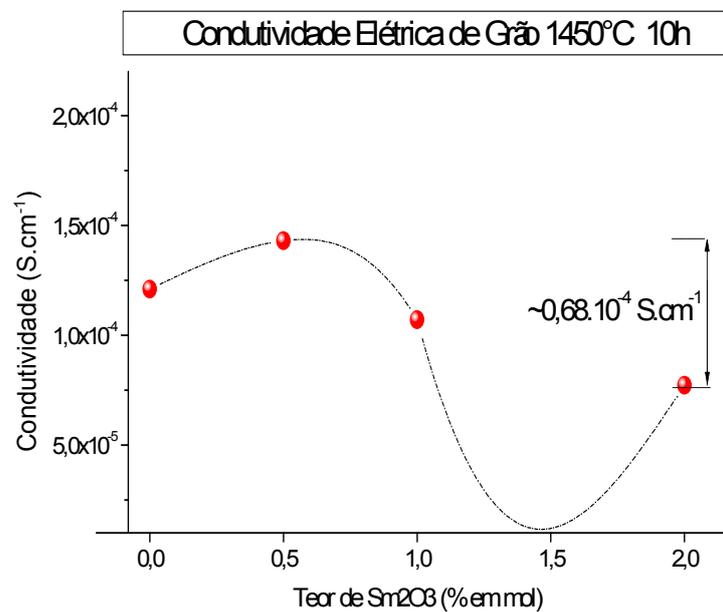


Figura 4.28 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas.

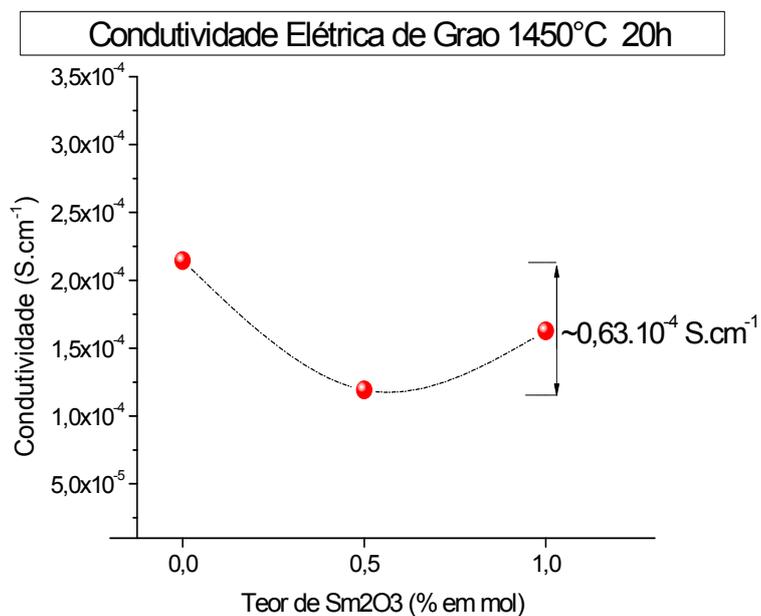


Figura 4.29 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas.

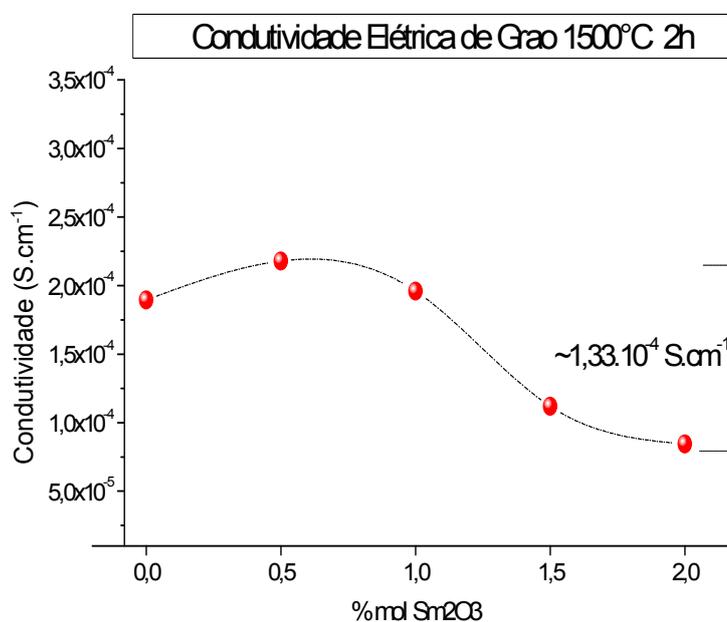


Figura 4.30 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas.

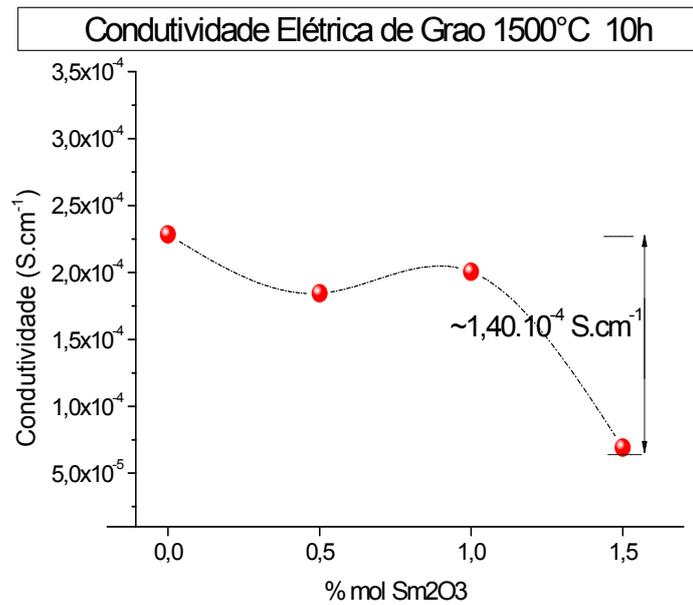


Figura 4.31 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas.

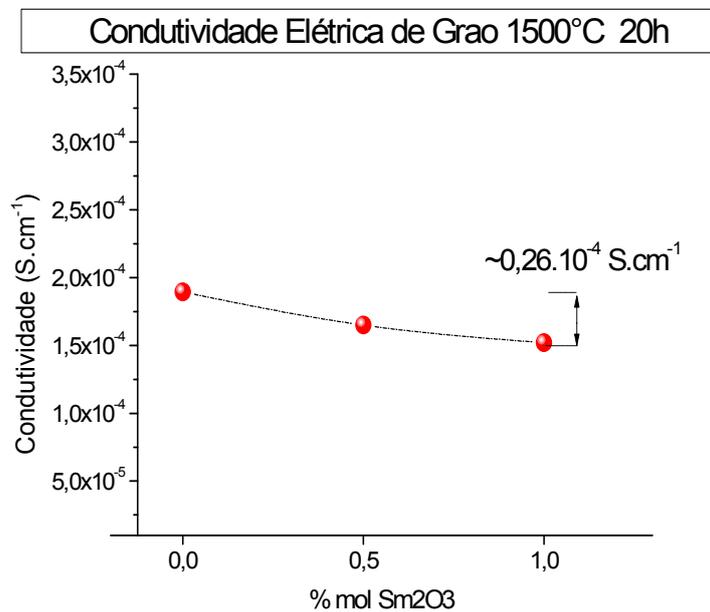


Figura 4.32 Valores de condutividade elétrica de grão a 300°C para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas.

A relação entre condutividade elétrica de grão e o teor de codopante apresentou pontos de máximo ou mínimo. Os pontos de máximo de condutividade devem-se a diminuição na distorção da rede que também é responsável por reduzir a associação de defeitos. Os corpos sinterizados em 1400°C 10h, 1450°C 2h e 10h e 1500°C 2h apresentaram máximos de condutividade com teores de samária entre 0,5 e 1,0% em mol o que indica que nessas sinterizações a formação de solução sólida e redução da distorção na rede foram favorecidas por essas concentrações de dopante. O comportamento das amostras preparadas nessas sinterizações sugere que o aumento da quantidade de codopante, a partir desses teores, é compatível ao observado na literatura para essa faixa de temperaturas em questão, onde o aumento da concentração de dopante, a partir do ponto de máximo, passa a criar vacâncias de oxigênio não livres a condução por estarem associadas a outros defeitos na rede [10,13,16,21] essas não são livres para condução por não estarem dissociadas.

Os valores de condutividade elétrica dos corpos sinterizados em 1400°C 20h, 1450°C 20h e 1500°C 20 h apresentaram pontos de mínimo entre os teores de 0,5 e 1,0 % e é válido observar que os pontos de máximo reportados em outras sinterizações encontraram-se nos mesmos teores. O comportamento observado em tais sinterizações sugere que as amostras com esses teores de codopante não apresentaram formação de solução sólida, refletindo em maior distorção na rede. Com o progressivo aumento da concentração de dopantes, o comportamento esperado é também o alcance de um ponto de máximo, como discutido para as outras sinterizações, acompanhado de estabilização ou diminuição de condutividade a depender da temperatura de medida elétrica. Esses resultados indicam forte dependência entre o teor de samária e as condições de sinterização responsáveis pela formação de solução sólida.

Além disso, a alteração da temperatura de sinterização é responsável por alterar a mobilidade dos íons dopantes durante a etapa de

sinterização de corpos cerâmicos e pode favorecer a associação de defeitos ou a redução do cério [10,16,17]. As figuras 4.33 a 4.38 mostram a variação da condutividade elétrica com os patamares, 4.33 a 4.35, e as temperaturas de sinterização, 4.35 a 4.38. Para a mais baixa temperatura de sinterização, 1400°C, a condutividade elétrica é favorecida pelo aumento de patamar sugerindo que o menor patamar não é capaz de completar todas as reações de sinterização com a consequente não formação de solução sólida como observado na figura 4.33. Para mesmo patamar, o aumento da temperatura para 1450°C é responsável pelo aumento de condutividade e entende-se que houvera formação de solução sólida a partir dessa temperatura visto que não há crescimento considerável de condutividade elétrica entre a temperatura 1450 e 1500°C como apontado na figura 4.36. O comportamento observado para os corpos sinterizados em 1450 e 1500°C em patamares superiores a 2 horas, nas figuras 4.34, 4.35, 4.37 e 4.38, não mostram a mesma variação sistemática em função do patamar e os valores de condutividade se alternam em função do teor de codopante.

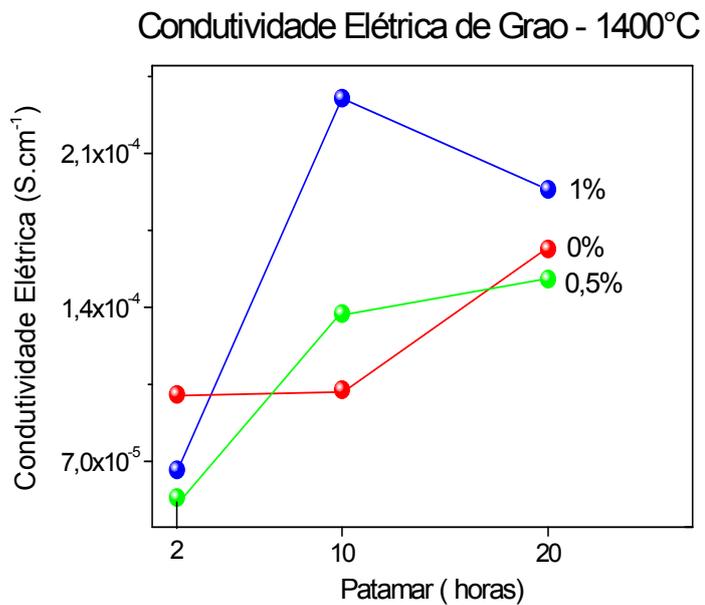


Figura 4.33 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1400°C

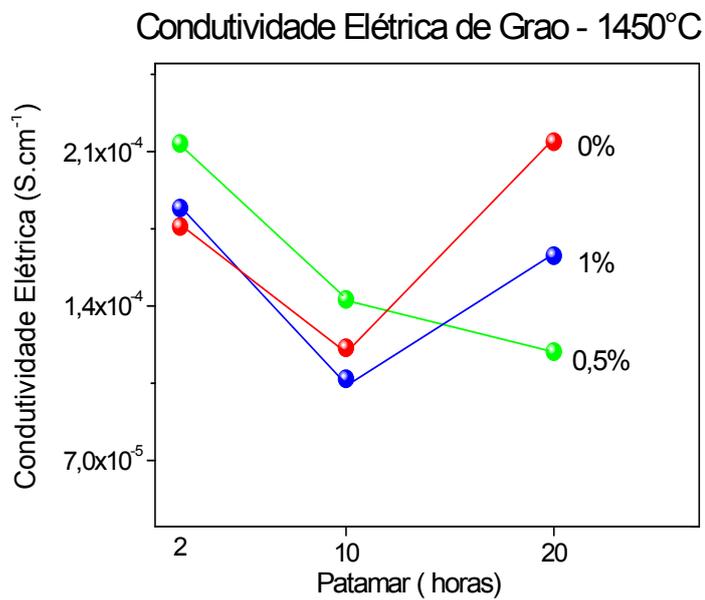


Figura 4.34 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1450°C

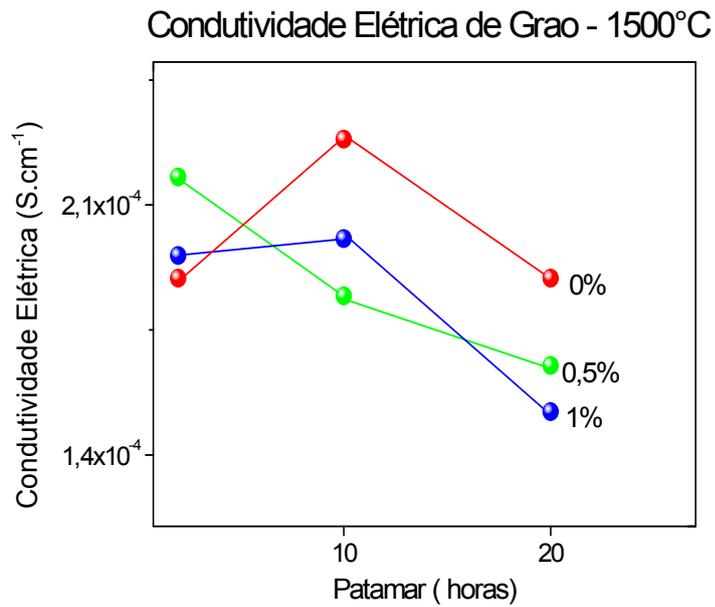


Figura 4.35 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do patamar de sinterização na temperatura de 1500°C

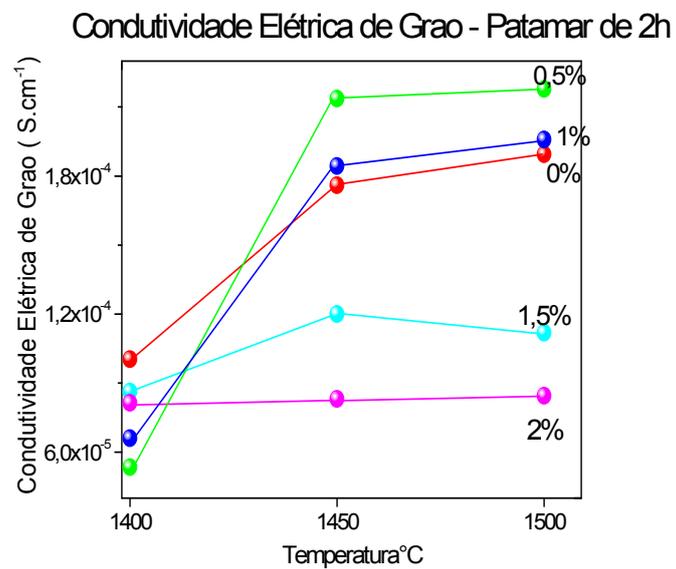


Figura 4.36 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 2 horas.

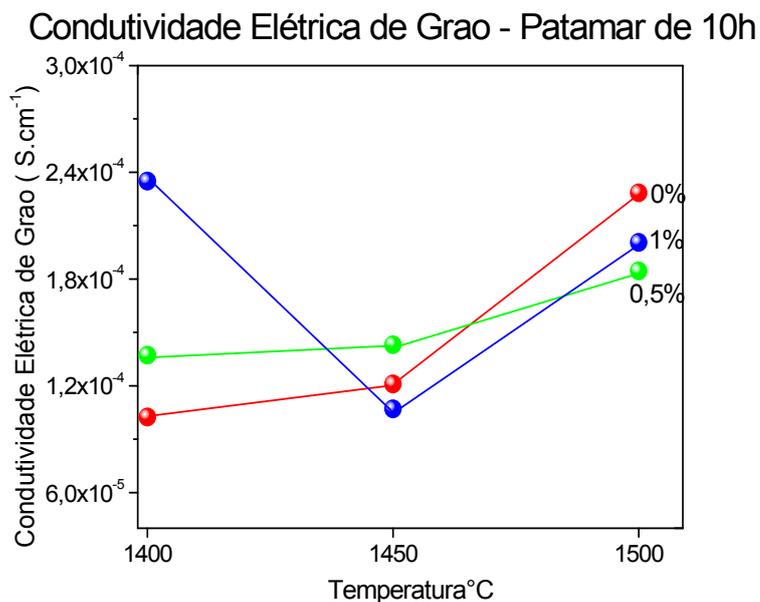


Figura 4.37 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 10 horas.

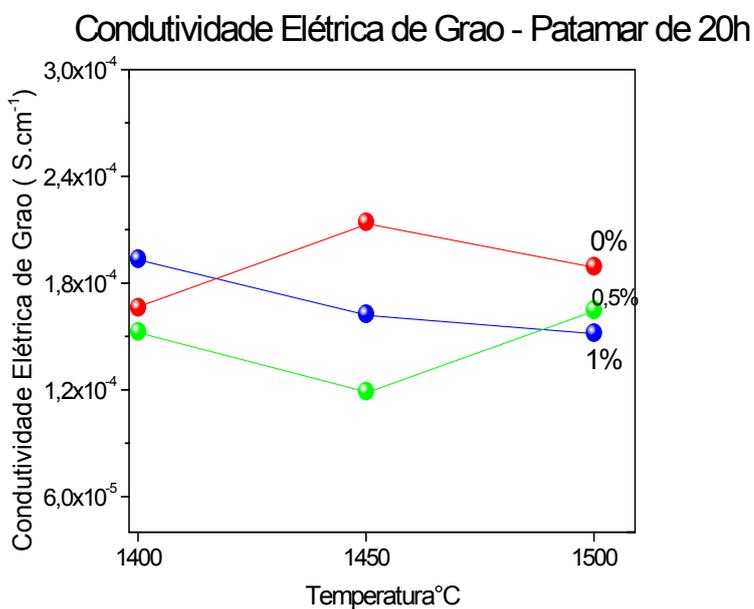


Figura 4.38 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função da temperatura de sinterização para o patamar de 20 horas.

Em um trabalho sobre condições de sinterização e condutividade elétrica de céria dopada com gadolínio, Reis [33] reporta o melhor patamar de

sinterização para condutividade elétrica como 10 horas na temperatura de 1550°C, contudo não é abordada a dependência entre melhor patamar e temperatura de sinterização. Os resultados encontrados nessa dissertação apontam que a determinação do melhor patamar de sinterização depende da temperatura de sinterização e também da concentração de dopantes. As figuras 4.36 e 4.37 apontam que o aumento do teor de codopante minimiza a influência da temperatura de sinterização na condutividade elétrica de grão, o que reforça o efeito positivo promovido pela adição de samária na formação de solução sólida. O maior valor de condutividade elétrica a 300°C foi obtido para a amostra sinterizada em 1400°C por 10 horas com um resultado coerente a literatura em relação ao patamar, mas conflitante com a relação à temperatura de sinterização [33,34].

A figura 4.39 apresenta a relação entre a condutividade elétrica e o tamanho de grão onde se observa uma grande dispersão dos valores sem que seja possível estabelecer uma relação sistemática com a concentração de codopante. O maior valor de condutividade elétrica foi com o tamanho médio de grão de $2,6 \cdot 10^{-6}$ m. Em um trabalho que relaciona condutividade elétrica de grão e tamanho de grão, Christie e Berkel [46] reportaram uma pequena diminuição na condutividade elétrica com o aumento de grão. Desta forma, entende-se que o tamanho de grão tem menor influência no valor de condutividade elétrica de grão do que a concentração de dopante e as condições de sinterização.

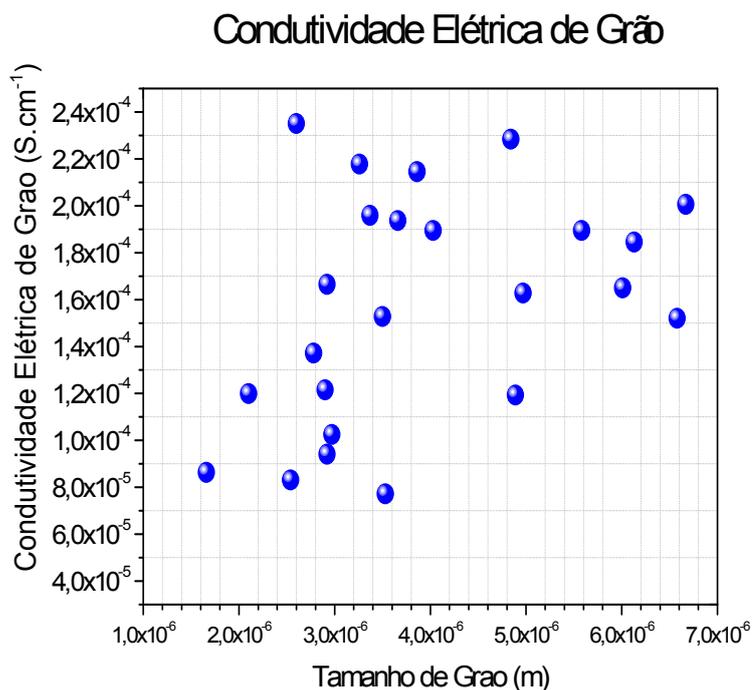


Figura 4.39 Condutividade elétrica de grão a 300°C em função do tamanho médio de grão

O aumento da condutividade elétrica em eletrólitos cerâmicos em relação ao tamanho de grão possui duas vertentes distintas reportadas na literatura: 1) o aumento do tamanho de grão, para a escala de grãos micrométricos com tamanho de grão a partir de 1 micrometro, devido a redução na quantidade de grãos. 2) a diminuição do tamanho de grão, quando tratada a escala de grãos nanométricos, por reduzir a formação de microdomínios que são responsáveis pela diminuição na condutividade elétrica do grão.[46-48]. No presente estudo, o tamanho de grão esteve sempre na escala de grãos micrométricos e os maiores valores de tamanho médio de grão foram encontrados para os corpos sinterizados na temperatura de 1500°C nos patamares de 10 e 20 horas que não são compatíveis com os maiores valores de condutividade elétrica.

4.4..2 Energia de Ativação de Condutividade Elétrica de Grão

A condutividade elétrica depende da energia de ativação que representa a barreira energética a ser vencida para que haja a condução. Para um mesmo material a energia de ativação pode apresentar diminuição em seu valor com o aumento da temperatura que é reportada na literatura como consequência da dissociação de defeitos no caso da céria dopada [10,16,37]. A associação entre defeitos é essencialmente favorecida pelo aumento da distorção na rede e aumento na concentração de dopantes como descrito na seção anterior. No presente trabalho a curva de Arrhenius de algumas amostras mostrou mudança de inclinação o que aponta diminuição na energia de ativação como consequência da dissociação de defeitos. A diferença entre os valores de energia de ativação corresponde à energia de associação dos defeitos.

A temperatura em que ocorre a mudança de inclinação é variável e depende do tipo de associação que pode ser dupla, tripla ou ainda uma formação de aglomerados de vacâncias de oxigênio em longo alcance, contudo muitas vezes não é possível determinar tal temperatura diretamente pois a mudança de inclinação é um processo gradual. Os resultados dessa dissertação mostram esse efeito para todos os teores de samário de modo que o teor de codopante não é o único responsável por esse fenômeno e as condições de sinterização também podem ser responsáveis nesse efeito, assim como a temperatura de sinterização.

Uma maneira de promover o entendimento sobre os mecanismos de associação de defeitos é a comparação entre os valores de energia de ativação obtidos para baixas e altas temperaturas, tomando como referência o ponto em que ocorre a dissociação, $\sim 300^{\circ}\text{C}$. Caso a energia de ativação em altas temperaturas seja próxima às energias de ativação reportadas na literatura para eletrólitos a base de céria dopada com gadolínio, entende-se que houve a dissociação de um novo defeito criado com a adição de samário ou devido às condições de sinterização. Contudo se a energia de ativação em altas temperaturas apresentar valor menor que os valores da literatura, entende-se que houve uma diminuição na dissociação do defeito. Os valores de energia de ativação

obtidos para as amostras preparadas nesse trabalho são mostrados na tabela 1 no Apêndice C.

4.4..3 Energias de Ativação em Baixas Temperaturas

Os valores de energia de ativação listados na Tabela A.3, no Apêndice A, são também apresentados nos gráfico em diferentes perspectivas , nas figuras 4.40 e 4.41, e observa-se que o menor valor de energia de ativação ocorre para a amostra sinterizada em 1400°C por 2 horas com 0% de Sm, enquanto o maior valor de energia de ativação ocorre para a mesma sinterização mas com o teor de 1% em mol de Sm. Em relação às diversas condições de sinterização observa-se ainda que os corpos sinterizados a 1450°C apresentam maiores valores de energia de ativação quando comparada aos corpos sinterizados em 1400°C e 1500°C; contudo a medida que a concentração total de dopantes é aumentada as condições de sinterização que geram amostras com maior valor de condutividade elétrica de grão também se alteram.

Energia de Ativação de Grão – Baixas Temperaturas

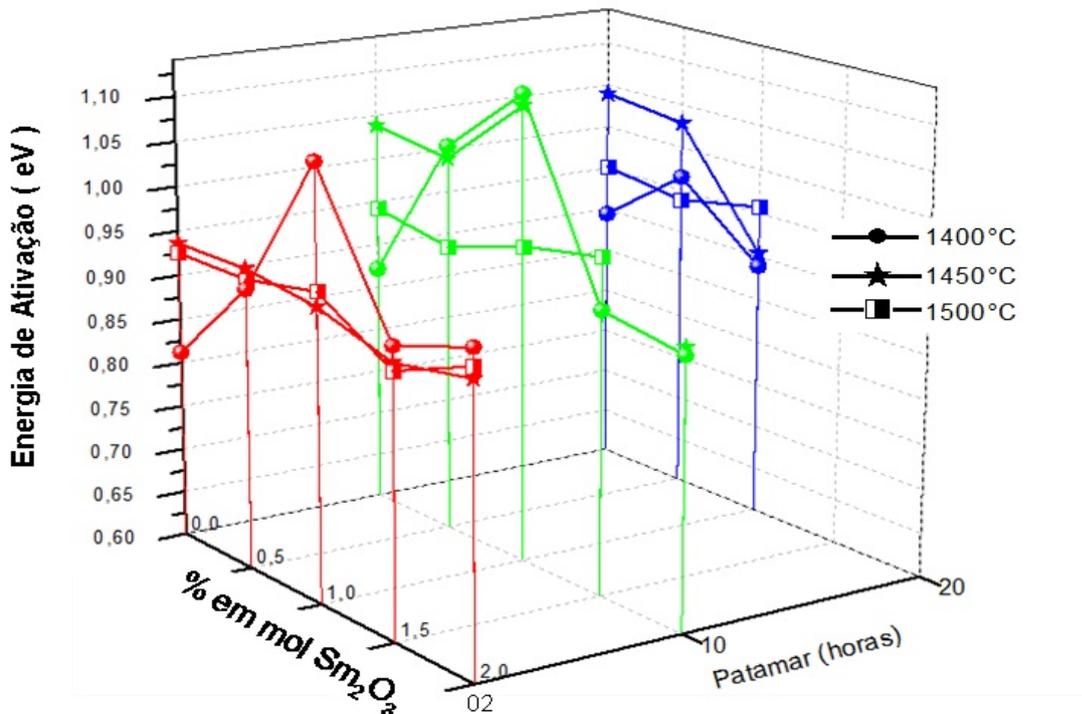


Figura 4.40 Energia de Ativação de condutividade elétrica de grão para medidas em baixa temperatura, 150-300°C.

Energia de Ativação de Grão

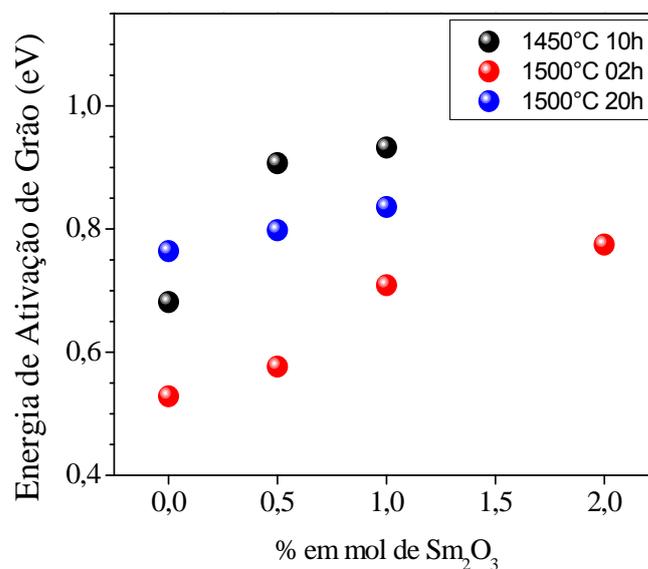


Figura 4.41 Energia de Ativação de condutividade elétrica de grão em função do teor de dopante para medidas em baixa temperatura, 150-300°C, para algumas condições de sinterização.

A relação entre energia de ativação e teor de codopante mostrou-se dependente das condições de sinterização assim como observado para a condutividade elétrica de grão e entende-se que essa dependência é devido ao grau de formação de solução sólida com os dopantes. A maneira com a qual a rede cristalina é deformada é fundamental para a energia de ativação, pois essa deformação é uma das forças motrizes para a associação de defeitos. Os corpos sinterizados a 1400°C tiveram seus valores de energia de ativação dependentes do patamar de sinterização sem uma variação sistemática e o mesmo comportamento foi observado nos corpos sinterizados a 1450°C; já os corpos sinterizados a 1500°C apresentaram pouca variação nos valores de energia de ativação com a variação do patamar de sinterização. As variações de energia de ativação devido às alterações no patamar e na temperatura de sinterização são mostradas nos gráficos das figuras 4.42 a 4.47. Do mesmo modo como ocorrera para a alteração no patamar de sinterização, a variação dos valores de energia de ativação em função do aumento da temperatura de sinterização não apresentou comportamento regular.

A relação entre temperatura de sinterização e a energia de ativação é mostrada na figura 4.16. Embora seja observada a variação nos valores de energia de ativação com alteração do patamar não há um comportamento sistemático em função do patamar de sinterização. Para a sinterização em todos os patamares a 1400°C os corpos sinterizados mostraram um máximo no valor de energia de ativação atingido com 0,5 e 1,0% em mol de samária como mostra a figura 4.42. Esse comportamento é similar ao observado na distorção sofrida na rede quando o parâmetro de rede é analisado. Grandes valores de distorção na rede favorecem a formação de associações duplas, triplas entre vacância e íons de dopantes e até mesmo de clusters de defeitos o que gera aumento na energia de ativação como é observado na figura 4.42 [20, 26]. Para a temperatura de 1500°C por sua vez o valor da energia

de ativação não sofre grandes alterações como ocorrido para a temperatura de 1400°C, contudo o aumento da concentração de codopante promove uma diminuição na energia de ativação como observado na figura 4.46.

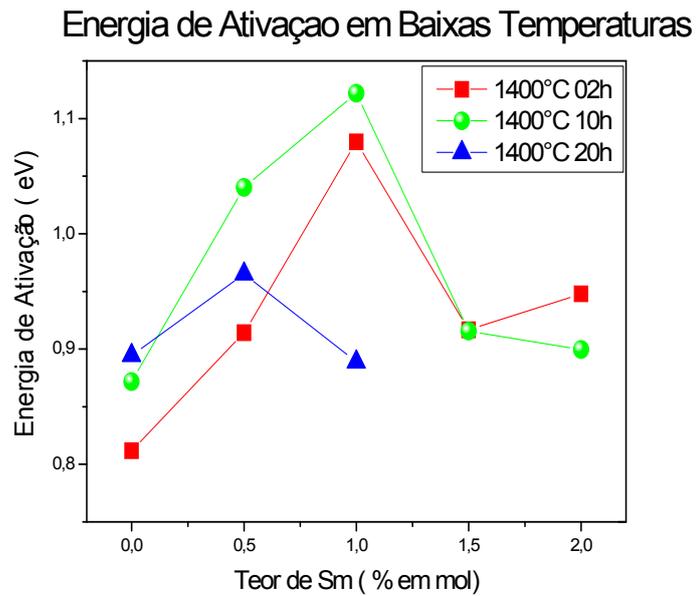


Figura 4.42 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1400°C

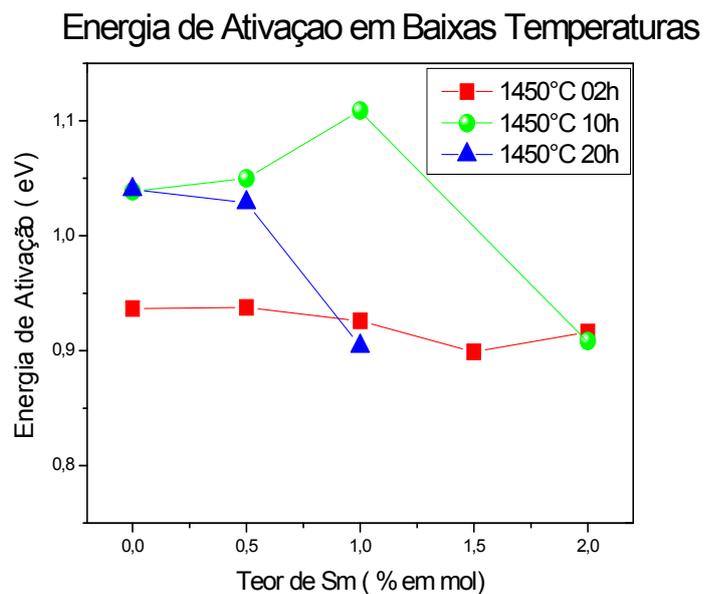


Figura 4.43 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1450°C

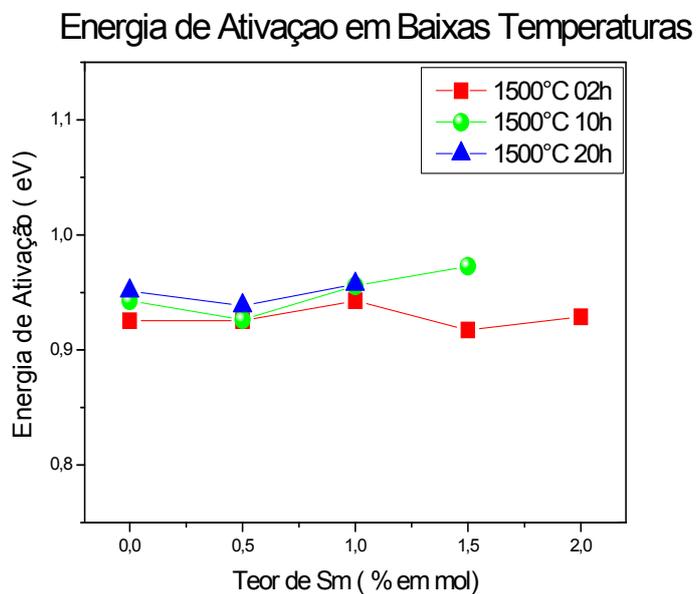


Figura 4.44 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e do patamar de sinterização para a temperatura de 1500°C

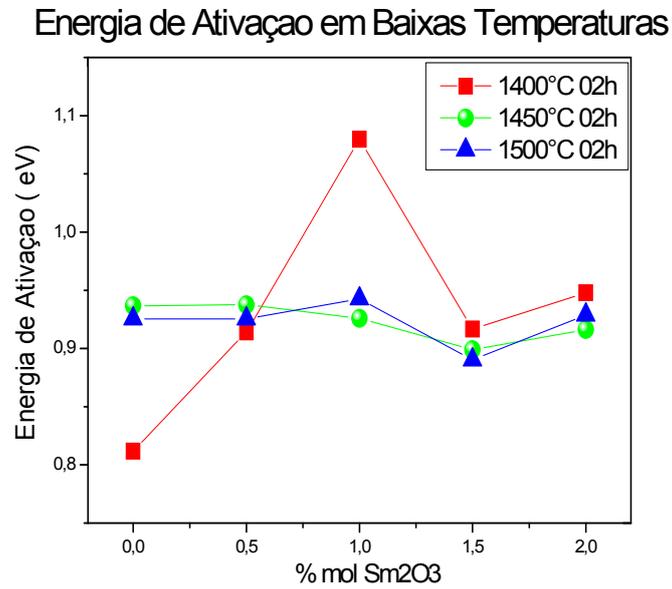


Figura 4.45 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 2 horas.

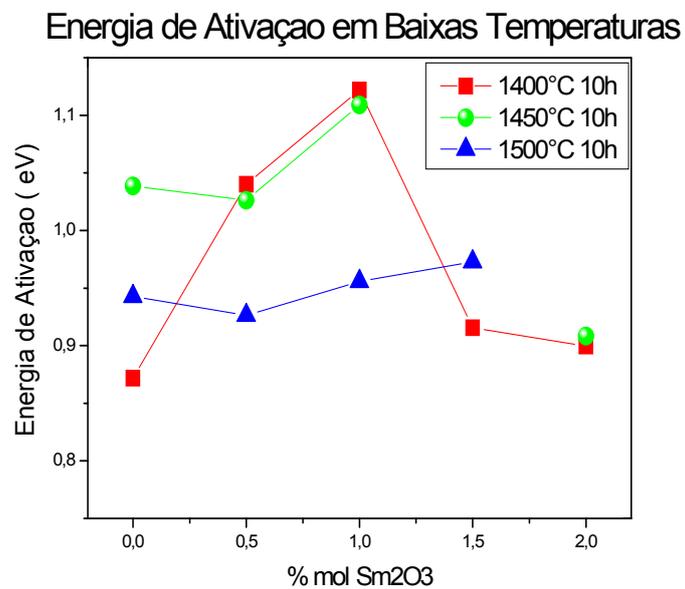


Figura 4.46 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 10 horas.

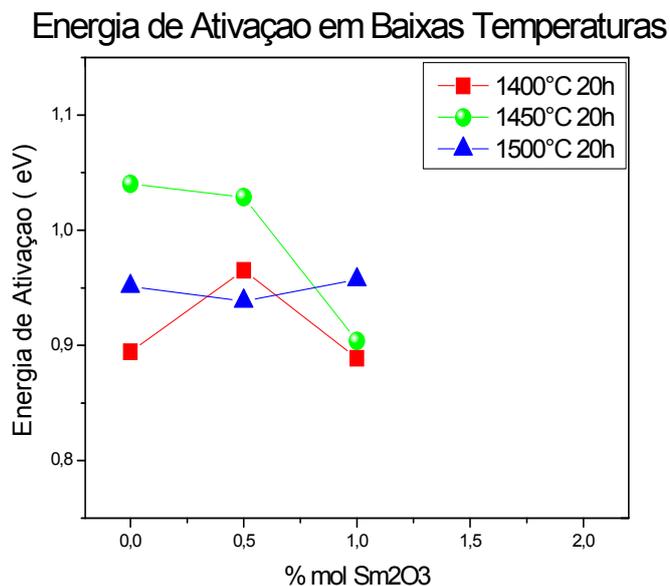


Figura 4.47 Energia de Ativação em baixas temperaturas em função do teor de codopante e da temperatura de sinterização para o patamar de 20 horas.

Embora as condições de sinterização sejam fundamentais na formação de solução sólida com os dopantes e na maneira com a qual a rede cristalina acomoda os defeitos criados, os valores de energia de ativação em baixas temperaturas apresentaram comportamento sistemático em relação ao teor de codopante. Todas as amostras sinterizadas a 1400°C, independente do patamar, apresentaram um máximo nos valores de energia de ativação no teor de 0,5% ou de 1,0% em mol de samária, e o mesmo comportamento foi observado para a amostra sinterizada a 1450°C por 2 horas. Esses aumentos são decorrentes da associação de defeitos e apresentam um comportamento paralelo ao apresentado nos valores de parâmetro de rede, onde a máxima distorção da rede ocorre para esses mesmos teores de codopante. O aumento da distorção na rede favorece a associação de defeitos devido ao aumento de energia potencial elástica. Para as amostras sinterizadas em outras condições houve pequena variação nos valores de energia de ativação. Os

diferentes comportamentos da energia de ativação observados nas sinterizações sugerem mecanismos distintos de interação entre os defeitos. No caso da menor temperatura os valores de energia de ativação apresentam variação com até $\sim 0,3$ eV entre as diversas concentrações de dopantes e esse valor é superior ao reportado na literatura para associação entre vacâncias e íons dopantes que é igual a $0,13$ eV [10].

4.4.4 Energia de Ativação em Altas Temperaturas e Associação de Defeitos

Os valores de energia de ativação, em altas temperaturas, para as amostras que exibiram mudança de inclinação no gráfico de Arrhenius são listados na tabela 1 no Apêndice C, e mostrados no gráfico da figura 4.48. A partir da diferença entre os valores de energia de ativação, em altas e baixas temperaturas, os valores da energia de dissociação do defeito foram calculados e também são apontados na figura 4.49. Observa-se uma diminuição dessa energia de dissociação com o aumento da concentração de codopante.

Energia de Ativação de Grão – Altas Temperaturas

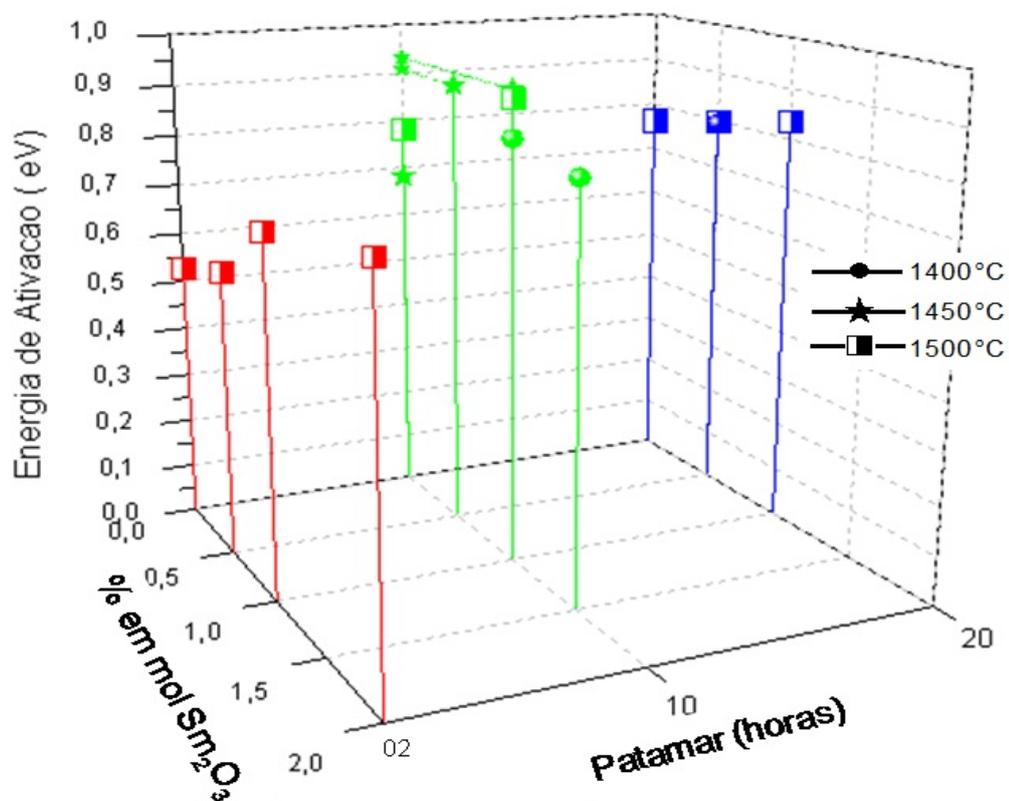


Figura 4.48 Valores de energia de ativação em função do teor de Sm₂O₃ e patamar de sinterização para medidas elétricas em temperaturas maiores que 300°C.

Energia de Associação de Defeitos no Grão

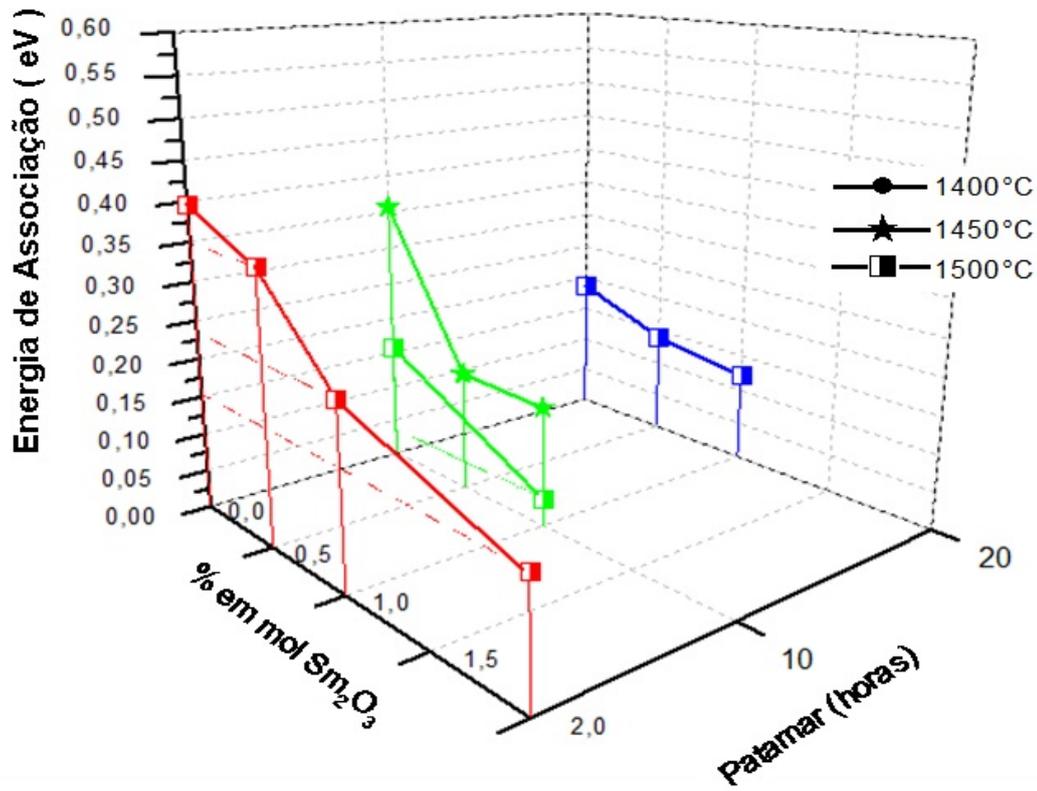


Figura 4.49 Valores da energia de dissociação de defeitos a 300°C em função do teor de codopante e das condições de sinterização

Os resultados encontrados no presente trabalho apontam que a codopagem tem efeito positivo na diminuição da energia de dissociação dos defeitos. Nas amostras sinterizadas a 1500°C por 2 horas os valores de energia de ativação nas temperaturas superiores a 300°C são próximos aos valores reportados na literatura para temperaturas acima de 400°C. Os valores encontrados para associação de defeitos nessa sinterização variam de 0,4 eV até 0,15 eV. O menor valor é compatível com os dados reportados na literatura para associação de defeitos em temperaturas entre 400~500°C. No caso do teor de 0% de codopante, onde encontra-se um alto valor de energia de dissociação, entende-se que há a formação de associações de longo alcance entre os defeitos, elevando assim a energia de dissociação. Em todas as outras condições de

sinterização reportadas na figura 4.48, embora haja diminuição na energia de ativação, o valor em altas temperaturas ainda é superior aos valores de entalpia de mobilidade reportados na literatura como 0,5 eV ou 0,61 eV [13].

4.4..5 Considerações sobre Condutividade Elétrica no Grão.

O comportamento da energia de ativação perante as variáveis de composição e processamento tem reflexo direto na condutividade elétrica. A diminuição nos valores de energia de ativação é um desafio no desenvolvimento de eletrólitos sólidos embora em altas temperaturas, acima de 700°C, os valores reportados sejam menores visto que não há associação de defeitos [10, 13, 16]. Como os eletrólitos de céria são projetados para operar em temperaturas intermediárias, uma das maneiras de aumentar a condutividade elétrica é a obtenção de baixos valores de energia de ativação, próximos ou iguais à entalpia de mobilidade, na faixa de temperaturas referente ao funcionamento da CCEOS, 500~650°C.

A associação de defeitos ocorre por mecanismos complexos e diversos trabalhos com simulações computacionais investigam tal fenômeno [20, 22, 26, 47]. As vacâncias e os íons dopantes se associam em busca de uma situação energética mais estável e esse mínimo de energia potencial pode ter caráter eletrostático ou elástico. No caso da atração eletrostática entre íons e vacâncias isso ocorre em função da diferença de carga entre eles. Esse tipo de associação possui menor energia e pode ser interpretada como um comportamento intrínseco, em baixas temperaturas, a criação de vacâncias por meio de dopagem.

A associação com caráter elástico ocorre em função do aumento de energia potencial elástica devido a distorção da rede cristalina com a adição de dopantes. Os defeitos podem se associar, em função dessa energia elástica, em aglomerados de longo alcance que são responsáveis por reduzir drasticamente a condutividade elétrica de grão

e os valores de energia de associação nesse caso são superiores aos valores encontrados na associação com caráter eletrostático.

A literatura apresenta-se confusa e conflitante quanto ao efeito do codopante na condutividade elétrica de grão. O primeiro ponto obscuro é a escolha da condição de sinterização. Os resultados encontrados nesse presente trabalho apresentam forte dependência entre o efeito da codopagem e da condição de sinterização em função da formação de solução sólida. Os trabalhos encontrados na literatura, onde a codopagem favorece a condutividade elétrica, não reportam qualquer influência do patamar e temperatura de sinterização. Em alguns trabalhos, esse ponto fora investigado contudo a temperatura de sinterização e o patamar foram analisados de maneira independente, o que torna esses resultados incompletos.

4.5 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão

O contorno de grão tem papel fundamental no desenvolvimento e melhoria de eletrólitos sólidos, pois ele possui resistividade elétrica superior ao interior do grão sendo portanto a região da microestrutura que limita a condutividade elétrica. O entendimento sobre o comportamento de contorno de grão é um desafio no desenvolvimento de eletrólitos sólidos. No presente trabalho os valores de condutividade elétrica de contorno de grão foram obtidos por espectroscopia de impedância conforme descrito na seção anterior e os gráficos de Arrhenius obtidos para cada uma das composições e condições de sinterização são mostrados na figura 4.50 a 4.58.

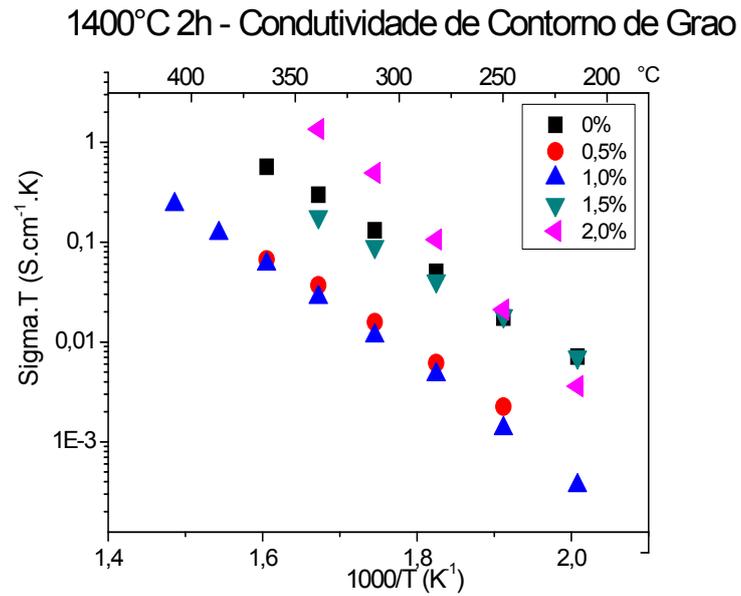


Figura 4.50 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas.

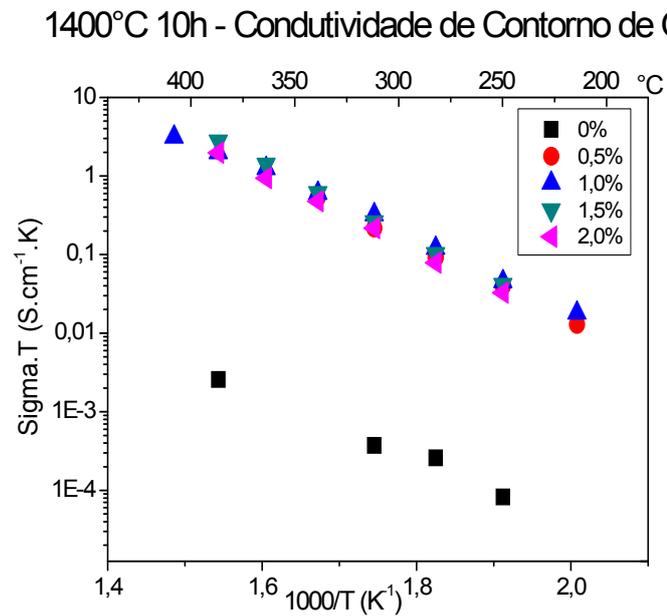


Figura 4.51 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas.

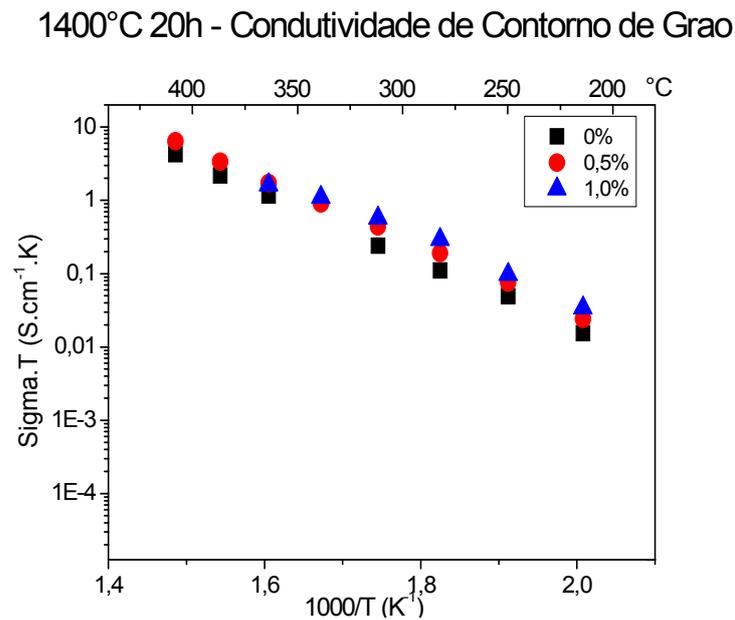


Figura 4.52 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas.

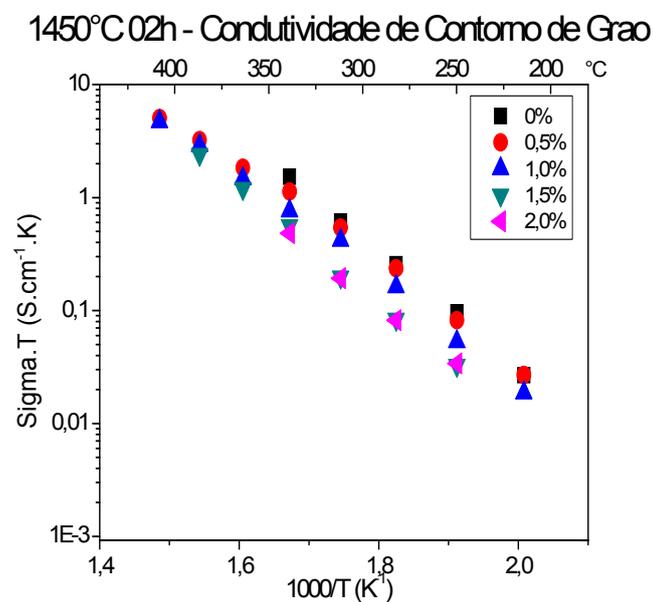


Figura 4.53 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas.

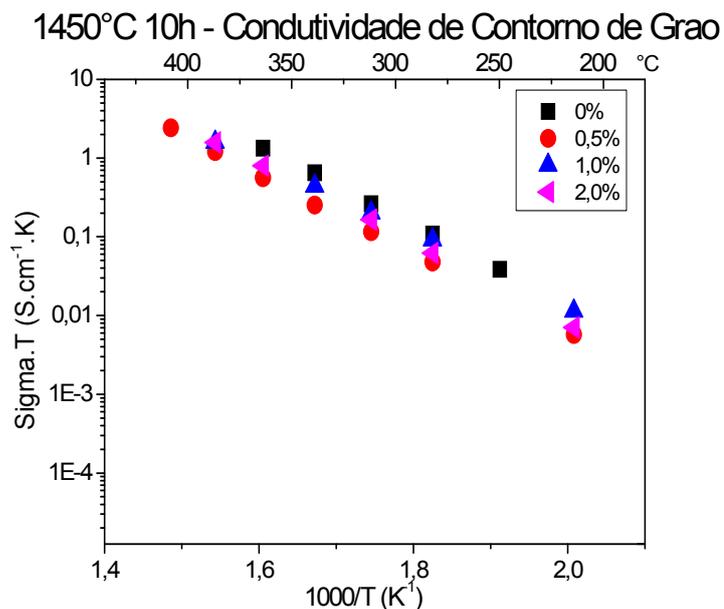


Figura 4.54 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas.

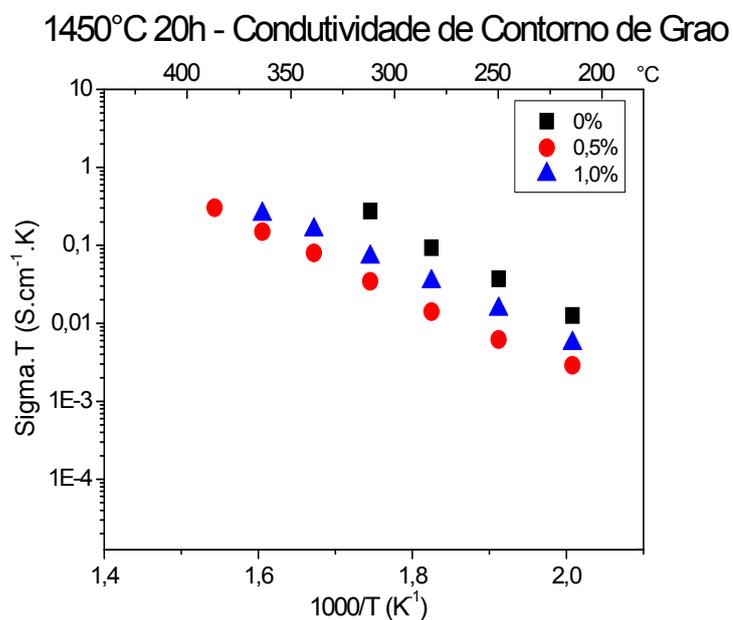


Figura 4.55 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas.

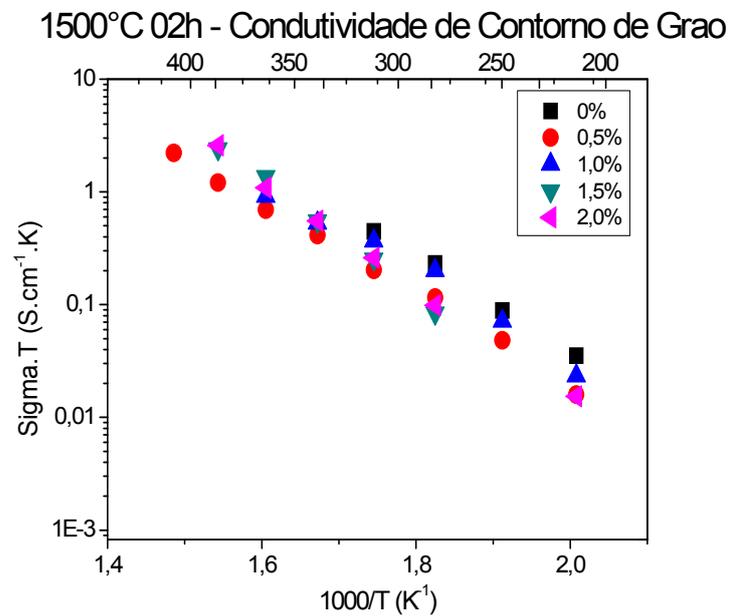


Figura 4.56 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas.

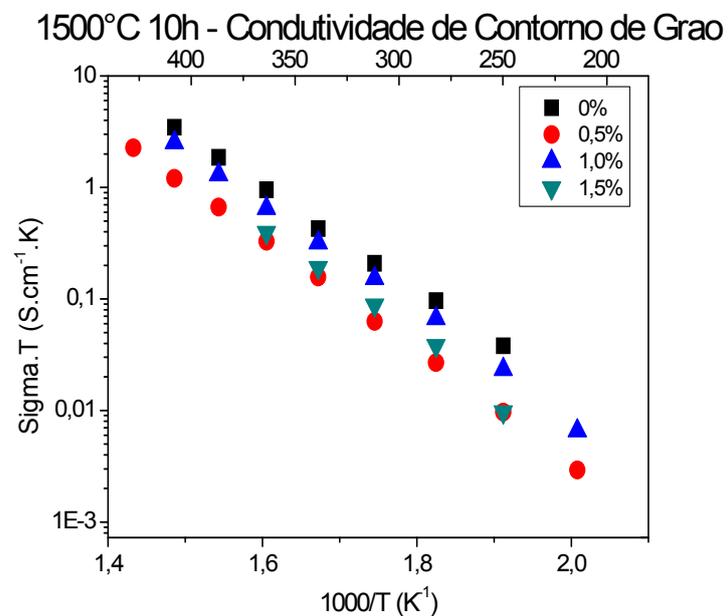


Figura 4.57 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas.

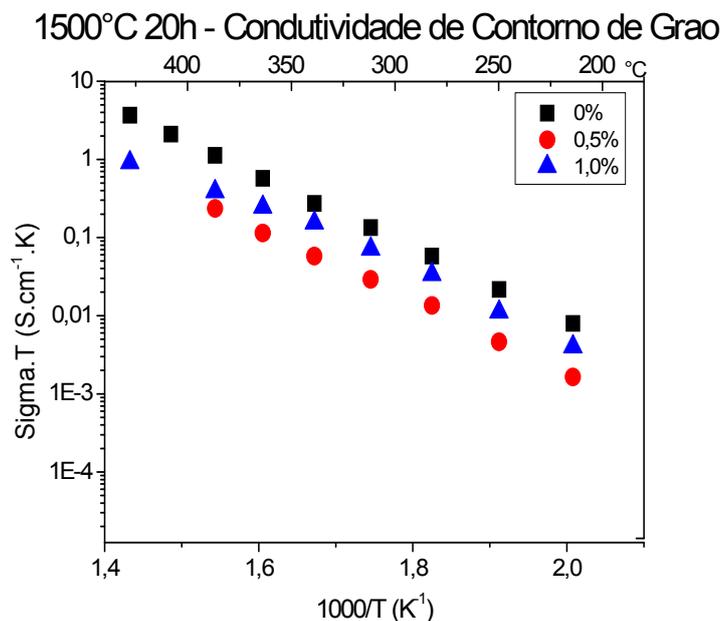


Figura 4.58 Gráficos de Arrhenius de condutividade elétrica de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas.

A condutividade elétrica de contorno de grão a 300°C em função do teor de Sm₂O₃ e do patamar em diversas temperaturas de sinterização são mostrados na figura 4.59 e observa-se que há uma variação de até duas ordens de grandeza entre os valores de condutividade elétrica de contorno de grão, que é uma variação maior que a observada na condutividade elétrica de grão, contudo assim como ocorrera no interior do grão o efeito do codopante na condutividade elétrica de contorno mostrou-se dependente das condições de sinterização. Para as amostras sinterizadas na temperatura de 1400°C, com o aumento do patamar ocorreu uma homogeneização dos valores de condutividade, em relação ao teor de samária, indicando que as reações durante a sinterização tende a se completarem. No patamar de 10 horas observa-se que a presença de samária acelera as reações durante a sinterização. Com o aumento da temperatura de sinterização, o comportamento da condutividade elétrica de grão é exatamente o inverso ao observado para as amostras sinterizadas a 1400°C em

relação ao seu patamar de sinterização, isto é, aumentando a temperatura de sinterização ocorre dispersão entre os valores da condutividade elétrica e a adição de samária tem um efeito negativo.

Embora esses valores permitam a comparação dos efeitos de sinterização e concentração total de dopantes, as condutividades de contorno de grão mostradas nas figuras 4.60 a 4.62 foram calculadas com as dimensões da amostra e dessa forma são apenas valores aparentes de condutividade, pois não consideram as dimensões reais da região de contorno de grão.

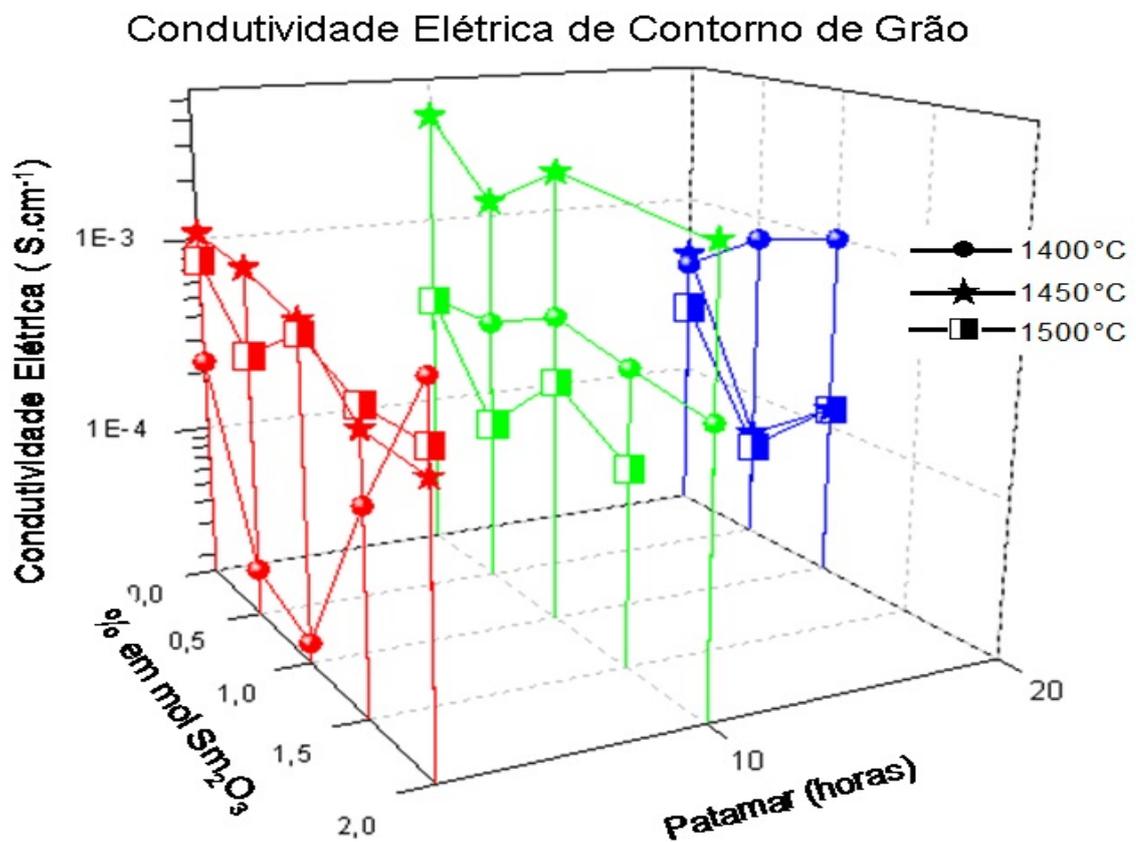


Figura 4.59 Valores de Condutividade Elétrica de Contorno de Grão a 300°C em função do teor de codopante e do patamar de sinterização.

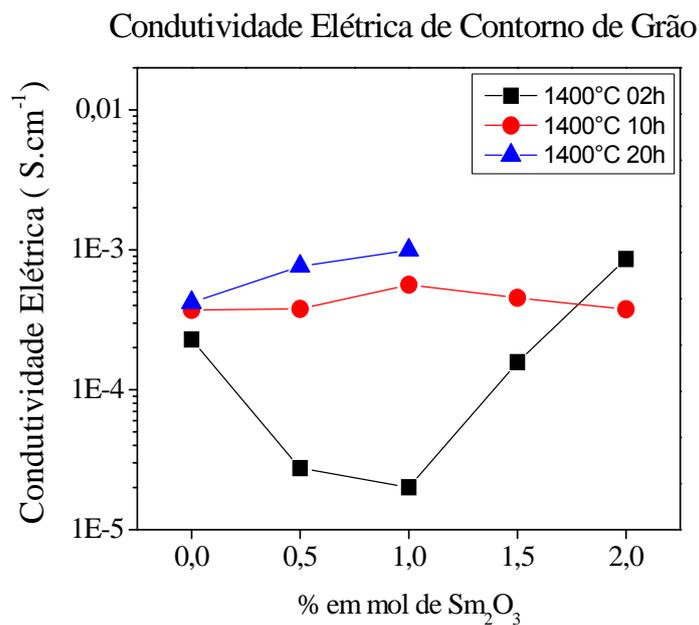


Figura 4.60 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1400°C.

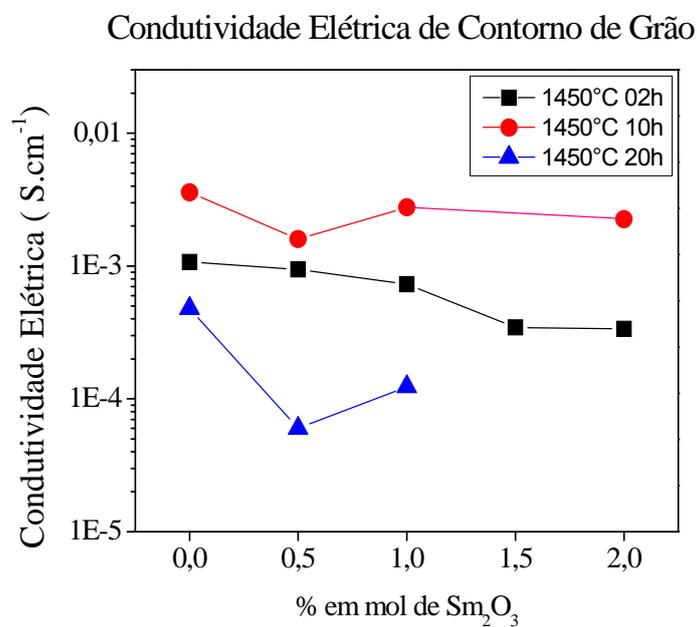


Figura 4.61 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1450°C.

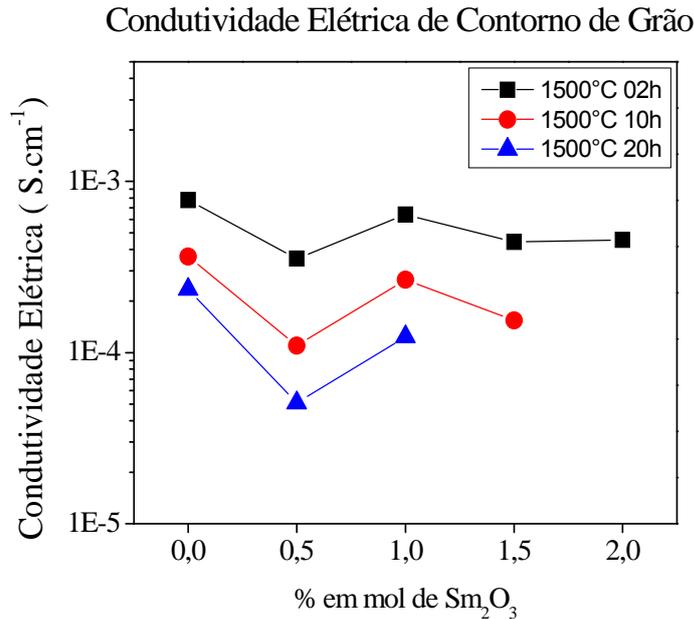


Figura 4.62 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de dopante para os corpos sinterizados a 1500°C.

A condutividade elétrica específica de contorno de grão é uma maneira mais realista para análise da condutividade na região de contorno, pois no seu cálculo não são utilizados os parâmetros geométricos da amostra como mostra a equação 3.5. As figuras 4.63 a 4.66 mostra os valores de condutividade específica de contorno de grão a 300°C para todas as amostras do presente estudo. Os valores de condutividade específica tiveram uma variação de até duas ordens de grandeza assim como fora observado para a condutividade elétrica aparente de contorno de grão. Dentre as diversas condições de sinterização observa-se que os maiores valores de condutividade foram obtidos para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1400°C e 1450°C no patamar de 2 horas. Esse resultado indica que longos tempos patamar, assim como a sinterização na temperatura de 1500°C, podem desfavorecer a condutividade elétrica de contorno de grão em função da alteração na mobilidade dos íons dopantes durante a sinterização e conseqüente favorecimento à depleção de vacâncias na região.

Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão

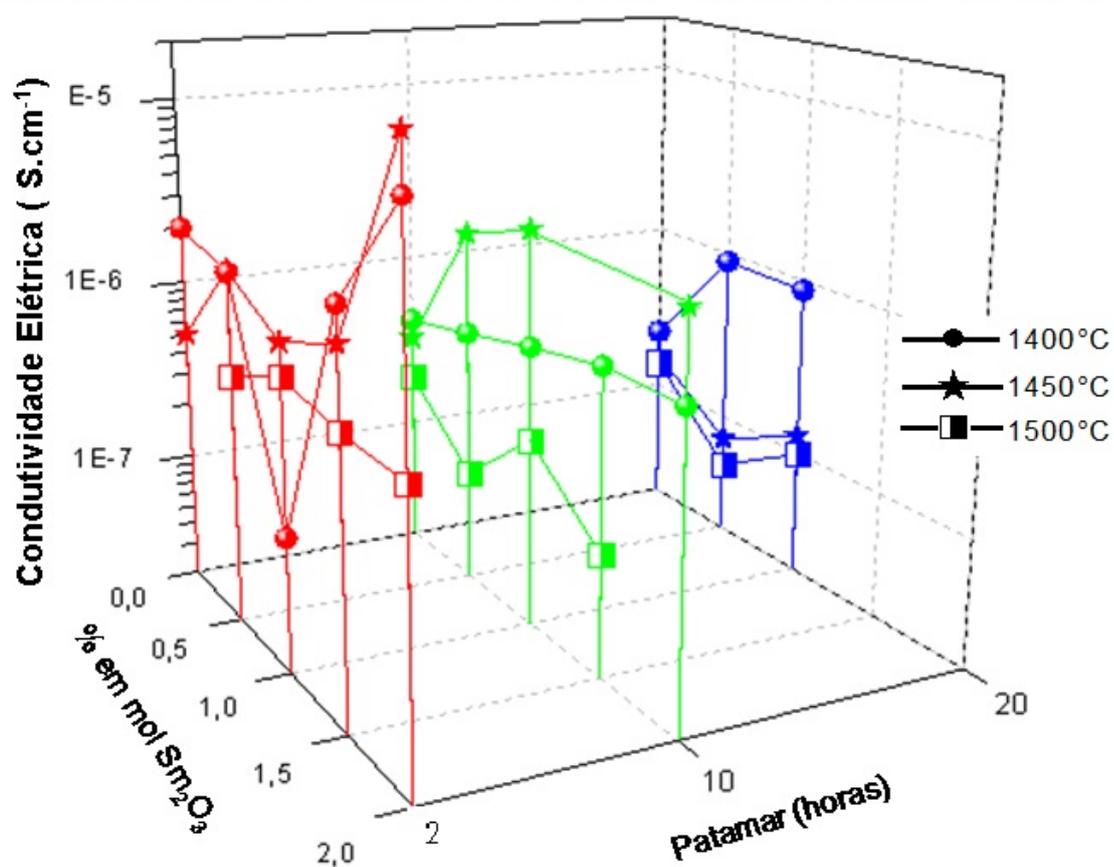


Figura 4.63 Valores de Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão a 300°C em função do teor de Sm₂O₃ e do patamar de sinterização

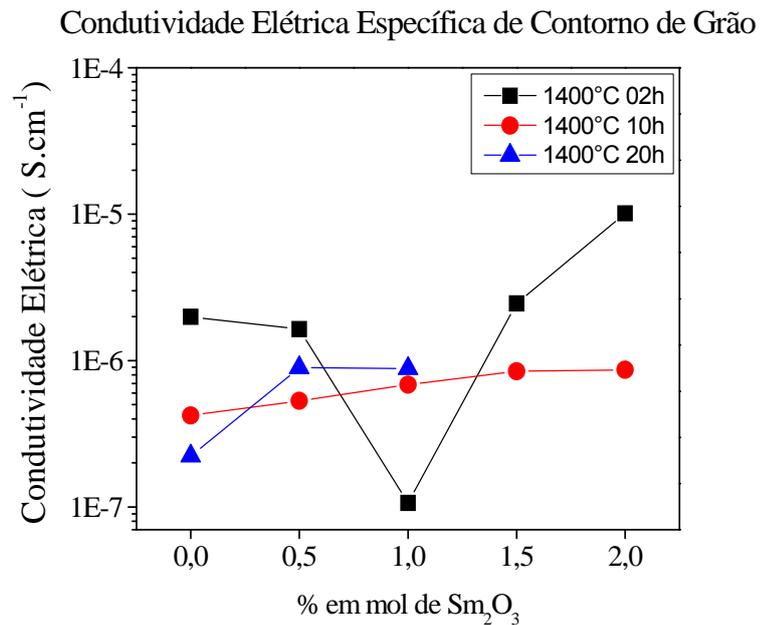


Figura 4.64 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C.

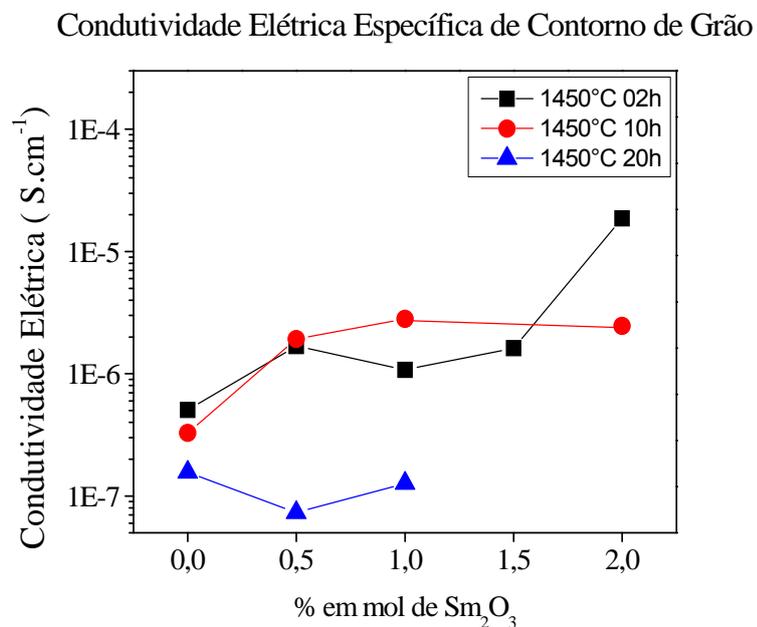


Figura 4.65 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C.

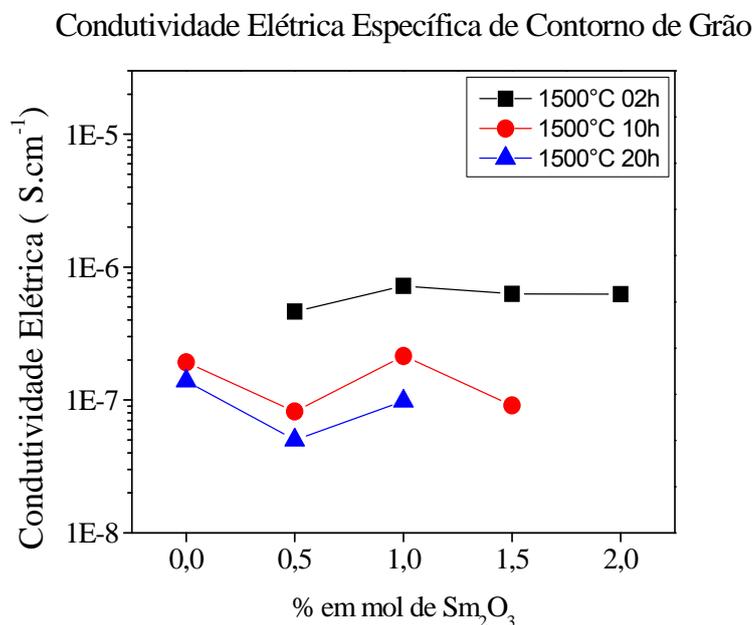


Figura 4.66 Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C.

A figura 4.67 mostra a condutividade específica do contorno em função do tamanho de grão. Embora haja um grande espalhamento nos dados observa-se uma tendência de aumento na condutividade elétrica específica de contorno de grão para os menores valores de tamanho de grão que é compatível ao reportado por Christie e Berkel [46] que apontam um crescimento exponencial da condutividade específica de contorno de grão com a diminuição do tamanho de grão.

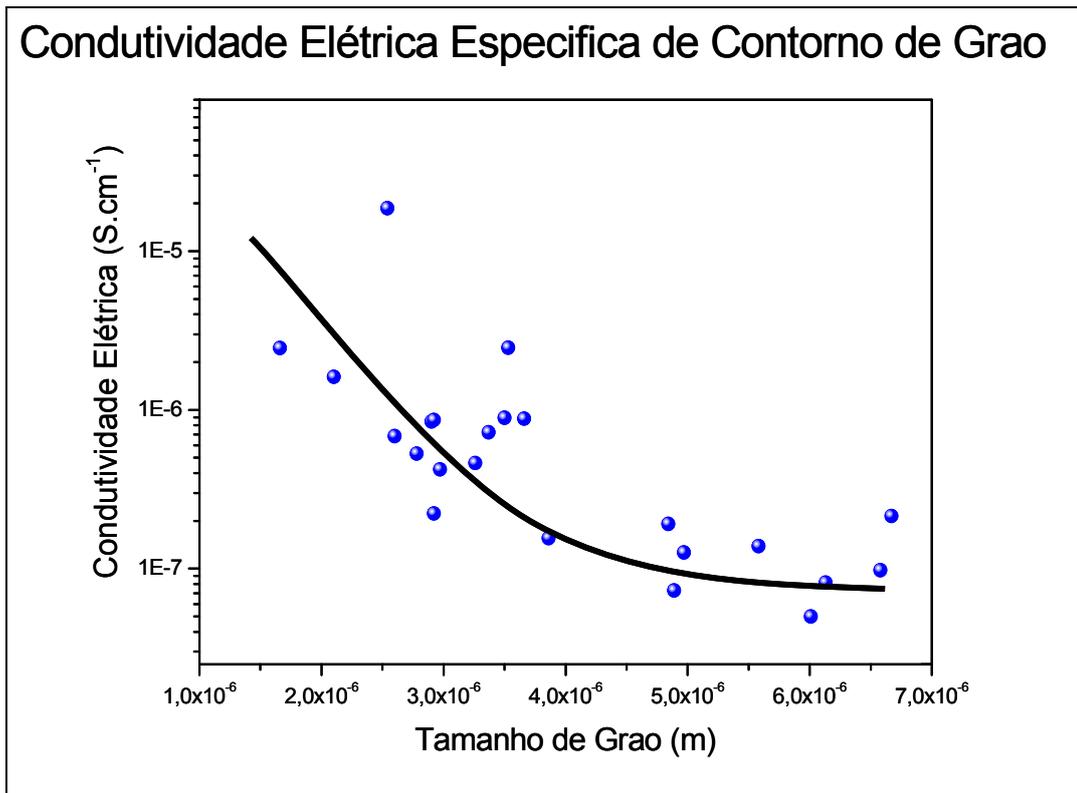


Figura 4.67 Valores de Condutividade Elétrica Específica de Contorno de Grão em função do tamanho de grão

O efeito da adição de samária na condutividade elétrica de contorno de grão também foi investigado separadamente para cada uma das condições de sinterização. As figuras 4.68 a 4.76 mostram o comportamento da condutividade específica em função do teor de codopante em cada uma das sinterizações. Em todos os patamares, a sinterização em 1400°C apresentou aumento de condutividade elétrica de contorno de grão com a adição de samária como codopante. A curva de crescimento da condutividade em função da concentração de dopante foi distinta nos três patamares de modo que o patamar de duas horas mostra um mínimo para a concentração de 1,0% em mol de Sm_2O_3 com maiores valores de condutividade com o aumento de teor de co-dopante, o que não é observado para o patamar de 10 e 20 horas onde a curva mostra uma estabilização a partir de 1,0 e 1,5%. Para as amostras sinterizadas na temperatura de 1450°C, o comportamento da condutividade elétrica nos patamares de 2 e 10 horas mostra que há

favorecimento da condutividade com o aumento do teor de samária; a curva referente ao patamar de 2 horas é similar à observada na temperatura inferior para esse mesmo intervalo de tempo e o comportamento do patamar de 10 horas também é similar à temperatura inferior com uma estabilização nos valores de condutividade a partir do teor de 1% de codopante. O comportamento da condutividade elétrica no patamar de 20 horas para a temperatura de 1450°C mostra que não houve influência na condutividade elétrica de contorno com a codopagem, o que também foi observado para as amostras sinterizadas a 1500°C nos patamares de 2 e 10 horas. As amostras sinterizadas no patamar de 1500°C no patamar de 20 horas não efeito positivo da adição de samária na condutividade elétrica com um ponto de mínimo observado para o teor de 0,5% de Sm_2O_3

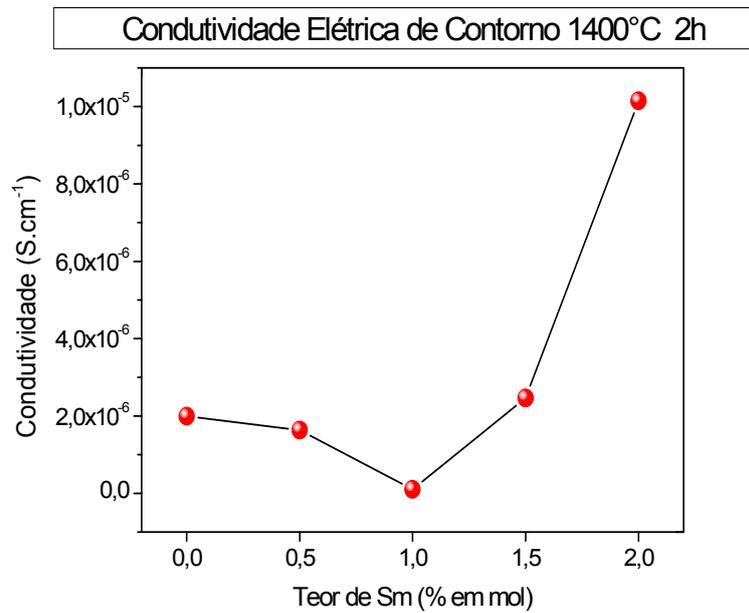


Figura 4.68 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 2 horas

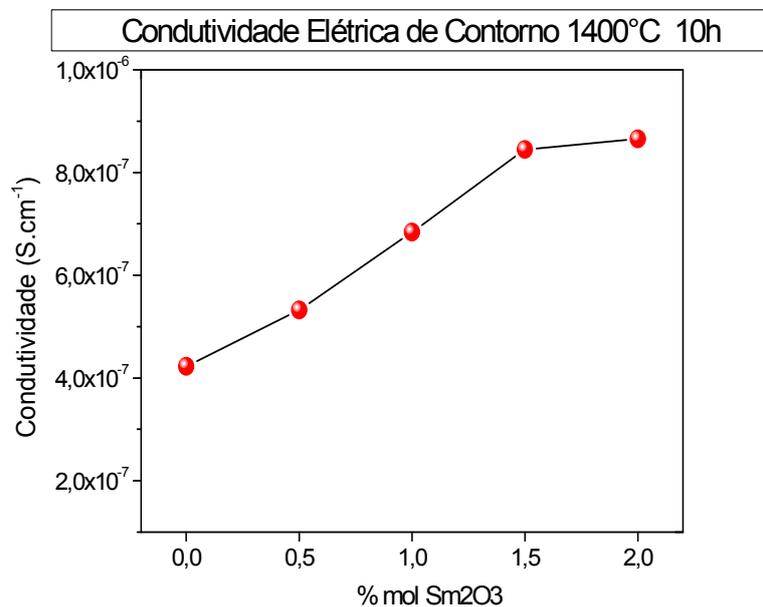


Figura 4.69 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 10 horas

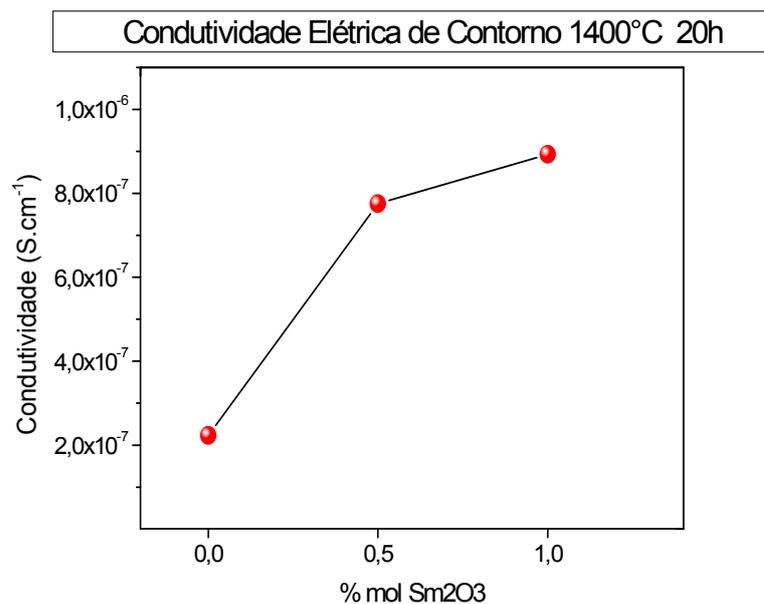


Figura 4.70 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 20 horas

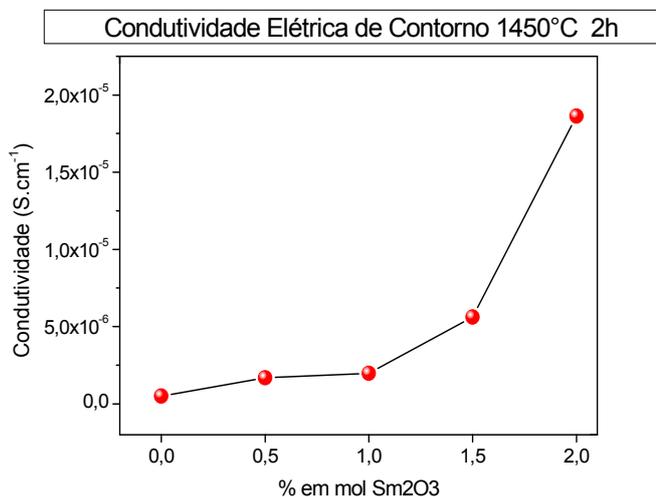


Figura 4.71 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 2 horas

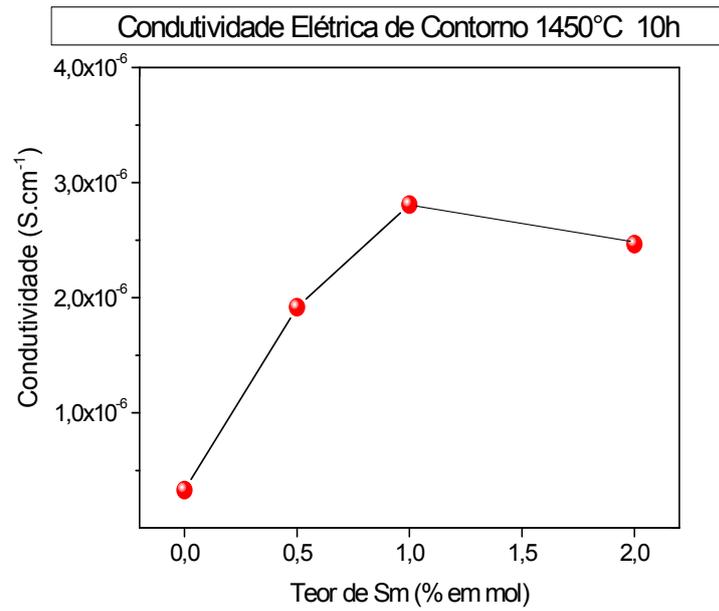


Figura 4.72 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 10 horas

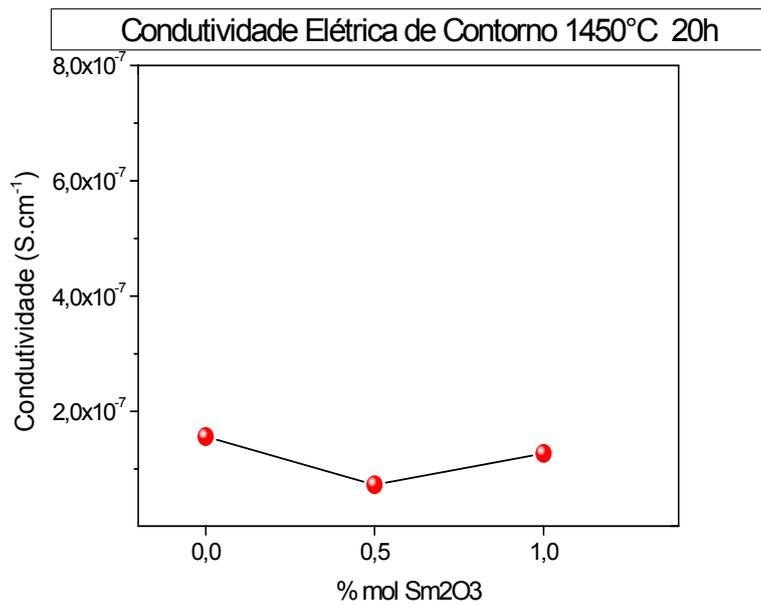


Figura 4.73 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 20 horas

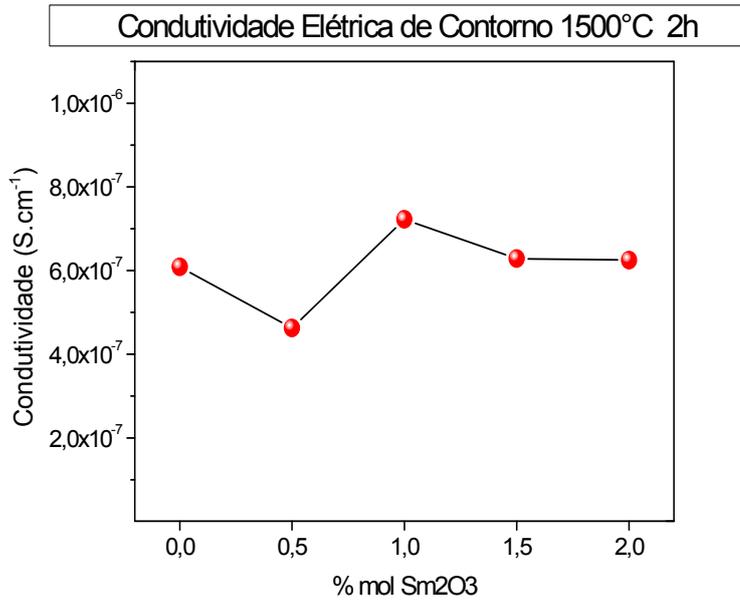


Figura 4.74 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 2 horas

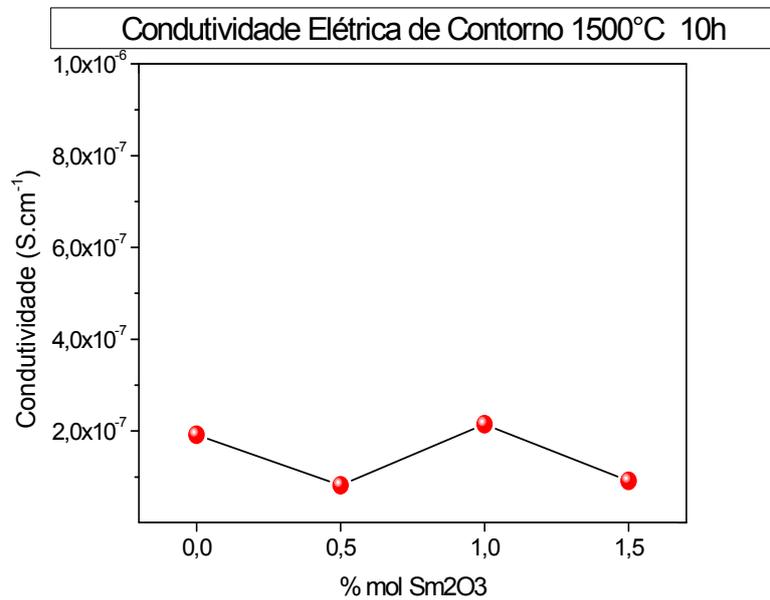


Figura 4.75 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 10 horas

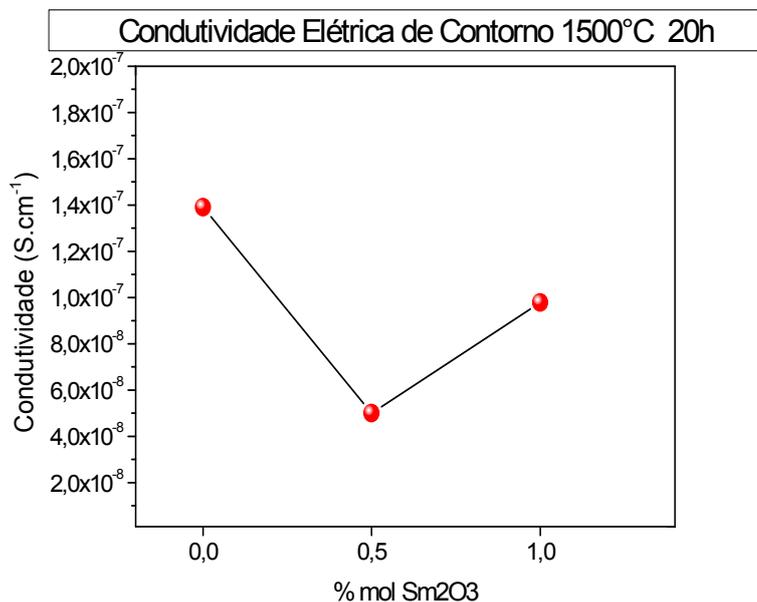


Figura 4.76 Condutividade Elétrica de Contorno de Grão em função da concentração de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 20 horas

Os resultados de condutividade específica de contorno mostram que em determinadas condições de sinterização ocorreu aumento da condutividade de contorno de grão com a variação da concentração de codopante.. Há dois caminhos pelos quais a condutividade elétrica de contorno de grão pode ser aumentada: pela redução da espessura da camada de carga espacial que constitui uma região com baixa concentração de vacâncias e baixa condutividade; ou pela redução do potencial positivo associado a essa camada que é responsável por repelir as vacâncias de oxigênio [17, 27,28]. A literatura não apresenta resultados claros sobre o comportamento da condutividade elétrica de contorno de grão em função da codopagem. A ação do samário como codopante pode ser atribuída a dois fatores:

Com a redução da distorção na rede, há a diminuição na quantidade de íons dopantes ligados aos defeitos na região de contorno de grão. Esses defeitos quando associados contribuem para a diminuição da concentração de vacâncias livres diminuindo a condução na região de contorno. Dessa forma, as sinterizações que apresentaram aumento da condutividade específica de contorno com a codopagem podem favorecer a diminuição da energia de associação desses defeitos e aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio livres a condução nessa região.

Os íons de samário estão localizados nas regiões de contorno de grão elétrico, que compreende o contorno de grão cristalográfico e a camada de carga espacial. Essa segregação de íons dopantes com carga efetiva negativa pode diminuir o potencial positivo da região com conseqüente aumento da concentração de vacâncias na região de contorno. Esse efeito foi observado por Paredes [29] e Zheng [45] e colaboradores ao usarem íons divalentes como codopantes.

Os pontos de máximo ou mínimo encontrados na dependência entre condutividade elétrica específica de contorno de grão com o teor de codopante indicam que, nas diferentes condições de sinterização, a ação do codopante ocorre com mecanismos diferentes. As condições de sinterização que apresentaram ponto de mínimo na condutividade elétrica indicam que houvera diminuição da associação entre defeitos na região de contorno de grão em teores superiores a 0,5-1,0% de samária, como descrito no item i), e com essa redução na energia de associação há crescimento da condutividade elétrica com o aumento da concentração total de dopantes.

Nas sinterizações onde ocorreu aumento da condutividade elétrica de contorno de grão com a codopagem, sem a presença de pontos de mínimo, entende-se que houve segregação de dopantes na região de contorno de grão com diminuição no potencial elétrico positivo dessa região o qual é responsável por repelir as vacâncias e diminuir a condutividade elétrica como descrito no item ii. A estabilização

observada na condutividade elétrica de contorno de grão em função do aumento do teor de codopante indica que esses íons segregados na região de contorno associam-se às vacâncias devido ao progressivo aumento da concentração de dopantes e promovem a estabilização ou ainda diminuição da condutividade elétrica de contorno de grão.

4.6 Energia de Ativação de Contorno de Grão e a Camada de Carga Espacial.

Assim como ocorre na condutividade elétrica do grão, a energia de ativação tem papel fundamental na investigação da condução elétrica em contorno de grão. Tabela A.4, no Apêndice A, lista os valores de energia de ativação obtidos a partir dos gráficos de Arrhenius citados na seção anterior.

Os valores de energia de ativação são mostrados na figura 4.77 a 4.85, onde a influência do Sm é reportada para cada uma das condições de sinterização utilizadas desse presente trabalho. Enquanto a energia de ativação do grão apresentou forte dependência com a concentração de codopante e com as condições de sinterização, os valores de energia de ativação de contorno de grão apresentam menor variação em relação ao teor de samária na maioria das condições de sinterização. Os corpos sinterizados em 1400°C por 10 e 20 horas, 1450°C nos três patamares e 1500°C por 20 horas apresentaram variação nos valores de energia de ativação de contorno de grão com diferenças de valores de até 0.15 eV, e as amostras sinterizadas em 1400°C por 2 horas, 1500°C por 10 horas apresentaram um ponto de máximo com uma diferença de até 0,4 eV com relação a variação do teor de codopante. O comportamento da energia de ativação do contorno de grão reforça os dois mecanismos de ação do samária na condutividade elétrica de contorno de grão como descrito na seção anterior. Nos casos onde há pequena variação na energia de ativação observou-se também que a condutividade elétrica é favorecida pelo aumento do codopante indicando que o samário é

segregado na região de contorno de grão com efeito positivo pois o potencial positivo da região é reduzido, enquanto os casos em que há um máximo no valor de energia de ativação é válido observar que o teor referente ao máximo de energia de ativação também promove um valor mínimo na condutividade elétrica de contorno, o que sugere que em tais teores há a associação de defeitos reduzindo a concentração de vacâncias livres a condução.

Energia de Ativação de Contorno de Grao 1400°C 2h

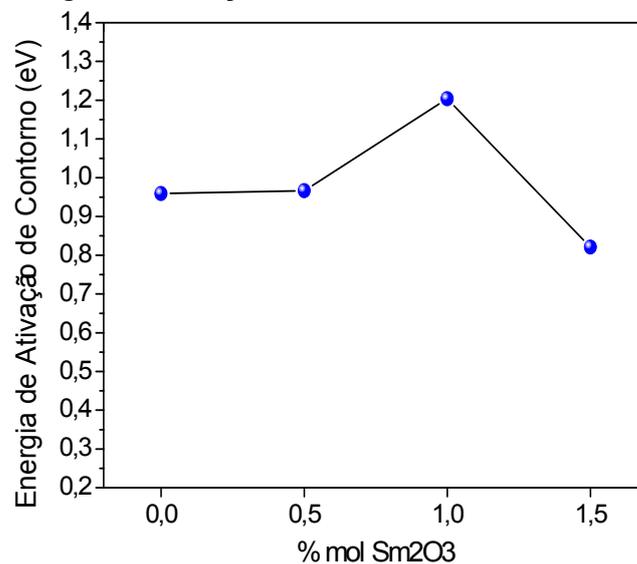


Figura 4.77 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 2 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grao - 1400°C 10h

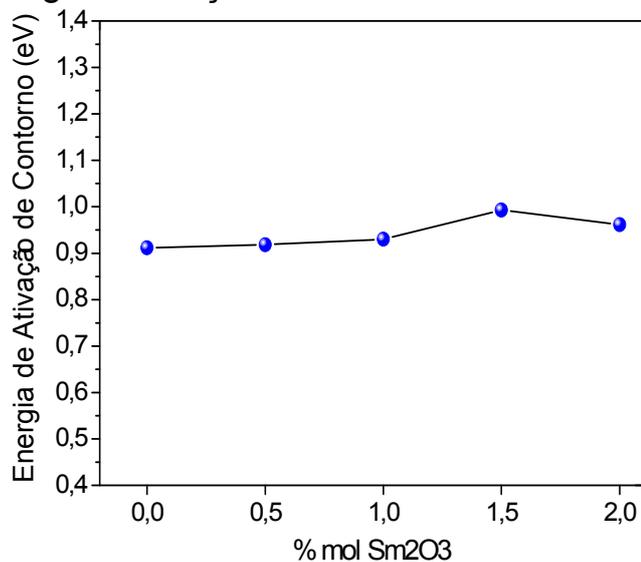


Figura 4.78 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 10 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grao - 1400°C 20h

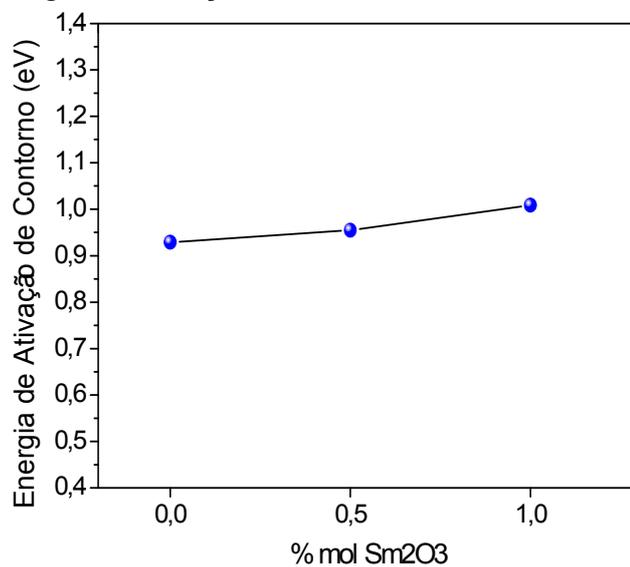


Figura 4.79 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1400°C no patamar de 20 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grão - 1450°C 2h

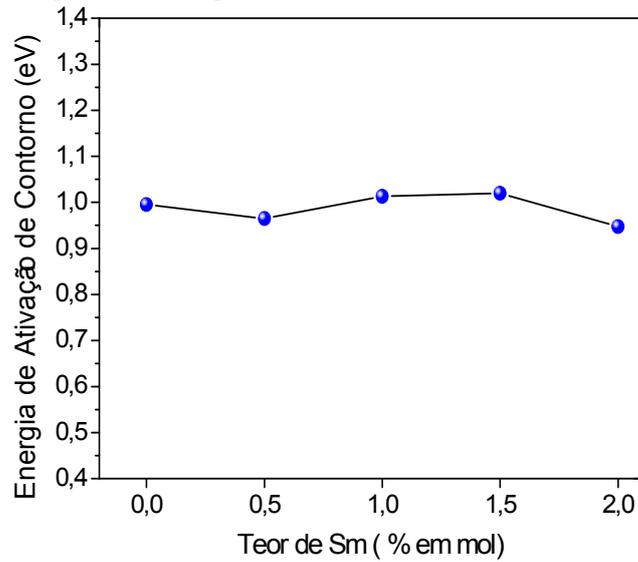


Figura 4.80 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 2 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grao - 1450°C 10h

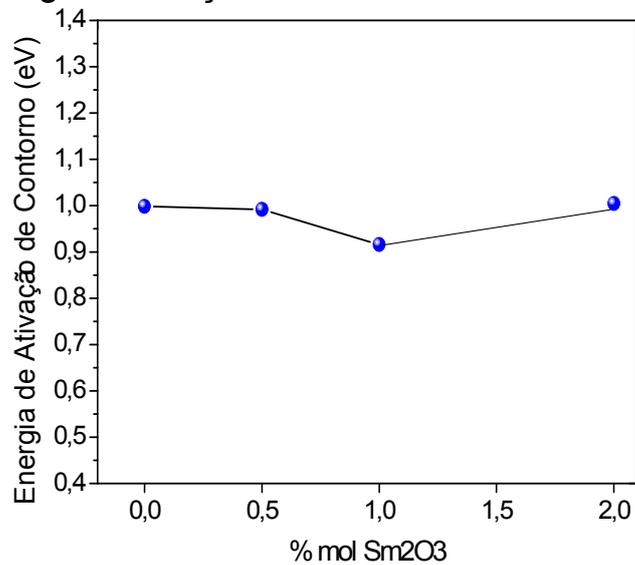


Figura 4.81 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 10 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grao - 1450°C 20h

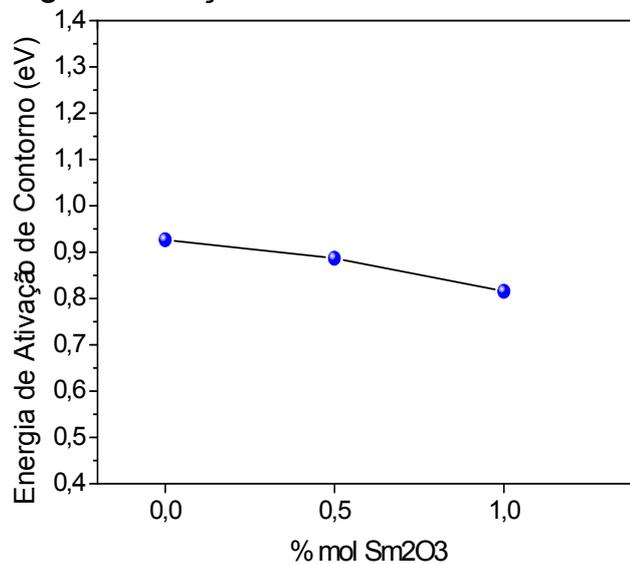


Figura 4.82 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1450°C no patamar de 20 horas

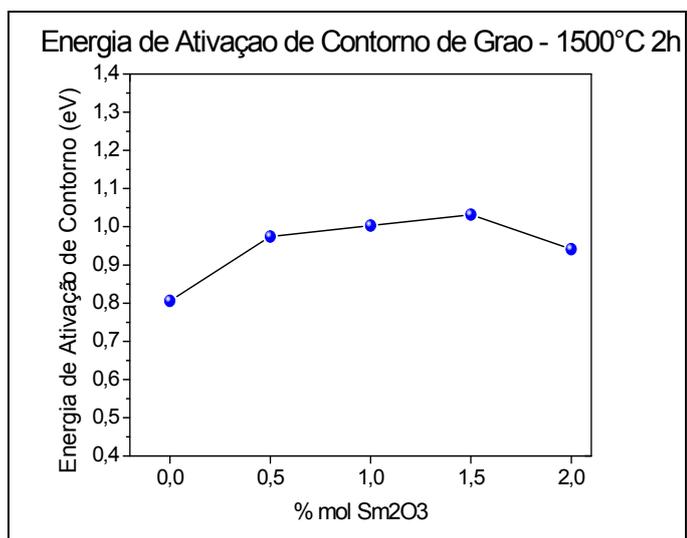


Figura 4.83 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 2 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grão - 1500°C 10h

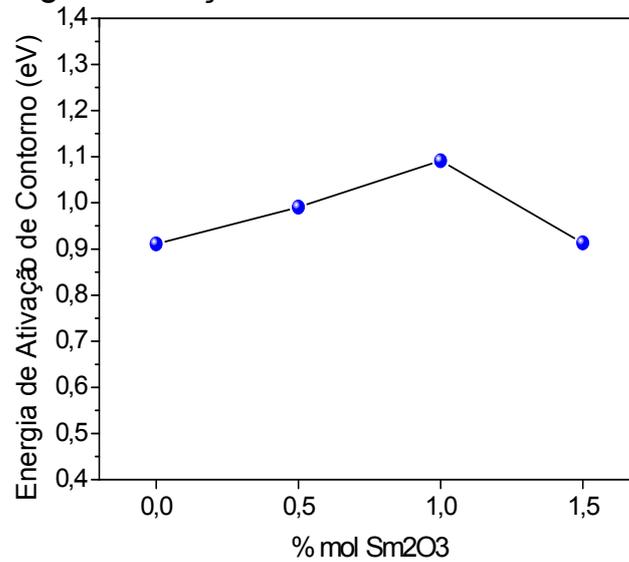


Figura 4.84 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 10 horas

Energia de Ativação de Contorno de Grao - 1500°C 20h

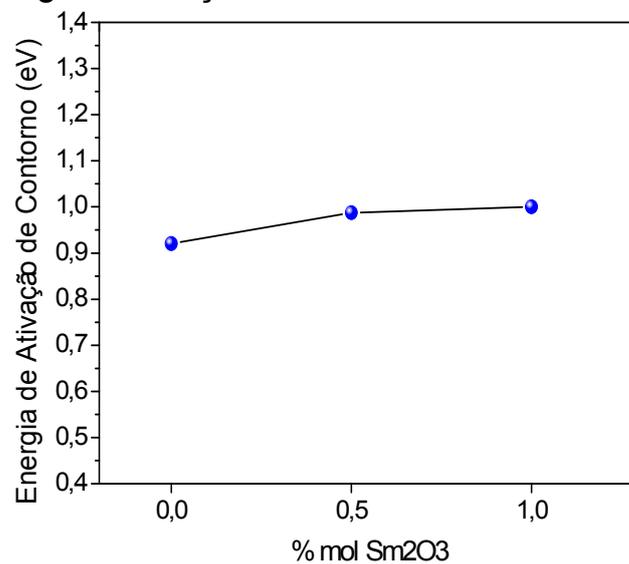


Figura 4.85 Energia de ativação de contorno de grão para as amostras sinterizadas a 1500°C no patamar de 20 horas

As condições de sinterização com homogeneização nos valores de energia de ativação apresentaram uma diferença em até 0,15 eV, que é

um valor coerente aos valores reportados na literatura para associação de defeitos em grão, contudo as condições de sinterização onde há uma variação em até 0,4 eV na energia de ativação possuem o comportamento de condutividade elétrica mais próximo ao mecanismo de associação de defeitos em grão. Desse modo, entende-se que os valores de associação de defeitos na região de contorno de grão são superiores aos valores de associação no interior do grão e isso ocorre, pois a região de contorno de grão apresenta a rede cristalina distorcida que favorece a associação de defeitos com maior energia de associação devido à energia potencial elástica.

Outra forma de caracterizar o efeito resistivo na região de contorno de grão é a determinação da espessura da camada de carga espacial. Nas figuras 4.86 e 4.87, os gráficos exibem a relação entre a largura da camada de carga espacial e o teor de dopante bem como com as condições de sinterização. Observa-se que os maiores valores da espessura ocorrem nas sinterizações de 1450°C, seguidas pela temperatura de 1400°C, e por fim as sinterizações em 1500°C apontam os menores valores para a largura da camada espacial. Entende-se nesse caso que as reações de sinterização em 1500°C são mais favorecidas que em outras temperaturas. A dependência da largura da camada de carga espacial em função da concentração de codopante apresentou um ponto de máximo no teor de 0,5% em mol de samária com exceção as sinterizações em 1400°C por 10 horas e 1500°C por 20 horas. No primeiro caso o ponto de máximo não é bem definido entre os teores de 0,5-1,5% em mol de samária, contudo o teor de 2% reduz consideravelmente a espessura da região; já na sinterização em 1500°C por 20 horas observa-se aumento da espessura com o aumento de dopantes o que sugere o aumento da segregação do codopante na região de contorno de grão.

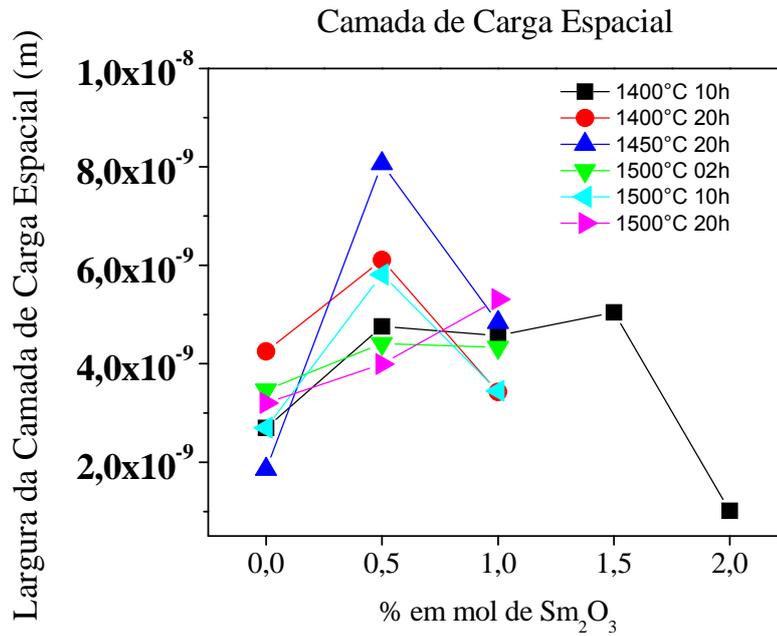


Figura 4.86 Valores da largura da camada de carga espacial em função do codopante em diversas condições de sinterização.

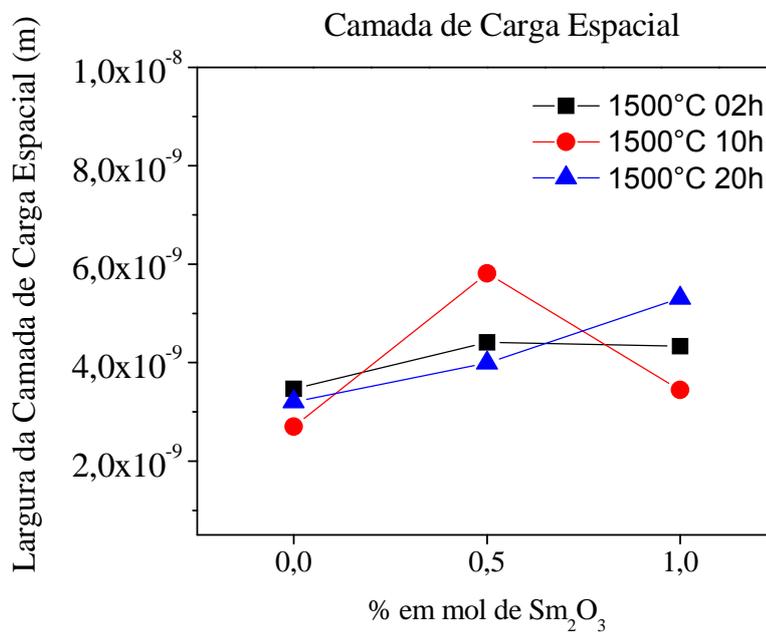


Figura 4.87 Valores da largura da camada de carga espacial em função do teor de codopante e do patamar de sinterização a 1500°C

O aumento da camada de carga espacial é reportado na literatura como um efeito da segregação de dopantes na região promovendo a diminuição na condutividade elétrica de contorno de grão, contudo os resultados encontrados nessa dissertação sugerem que a segregação dos íons dopantes na região de contorno pode ter efeito positivo na condutividade de contorno. Dessa forma, entende-se que a espessura de camada de carga espacial é capaz de fornecer informações sobre a segregação dos dopantes na região de contorno mas não permite completo entendimento sobre o efeito dessa segregação na condutividade elétrica de contorno de grão.

4.7 Condutividade Elétrica Total

Os valores de condutividade elétrica total a 300°C são exibidos nas figuras 4.88 a 4.91 em função do teor de codopante e das condições de sinterização, e o efeito de adição da samária apresenta-se distinto em cada uma das condições de sinterização. O maior valor encontrado para condutividade elétrica total na temperatura de 300°C foi de $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para a amostra sinterizada em 1500°C por 2 horas codopada com o teor de 0% em mol de samária, enquanto o menor valor de condutividade foi encontrado para a amostra sinterizada a 1400°C por 2 horas e com o teor de 0,5% em mol de samária. Esse resultado, onde o mesmo patamar apresenta o maior e menor valor de condutividade elétrica total ao longo do presente estudo, reforça a discussão feita até aqui em que as condições de sinterização têm papel fundamental no comportamento da condutividade em relação ao aumento da concentração de dopantes. A condutividade elétrica total é a composta pelas contribuições de grão e contorno de grão, e desse modo a discussão sobre os efeitos da codopagem na condutividade total deve acompanhar os efeitos observados para a condutividade elétrica dessas duas regiões da microestrutura.

Condutividade Elétrica Total

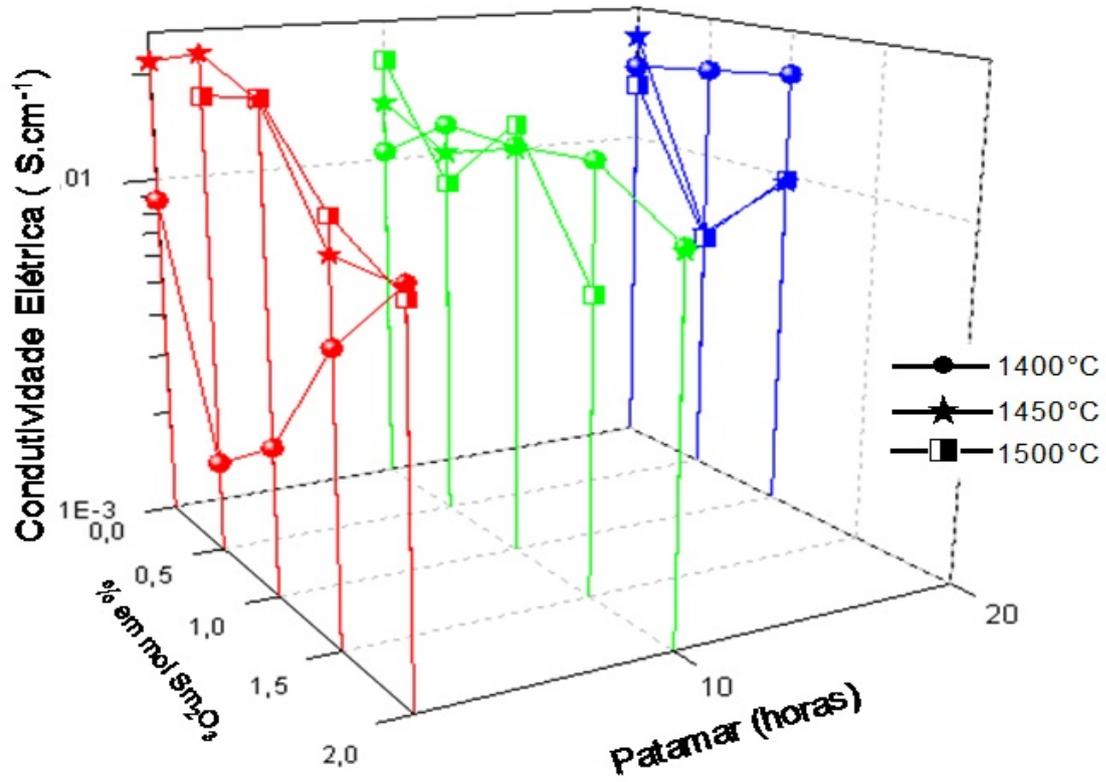


Figura 4.88 Condutividade elétrica total a 300°C em função do teor de samária e do patamar de sinterização.

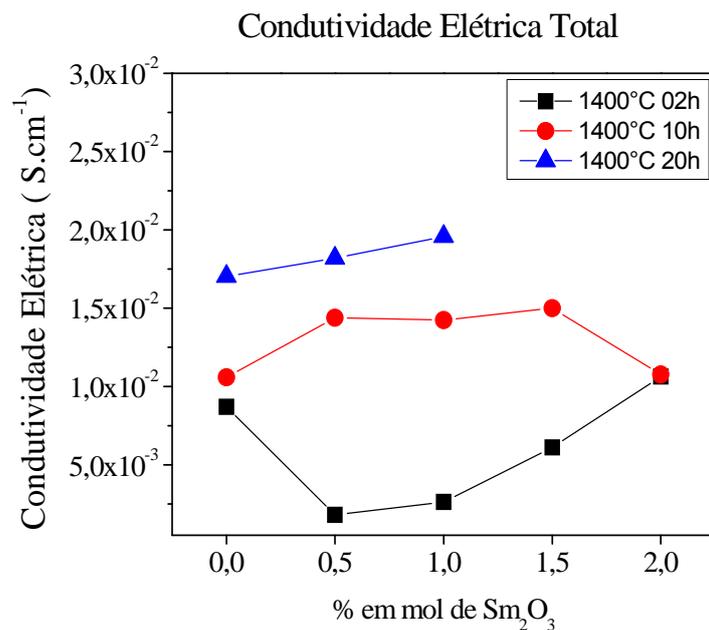


Figura 4.89 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C.

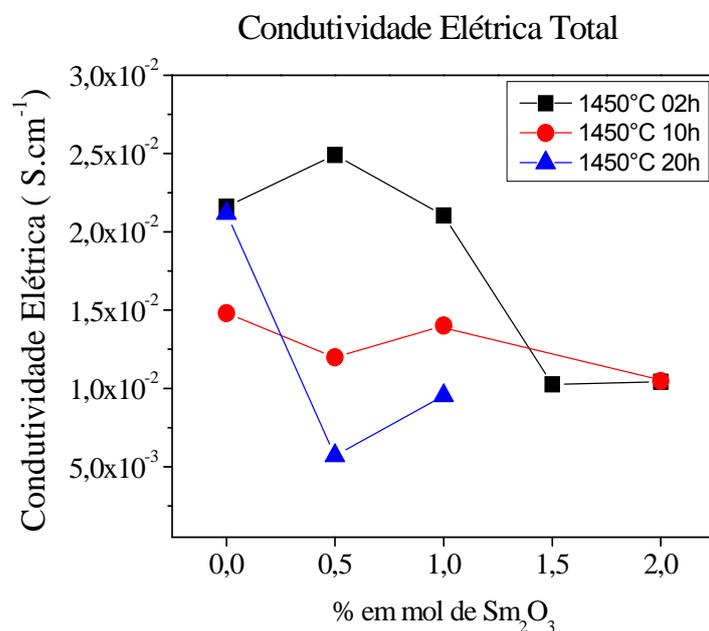


Figura 4.90 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C.

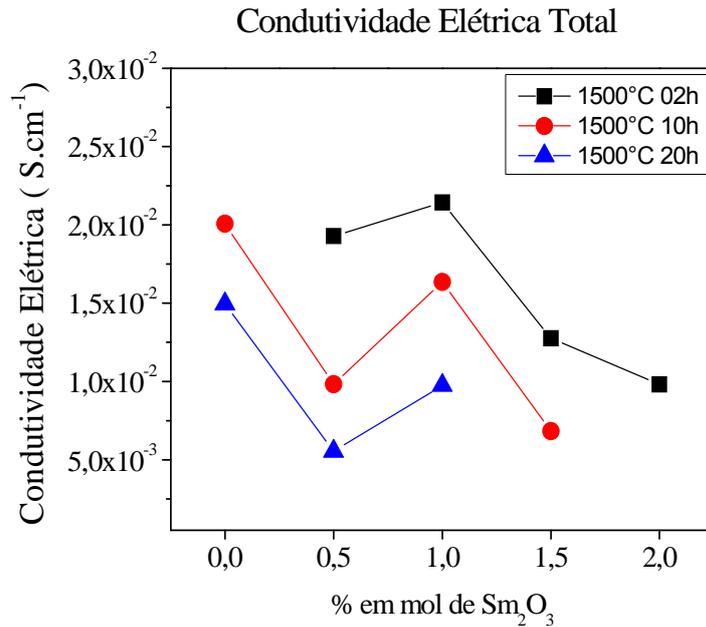


Figura 4.91 Condutividade Elétrica total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C.

As figuras 4.92 a 4.94 mostram o comportamento da condutividade nos patamares de 2, 10 e 20 horas na temperatura de 1400°C. Dentre as amostras sinterizadas nessa temperatura, o patamar de 2 horas mostra um mínimo de condutividade elétrica entre os teores de 0,5-1,0% em mol de Sm e esse resultado é coerente ao observado nas condutividades elétricas específica e aparente de contorno de grão e condutividade elétrica de grão, contudo no último a variação devido a codopagem é menor que observada para o contorno. Para o patamar de 10 horas a condutividade elétrica total apresentou pouca variação com os menores valores condutividade encontrados para as concentrações de 0 e 2 % em mol de samária, e esse resultado não é totalmente compatível com os comportamentos observados para condutividade elétrica no grão e contorno de grão. No patamar de 20 horas não se observou variação considerável com a adição do codopante e esse resultado vai ao encontro dos resultados observados para condutividade de grão e contorno de grão embora a condutividade específica de contorno de

grão apresente um considerável aumento de condutividade com a codopagem.

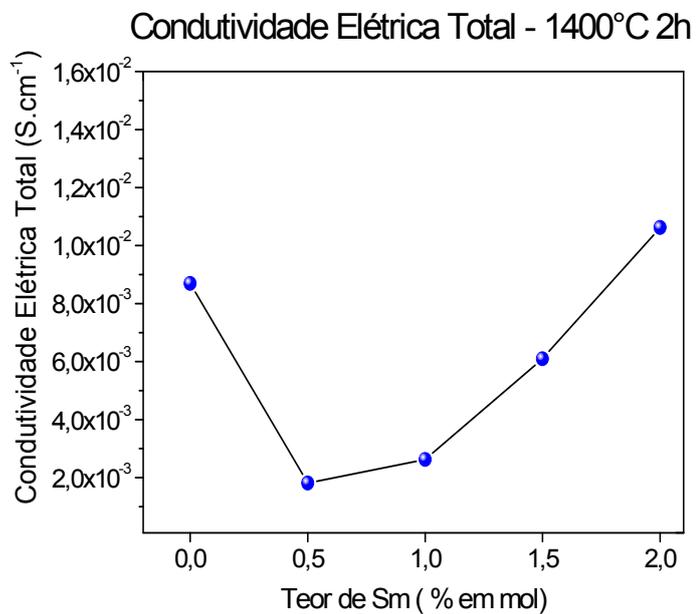


Figura 4.92 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 2 h.

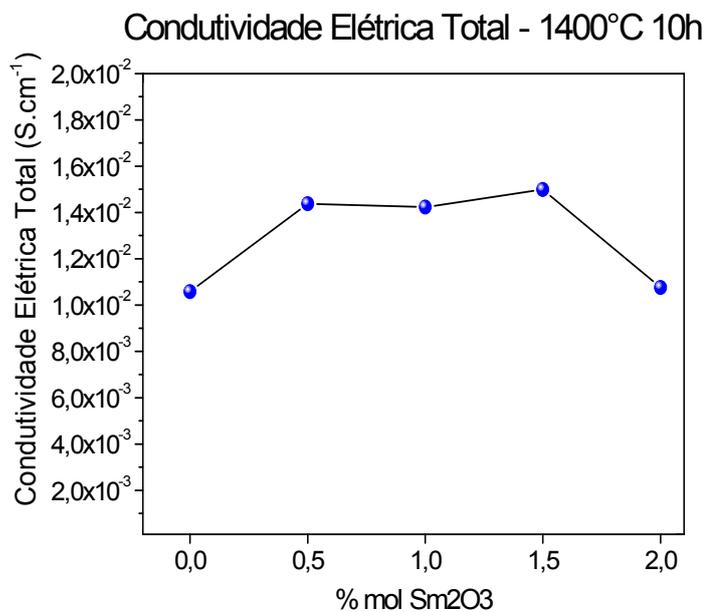


Figura 4.93 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 10 h.

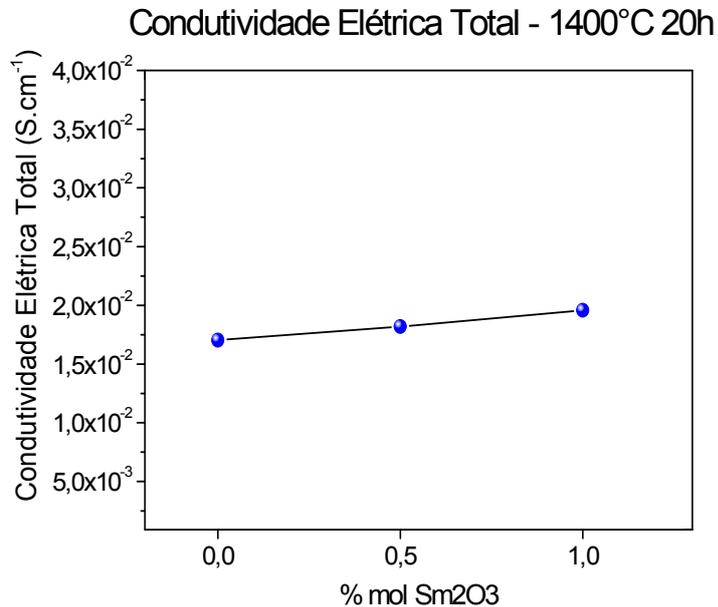


Figura 4.94 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1400°C por 20 h

As figuras 4.95 a 4.97 mostram o comportamento da condutividade elétrica total das amostras sinterizadas nos patamares de 2, 10 e 20 horas a 1450°C. No patamar de 2 horas, os teores de 1,5 e 2,0% em mol de samária apresentam efeito negativo na condutividade elétrica total e esse resultado é compatível ao observado na condutividade de grão e de contorno de grão, contudo a condutividade elétrica específica apresenta comportamento contrário, onde a codopagem promove aumento nos valores de condutividade. Para o patamar de 10 horas, a adição de samária como codopante não promove variação considerável no valor de condutividade elétrica total e esse resultado é coerente ao observado para a condutividade elétrica aparente de contorno de grão, contudo a condutividade elétrica específica e a condutividade de grão são afetadas negativamente pela codopagem em teores superiores a 0,5% em mol de Sm. O patamar de 20 horas apresentou mínimo de

condutividade para o teor de 0,5% em mol de codopante e é coerente aos comportamentos de grão e contorno de grão.

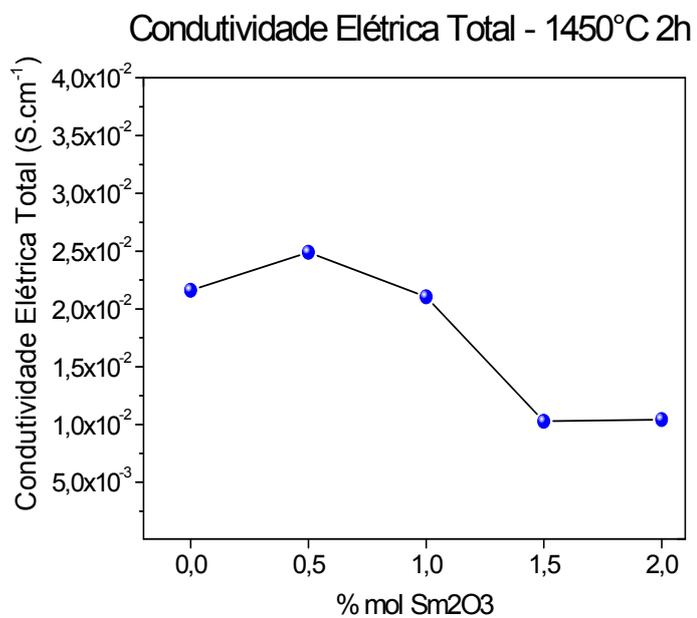


Figura 4.95 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 2 h

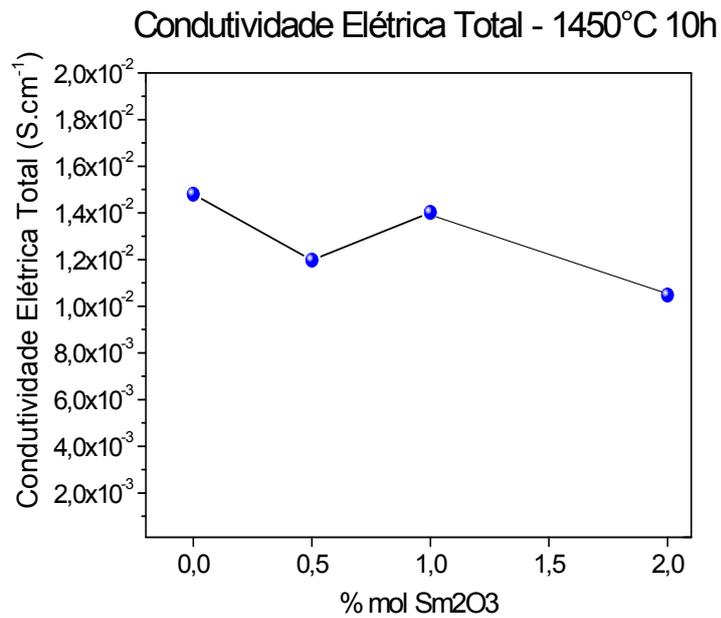


Figura 4.96 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 10 h

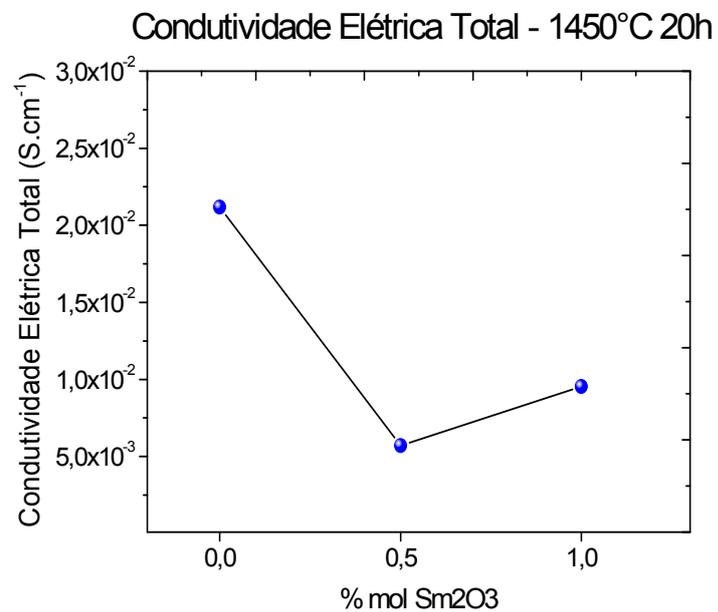


Figura 4.97 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1450°C por 20 h

As figuras 4.98 a 4.100 mostram o comportamento da condutividade elétrica total para as amostras sinterizadas a 1500°C nos patamares de 2, 10 e 20 horas. Para o patamar de 2 horas observa-se que a adição de samária tem efeito negativo na condutividade elétrica total, contudo esse mesmo comportamento não foi encontrado nos valores de condutividade elétrica total de grão e contorno de grão. No patamar de 10 horas, a condutividade total não foi beneficiada com a codopagem com o mesmo comportamento observado para valores de condutividade elétrica no grão e no contorno de grão, e o mesmo comportamento foi observado para o patamar de 20 horas onde a adição de samária não promoveu o aumento das condutividades de grão, contorno e total.

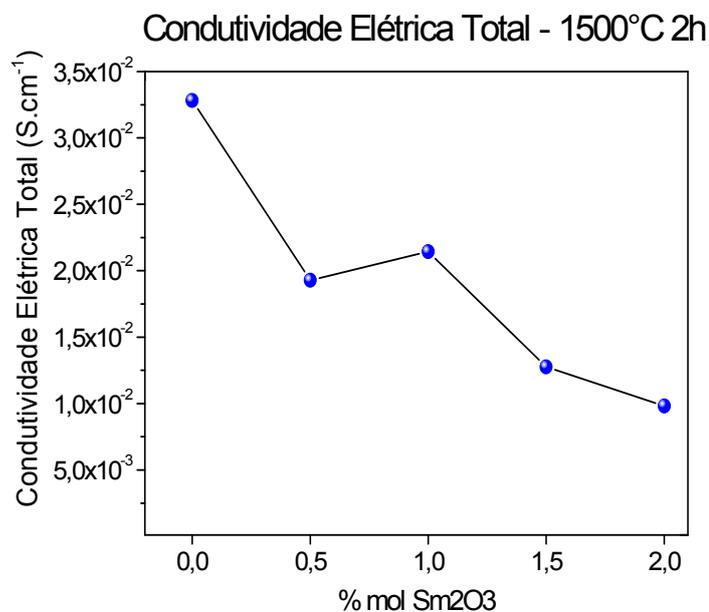


Figura 4.98 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 2 h

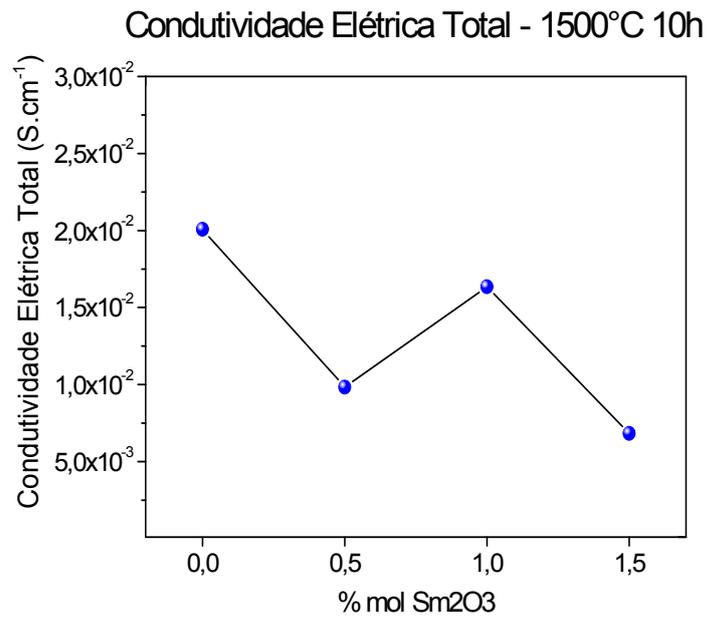


Figura 4.99 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 10 h

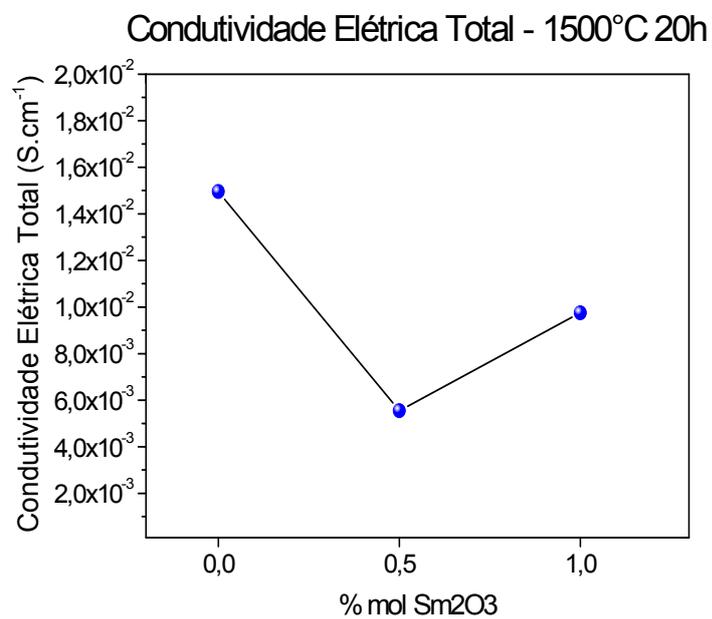


Figura 4.100 Condutividade Elétrica Total em função do teor de codopante para os corpos sinterizados a 1500°C por 20 h

A comparação entre os valores de condutividade elétrica total, de grão e contorno de grão aponta que o comportamento em relação a codopagem e às condições de sinterização não é o mesmo.

4.7.1 Considerações Sobre Condutividade Elétrica Total

A condutividade elétrica total é composta pelas contribuições do interior do grão e do contorno. Contudo, a falta de estrutura bem definida na região de contorno de grão leva a uma maior resistividade que é responsável por limitar a condutividade elétrica. Nesse contexto, o aumento de condutividade elétrica total do sólido depende do comportamento elétrico na região de contorno grão.

Os resultados de condutividade específica e aparente de contorno de grão mostraram-se conflitantes em relação ao efeito da codopagem: em diversas condições de sinterização houve aumento da condutividade específica em função da codopagem, mas o mesmo efeito não fora observado na condutividade aparente.

Esse comportamento pode inicialmente ser explicado pela natureza das duas grandezas, condutividade específica e aparente: a condutividade específica fornece um valor sobre o comportamento pontual na região, mostrando também informações sobre a segregação de dopantes, possíveis formações de segunda fase ou ainda largura da camada espacial; por outro lado a condutividade aparente não é capaz de fornecer informações reais sobre a condução na região de contorno, contudo o seu valor leva em consideração a densidade total de contornos de grão ao longo do sólido, e por isso observou-se em alguns casos o comportamento da condutividade elétrica total similar ao comportamento da condutividade elétrica aparente de contorno de grão. Há um aspecto da região de contorno de grão que não é abordado pelas condutividades específica e aparente. Como a região de contorno de grão é caracterizada pela desorientação cristalina, não há entendimento sobre a barreira real que o portador de carga tem de vencer para ser

conduzido entre os grãos. Isso porque conforme a diferença de orientações entre os grãos, essa barreira pode oferecer maior ou menor dificuldade para condução. Dessa maneira o completo entendimento do comportamento do contorno de grão só ocorre por técnicas que possam avaliar as orientações cristalográficas no interior do grão e possam quantizar o grau de desorientação existente nessa região [49].

5 Conclusões

Os resultados e discussão apresentados nesta dissertação permitem estabelecer que as seguintes conclusões sobre caracterização de eletrólitos de céria dopada com 10% mol gadolínia e codopada com samário:

Microestrutura: Os resultados mostraram que a codopagem não influencia a densificação dos corpos cerâmicos. O crescimento do tamanho de grão ocorre com a codopagem para os corpos sinterizados a 1500°C por 10 e 20 horas e 1450°C por 20 horas, o que indica que nessas condições a adição de samário como codopante favoreceu os processos de difusão de espécies na região de contorno de grão como consequência da formação de solução sólida com os dopantes.

Condutividade Elétrica de Grão – Os resultados mostraram que a associação de defeitos em longo alcance pode ser favorecida pelas condições de sinterização e o grau de formação de solução sólida com os íons dopantes é o ponto chave para evitar tal comportamento negativo na condutividade elétrica. A literatura mostra-se confusa na relação ao teor e tipo ideal de codopante, mas não reporta a importância das condições de sinterização para a obtenção de altos valores de condutividade elétrica de grão. Os corpos sinterizados a 1500°C por 2 horas apresentaram redução na energia de associação de defeitos.

Condutividade Elétrica de Contorno de Grão – Os resultados mostraram-se conflitantes em relação ao efeito da codopagem e das condições de sinterização na condutividade de contorno de grão. Os comportamentos de condutividade específica e aparente de contorno de grão foram distintos em relação à adição de samário como codopante. Enquanto a condutividade específica foi claramente favorecida pelo aumento do teor de dopante, o mesmo não ocorreria para a condutividade elétrica aparente. Esse resultado indica que a melhoria observada na condutividade específica não se aplica a

condutividade aparente pois a primeira considera apenas o comportamento pontual da região de contorno de grão sem que haja relação com a densidade de contornos de grão no sólido.

Condutividade Elétrica Total – O maior valor de condutividade elétrica total a 300°C foi obtido para o teor de 0,5% para a amostra sinterizada a 1500°C por duas horas. Embora a condutividade total seja a contribuição do interior do grão e do contorno de grão, os resultados encontrados para contorno não são suficientes para o entendimento dessa região. Isso ocorre pois as informações de largura de camada espacial e densidade de contornos não conseguem descrever a barreira física existente, à condução, do ponto de vista das orientações cristalográficas e sua alteração ao longo dessa região.

6 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação são propostos como trabalhos futuros:

- Estudar a região de contorno de grão utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução para a determinação do perfil de segregação de dopantes na região.

- Estudar o grau de desorientação cristalográfica na região de contorno de grão com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EBSD) e investigar o grau de desorientação e sua relação com a condutividade elétrica total.

- Realizar medidas de condutividade elétrica nas temperaturas de operação da CCEOS (500~650°) a partir de medidas de quatro pontos.

- Investigar a ação do codopante no domínio eletrolítico dos eletrólitos a base de Céria-Gadólínia.

- Investigar a ação do codopante em outros métodos de sinterização, como sinterização em duas etapas.

- Investigar o efeito das rotas de preparação dos pós na ação do codopante.

7 Referências Bibliográficas

- [1] Amado, R. S., Malta, L. F. B., Garrido, F. M. S., and Medeiros, M. E., "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações," *Química Nova*, vol. 30, pp. 189-97, 2007.
- [2] Ormerod, R. M., "Solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17-28, 2003.
- [3] Osamu, Y., "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423-35, 2000.
- [4] Nguyen Q, M., "Solid oxide fuel cell technology—features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 271-77, 2004.
- [5] Wendt, H., Linardi, M., and Aricó, E. M., "Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias," *Química Nova*, vol. 25, pp. 470-76, 2002.
- [6] Godickemeier, M. and Gauckler, L. J., "Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 414-21, 1998.
- [7] B.C.H, S., "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 95-110, 2000.
- [8] Wincewicz, K. C. and Cooper, J. S., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 280-96, 2005.
- [9] Jacobson, A. J., "Materials for Solid Oxide Fuel Cells†," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-74, 2010/02/09 2009.
- [10] Inaba, H. and Tagawa, H., "Ceria-based solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, 1996.
- [11] Mogensen, M., Lybye, D., Bonanos, N., Hendriksen, P. V., and Poulsen, F. W., "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 279-86, 2004.

- [12] Kharton, V. V., Marques, F. M. B., and Atkinson, A., "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-49, 2004.
- [13] Mogensen, M., Sammes, N. M., and Tompsett, G. A., "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 129, pp. 63-94, 2000.
- [14] Kingery, W. D., *Introduction to ceramics / W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann*. New York :: Wiley, 1976.
- [15] Kröger, F. A. and Vink, H. J., "Relations between the concentrations of imperfections in solids," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 5, pp. 208-23, 1958.
- [16] Shackelford, J. F., *Introduction to materials science for engineers*: Prentice Hall, 2000.
- [17] Andersson, D. A., Simak, S. I., Skorodumova, N. V., Abrikosov, I. A., and Johansson, B., "Optimization of ionic conductivity in doped ceria," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, pp. 3518-21, March 7, 2006 2006.
- [18] Wang, F.-Y., Chen, S., and Cheng, S., "Gd³⁺ and Sm³⁺ co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 743-46, 2004.
- [19] Soerensem, O. T., "Introduction to defects in non stoichiometric binary oxides," *Journal of Materials Education*, vol. 3, 1986.
- [20] van Herle, J., Seneviratne, D., and McEvoy, A. J., "Lanthanide co-doping of solid electrolytes: AC conductivity behaviour," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 837-41, 1999.
- [21] Minervini, L., Zacate, M. O., and Grimes, R. W., "Defect cluster formation in M₂O₃-doped CeO₂," *Solid State Ionics*, vol. 116, pp. 339-49, 1999.
- [22] Ye, F., Mori, T., Ou, D. R., and Cormack, A. N., "Dopant type dependency of domain development in rare-earth-doped ceria: An explanation by computer simulation of defect clusters," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 1127-32, 2009.

- [23] Kilner, J. A., "Defects and Conductivity in Ceria-based Oxides," *Chemistry Letters*, vol. 37, pp. 1012-15, 2008.
- [24] Guo, X. and Waser, R., "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 151-210, 2006.
- [25] Guo, X. and Waser, R., "Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences," *Solid State Ionics*, vol. 173, pp. 63-67, 2004.
- [26] Avila-Paredes, H. J. and Kim, S., "The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 3075-80, 2006.
- [27] Kim, N., Kim, B.-H., and Lee, D., "Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 90, pp. 139-43, 2000.
- [28] Zajac, W. and Molenda, J., "Electrical conductivity of doubly doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 154-58, 2008.
- [29] Reis, S. L., Souza, E. C. C., and Muccillo, E. N. S., "Solid solution formation, densification and ionic conductivity of Gd- and Sm-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 192, pp. 172-75, 2011.
- [30] Inaba, H., Nakajima, T., and Tagawa, H., "Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria," *Solid State Ionics*, vol. 106, pp. 263-68, 1998.
- [31] Lee, J.-S., Choi, K.-H., Park, M.-W., Choi, Y.-G., and Mun, J.-H., "Effects of strontium gallate additions on sintering behavior and electrical conductivity of samaria-doped ceria," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, pp. 219-22, 2009.
- [32] Pérez-Coll, D., Núñez, P., Abrantes, J. C. C., Fagg, D. P., Kharton, V. V., and Frade, J. R., "Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 2799-805, 2005.

- [33] Omar, S., Wachsman, E. D., and Nino, J. C., "A co-doping approach towards enhanced ionic conductivity in fluorite-based electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 3199-203, 2006.
- [34] Omar, S., Wachsman, E. D., and Nino, J. C., "Higher conductivity Sm³⁺ and Nd³⁺ co-doped ceria-based electrolyte materials," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1890-97, 2008.
- [35] Liu, Y., Li, B., Wei, X., and Pan, W., "Citric–Nitrate Combustion Synthesis and Electrical Conductivity of the Sm³⁺ and Nd³⁺ Co-Doped Ceria Electrolyte," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 3926-30, 2008.
- [36] Guan, X., Zhou, H., Wang, Y., and Zhang, J., "Preparation and properties of Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 310-16, 2008.
- [37] Guan, X., Zhou, H., Liu, Z., Wang, Y., and Zhang, J., "High performance Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 1046-54, 2008.
- [38] Dikmen, S., Aslanbay, H., Dikmen, E., and Şahin, O., "Hydrothermal preparation and electrochemical properties of Gd³⁺ and Bi³⁺, Sm³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ codoped ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2488-95, 2010.
- [39] Sibel, D., "Effect of co-doping with Sm³⁺, Bi³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ on the electrochemical properties of hydrothermally prepared gadolinium-doped ceria ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 491, pp. 106-12, 2010.
- [40] Zheng, Y., Gu, H., Chen, H., Gao, L., Zhu, X., and Guo, L., "Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 775-79, 2009.

- [41] Christie, G. M. and van Berkel, F. P. F., "Microstructure — ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 17-27, 1996.
- [42] Singh, V., Babu, S., Karakoti, A. S., Agarwal, A., and Seal, S., "Effect of Submicron Grains on Ionic Conductivity of Nanocrystalline Doped Ceria," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 6495-503, 2010.
- [43] Mori, T., Buchanan, R., Ou, D., Ye, F., Kobayashi, T., Kim, J.-D., Zou, J., and Drennan, J., "Design of nanostructured ceria-based solid electrolytes for development of IT-SOFC," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, pp. 841-49, 2008.
- [44] Rohrer, G. S., "Measuring and Interpreting the Structure of Grain-Boundary Networks," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 633-46, 2011.
- [45] Dudek, M., Rapacz-Kmita, A., Mroczkowska, M., Mosiałek, M., and Mordarski, G., "Co-doped ceria-based solid solution in the CeO₂-M₂O₃-CaO, M = Sm, Gd system," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 4387-94, 2010.
- [46] Crochemore, G. B., "Relação entre a condutividade elétrica da céria dopada com gadolínio e sua microestrutura controlada via codopagem," Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [47] Lapa, C. M., "Caracterização elétrica de eletrólitos baseados em céria nano e microcristalinos para pilhas a combustível," Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [48] Melo, A. S., "Caracterização Elétrica de Cerâmicas Céria Dopada com Ítria obtidas a partir de pós nano e micrométricos," Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais Dissertação, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [49] Furtado, J. G. M. (2005). *Células a Combustível: Uma Alternativa para geração de energia e sua Inserção no Mercado Brasileiro*.

APÊNDICE A

Com o intuito de facilitar a visualização dos valores de densidade dos corpos cerâmicos, eles foram organizados em tabelas.

Tabela A.1: Valores de densidade dos corpos cerâmicos .

Amostra	Densidade (g/cm ³)		Densidade Relativa (%)
1500 20h 0,0%	6,97	±0,03	95,3
1500 20h 0,5%	6,92	±0,07	94,7
1500 20h 1,0%	6,97	±0,04	95,3
1500 20h 1,5%	6,94	±0,08	95,0
1500 20h 2,0%	7,1	±0,2	96,8
1500 10h 0,0%	7,00	±0,08	95,8
1500 10h 0,5%	6,93	±0,02	94,9
1500 10h 1,0%	6,95	±0,03	95,0
1500 10h 1,5%	7,01	±0,05	96,0
1500 10h 2,0%	6,96	±0,06	95,1
1500 02h 0,0%	7,03	±0,02	96,2
1500 02h 0,5%	7,04	±0,02	96,3
1500 02h 1,0%	7,02	±0,02	96,0
1500 02h 1,5%	6,99	±0,05	95,6
1500 02h 2,0%	7,03	±0,02	96,2
1450 20h 0,0%	7,06	±0,04	96,5
1450 20h 0,5%	6,97	±0,03	95,3
1450 20h 1,0%	6,8	±0,3	93,0
1450 10h 0,0%	7,0	±0,3	95,7
1450 10h 0,5%	6,9	±0,1	93,7
1450 10h 1,0%	6,9	±0,2	93,9
1450 10h 1,5%	6,98	±0,07	95,5
1450 10h 2,0%	6,80	±0,01	93,0

1450 02h 0,0%	7,0	±0,3	96,4
1450 02h 0,5%	6,97	±0,01	95,3
1450 02h 1,0%	6,99	±0,02	95,7
1450 02h 1,5%	7,00	±0,02	95,6
1450 02h 2,0%	7,02	±0,02	96,0
1400 20h 0,0%	6,9	±0,1	94,2
1400 20h 1,0%	6,9	±0,1	94,1
1400 10h 0,0%	7,03	±0,02	96,2
1400 10h 0,5%	7,04	±0,02	96,3
1400 10h 1,0%	7,02	±0,02	96,0
1400 10h 1,5%	6,94	±0,02	95,0
1400 10h 2,0%	6,90	±0,03	94,4
1400 02h 0,0%	6,9	±0,1	93,8
1400 02h 1,5%	7,04	±0,01	96,3
1400 02h 2,0%	6,92	±0,01	94,6

Tabela A.2: Tamanho Médio de Grão calculado pelo Método do Intercepto Linear.

Amostra	Tamanho Médio de Grão (μm)
1500 20h 0,0%	5,6 ± 0,8
1500 20h 0,5%	6,0 ± 0,8
1500 20h 1,0%	6,6 ± 0,9
1500 20h 1,5%	6,7 ± 1,0
1500 20h 2,0%	6,7 ± 1,0
1500 10h 0,0%	4,8 ± 0,8
1500 10h 0,5%	6,1 ± 0,8
1500 10h 1,0%	6,7 ± 0,90
1500 02h 0,0%	4,0 ± 0,8
1500 02h 0,5%	3,2 ± 0,6

1500 02h 1,0%	$3,4 \pm 0,7$
1450 20h 0,0%	$3,9 \pm 0,8$
1450 20h 0,5%	$4,9 \pm 0,8$
1450 20h 1,0%	$5,0 \pm 0,8$
1450 10h 1,5%	$3,4 \pm 0,5$
1450 10h 2,0%	$3,5 \pm 0,6$
1450 02h 1,5%	$2,1 \pm 0,2$
1450 02h 2,0%	$2,5 \pm 0,2$
1400 20h 0,0%	$2,9 \pm 0,2$
1400 20h 0,5%	$3,5 \pm 0,2$
1400 20h 1,0%	$3,7 \pm 0,1$
1400 10h 0,0%	$3,0 \pm 0,6$
1400 10h 0,5%	$2,8 \pm 0,7$
1400 10h 1,0%	$2,6 \pm 0,6$
1400 10h 1,5%	$2,9 \pm 0,5$
1400 10h 2,0%	$2,9 \pm 0,4$
1400 02h 1,5%	$1,66 \pm 0,04$

Tabela A.3 Valores de Energia de Ativação para condutividade elétrica de grão em baixas e altas temperaturas.

Amostra	Energia de Ativação (eV) T<300°C	Energia de Ativação (eV) T>300°C
1500 20h 0%	0,95	0,76
1500 20h 0,5%	0,94	0,80
1500 20h 1,0%	0,96	0,84
1500 10h 0%	0,94	0,79
1500 10h 0,5%	0,93	--
1500 10h 1,0%	0,96	0,92
1500 10h 1,5%	0,97	--
1500 10h 2,0%	0,94	--

1500 2h 0%	0,92	0,53
1500 2h 0,5%	0,92	0,58
1500 2h 1,0%	0,94	0,71
1500 2h 1,5%	0,89	--
1500 2h 2,0%	0,93	0,77
1450 20h 0%	1,04	--
1450 20h 0,5%	1,03	--
1450 20h 1,0%	0,90	--
1450 10h 0%	1,04	0,68
1450 10h 0,5%	1,03	0,91
1450 10h 1,0%	1,11	0,93
1450 10h 2,0%	0,91	--
1450 2h 0%	0,94	
1450 2h 0,5%	0,94	
1450 2h 1,0%	0,93	
1450 2h 1,5%	0,90	
1450 2h 2,0%	0,92	
1400 20h 0%	0,89	--
1400 20h 0,5%	0,97	0,79
1400 20h 1,0%	0,89	--
1400 10h 0%	0,87	--
1400 10h 0,5%	1,04	--
1400 10h 1,0%	1,12	0,84
1400 10h 1,5%	0,92	0,81
1400 10h 2,0%	0,90	--
1400 2h 0%	0,81	
1400 2h 0,5%	0,91	
1400 2h 1,0%	1,08	
1400 2h 1,5%	0,92	
1400 2h 2,0%	0,95	

Tabela A.4 Valores de energia de ativação de contorno de grão.

Amostra	Energia de Ativação de Contorno de Grão (eV)
1500 20h 0%	0,9203
1500 20h 0,5%	0,98751
1500 20h 1,0%	1,00026
1500 10h 0%	0,91075
1500 10h 0,5%	0,99071
1500 10h 1,0%	1,09108
1500 10h 1,5%	0,9134
1500 2h 0%	0,80569
1500 2h 0,5%	0,97437
1500 2h 1,0%	1,00322
1500 2h 1,5%	1,03172
1500 2h 2,0%	0,94111
1450 20h 0%	0,9266
1450 20h 0,5%	0,88669
1450 20h 1,0%	0,81548
1450 10h 0%	0,99848
1450 10h 0,5%	0,99183
1450 10h 1,0%	0,91573
1450 10h 2,0%	1,00463
1450 2h 0%	0,99526
1450 2h 0,5%	0,96461
1450 2h 1,0%	1,01307
1450 2h 1,5%	1,01999
1450 2h 2,0%	0,94765
1400 20h 0%	0,92891
1400 20h 0,5%	0,95476

1400 20h 1,0%	1,00888
1400 10h 0%	0,91
1400 10h 0,5%	0,9184
1400 10h 1,0%	0,92977
1400 10h 1,5%	0,99268
1400 10h 2,0%	0,96166
1400 2h 0%	0,95924
1400 2h 0,5%	0,96678
1400 2h 1,0%	1,20379
1400 2h 1,5%	0,8212