



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃

Maria Cely Freitas Dias

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

**São Paulo
2013**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com
adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃**

Maria Cely Freitas Dias

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora: Prof^a Dr^a. Eliana Navarro dos
Santos Muccillo**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer...

À minha orientadora, Dr^a. Eliana N. S. Muccillo, pela dedicação, apoio e atenção na orientação e desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida,

Ao IPEN pela oportunidade de realizar este trabalho,

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, pelas análises de MEV realizadas,

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP/SP pelas medidas de espectroscopia Raman,

Aos doutores, mestres, técnicos e colegas do CCTM pelas valiosas discussões: Rafael, Tatiane, Mayra, Emanuelle, Robson, Sabrina, Talita, Eduarda, Sandra, Érica, Fábio, Yone,

À todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho,

Aos amigos queridos Cristiane, Josiane, Kazuo, Caroline, Alessandra e Ana pelo apoio e alegria que me dão em tê-los por perto,

À toda minha família: Rosa, José, Tiago, Gustavo, Marcos, em especial à minha mãe pelo apoio e carinho.

SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA CÉRIA-GADOLÍNIA COM ADIÇÕES DE SrO, TiO₂ E SrTiO₃

Maria Cely Freitas Dias

Resumo

Eletrólitos sólidos de céria com adição de íons de terras raras trivalentes apresentam elevada condutividade iônica quando comparados com a zircônia estabilizada com ítria, que é um eletrólito sólido padrão. Por isso, esses condutores de íons oxigênio à base de céria têm potencial de aplicação em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias (500-700°C). Uma das abordagens mais investigadas para otimização da condutividade elétrica e de outras propriedades destes materiais é a incorporação de um segundo aditivo. Neste trabalho, composições de céria-20% mol gadolínia com SrO, TiO₂ e SrTiO₃ como co-aditivos, em teores de 1; 2,5 e 5% em mol foram preparadas por reação em estado sólido. O principal objetivo foi verificar o efeito dos aditivos na densificação, na microestrutura e na condutividade elétrica da céria-gadolínia. Os compactos sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade aparente, difração de raios X e espectroscopia Raman para determinação das fases cristalinas, microscopia eletrônica de varredura para observar as diferentes microestruturas das composições, e medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os resultados mostraram que os aditivos exercem influência em todas as propriedades investigadas, mas de forma diferente dependendo do tipo e do teor. De forma geral, SrO exerce efeito benéfico na condutividade elétrica intergranular, mas prejudica a densificação. O TiO₂ promove um aumento na densificação da céria-gadolínia, mas aumenta também o bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão, além de resultar na formação da fase pirocloro Gd₂Ti₂O₇, quando adicionado em teores acima do limite de solubilidade. O SrTiO₃ não produz alterações na densificação da céria-gadolínia.

Palavras-chave: céria, aditivos, densificação, microestrutura, condutividade elétrica.

SINTERING, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GADOLINIA-DOPED CERIA WITH SrO, TiO₂ AND SrTiO₃

Maria Cely Freitas Dias

Abstract

Ceria containing trivalent rare-earths is a solid electrolyte with higher ionic conductivity than the standard yttria fully-stabilized zirconia ionic conductor. This property turns these ceria-based ionic conductors promising materials for application in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (500-700°C). One of the most utilized approaches to optimize the electrical conductivity and other properties of these materials is the introduction of a second additive. In this work, ceria-20 mol% gadolinia with additions of 1, 2.5 and 5 mol% of SrO, TiO₂ and SrTiO₃ as co-additives were prepared by solid state reaction. The main purpose was to investigate the effects of the co-additives on densification, microstructure and electrical conductivity of the solid electrolyte. Sintered pellets were characterized by apparent density, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and electrical conductivity by impedance spectroscopy. The additives were found to exert different influences in all studied properties. The way they influence the solid electrolyte properties depends on the type and content of the additive. SrO addition to doped ceria improves the intergranular conductivity, but decreases the apparent density of the pellets. Increase of densification was obtained with TiO₂ addition. This additive promotes increase of the blocking of charge carriers at the grain boundaries due to solute exsolution and formation of the pyrochlore Gd₂Ti₂O₇ phase at grain boundaries for contents in excess of the solubility limit. No influence on densification was found for SrTiO₃ additions.

Keywords: ceria, additives, densification, microstructure, electrical conductivity

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	1
Lista de Figuras	2
1. Introdução	5
2. Fundamentos Teóricos	7
2.1 Óxido de Cério	7
2.2 Soluções sólidas de céria-gadolínia	7
2.3 Aditivos Cerâmicos	11
2.4 Revisão Bibliográfica	12
<i>Adição de TiO_2</i>	13
<i>Adição de SrO</i>	14
<i>Adição de $SrTiO_3$</i>	17
2.5 Técnicas de Caracterização	18
<i>Análises Térmicas</i>	18
<i>Densidade Aparente</i>	19
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	21
<i>Difração de raios X</i>	23
<i>Espectroscopia Raman</i>	23
<i>Espectroscopia de impedância</i>	25
3. Materiais e Métodos	29
3.1 Materiais	29
3.2 Métodos	29

<i>Elaboração das Amostras</i>	29
<i>Métodos de Caracterização</i>	33
<u> Materiais Particulados</u>	33
<u> Materiais Conformados e Sinterizados</u>	34
4. Resultados e Discussão	36
5. Conclusões	64
6. Referências Bibliográficas	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Notação de Kröger e Vink para a descrição de defeitos puntiformes [8].	8
Tabela 2. Dados relativos aos materiais de partida.	29
Tabela 3. Denominação utilizada para as diferentes composições.	30
Tabela 4. Fichas ICSD para identificação das fases cristalinas.	33
Tabela 5. Valores de densidade e porosidade aparentes após sinterização a 1500°C por 3 h.	41
Tabela 6. Valores de energia aparente de ativação do processo de condução intragranular (a) e intergranular (b).	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia [11].	10
Figura 2. Variação da condutividade iônica em relação ao raio iônico do aditivo, para soluções sólidas de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,2}$ a 800 °C [15].	11
Figura 3. Diagrama de impedância idealizado de um eletrólito sólido: R= resistência (g=grão; cg=contorno de grão; eletr=eletrodo) e ω =frequência angular. A seta indica à direção do aumento da frequência.	27
Figura 4. Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO_3 .	31
Figura 5. Diagrama de blocos das etapas de preparação das composições contendo aditivos.	32
Figura 6: Curvas TG e DTA do carbonato de estrôncio.	36
Figura 7. Difratoograma de raios x do SrCO_3 após análise térmica.	37
Figura 8: Difratoogramas de raios X obtidos após a primeira (1) e segunda (2) calcinação da mistura de SrCO_3 e TiO_2 .	38
Figura 9. Curvas de retração linear dos compactos de céria-gadolínia pura (CG) e contendo 1% mol de SrO (CGS), TiO_2 (CGT) e SrTiO_3 (CGST).	39
Figura 10. Curvas da primeira derivada da retração linear obtidas a partir da figura 9, dos compactos: a) CGS e CGT, e b) CG e CGST.	40
Figura 11. Difratoograma de raios X da céria-gadolínia pura após sinterização a 1500°C por 3 h.	42
Figura 12. Difratoogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo diferentes teores de SrO após sinterização a 1500°C por 3 h.	42
Figura 13. Difratoogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo	42

diferentes teores de TiO_2 após sinterização a 1500°C por 3 h.	43
Figura 14. Difrátogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo diferentes teores de SrTiO_3 após sinterização a 1500°C por 3 h.	44
Figura 15. Espectros Raman das amostras contendo SrO sinterizadas a 1500°C por 3 h.	45
Figura 16. Espectros Raman das amostras contendo TiO_2 após sinterização a 1500°C por 3 h.	45
Figura 17. Espectros Raman das amostras contendo SrTiO_3 após sinterização a 1500°C por 3 h.	46
Figura 18. Imagens obtidas em microscópio ótico das amostras: (a) CG contendo 2,5% mol de SrO, (b) TiO_2 e (c) SrTiO_3 .	47
Figura 19. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra CG sinterizada a 1500°C por 3 h.	48
Figura 20. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de SrO sinterizadas a 1500°C por 3 h.	49
Figura 21. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de TiO_2 sinterizadas a 1500°C por 3 h.	51
Figura 22. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de SrTiO_3 sinterizadas a 1500°C por 3 h.	53
Figura 23. Diagrama de impedância da amostra CG na temperatura de 309°C .	
Figura 24. Diagramas de impedância das amostras contendo SrO na temperatura de 308°C .	54

Figura 25. Diagramas de impedância das amostras contendo TiO_2 na temperatura de 260°C .	55
Figura 26. Diagramas de impedância das amostras contendo SrTiO_3 . Temperatura de medida: (a) 258°C e (b) 301°C .	55
Figura 27. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da céria-gadolínia pura: g - grãos, cg - contornos de grão.	56
Figura 28. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de SrO .	58
Figura 29. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de TiO_2 .	59
Figura 30. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão da céria-gadolínia com adições de TiO_2 .	60
Figura 31. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de SrTiO_3 .	60
Figura 32. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão da céria-gadolínia com adições de SrTiO_3 .	61
	62

1. INTRODUÇÃO

O óxido de cério (ou céria), puro ou contendo aditivos é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar amplo potencial de utilização em catálise, como material para polimento, em sensores, e em células a combustível de óxido sólido (SOFC), como eletrólito sólido e/ou eletrodo, na conversão de energia química em energia elétrica [1].

A introdução de aditivos na céria tem como função principal modificar suas propriedades. Assim, por exemplo, a introdução de cátions de terras raras trivalentes promove um aumento substancial na condutividade iônica da céria. Dentre as terras raras trivalentes, aquelas que resultam em maior aumento da condutividade iônica são: Sm^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+} [2]. A condutividade iônica dessas soluções sólidas à base de céria a 800°C é equivalente àquela da zircônia estabilizada com ítria a 1000°C [3]. Dessa forma, essas soluções sólidas têm potencial aplicação em células a combustível de óxido sólido, que operam a temperaturas intermediárias (600-800°C) diminuindo a degradação dos materiais. Como consequência, as cerâmicas à base de céria vêm sendo extensivamente estudadas para fins de otimização de suas demais propriedades.

Considerando que a céria contendo gadolínia é um material de interesse tecnológico, uma possibilidade para obtenção de propriedades otimizadas é o emprego de um segundo aditivo, que pode tanto atuar como auxiliar de sinterização, quanto modificar uma ou mais de suas propriedades com o objetivo de melhorar seu desempenho.

Assim, os principais objetivos deste trabalho são:

- Estudo da densificação e da condutividade elétrica da céria contendo gadolínia com adições de SrO , SrTiO_3 e TiO_2 , em diferentes concentrações,
- Avaliação das diversas microestruturas obtidas, conforme o tipo e concentração do aditivo empregado, e

- Análise da eficiência dos aditivos na obtenção de cerâmicas densas e condutoras.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será feita uma breve explanação de algumas características físicas e químicas da céria e da solução sólida céria-gadolínia, além de uma revisão bibliográfica sobre a introdução dos aditivos estudados e, por fim, uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 Óxido de Cério

O óxido de cério possui uma estrutura cúbica tipo fluorita, grupo espacial $Fm3m$, similar à zircônia estabilizada, com número de coordenação igual a oito, ou seja, cada cátion está coordenado com oito ânions. Os íons Ce^{4+} podem sofrer redução a Ce^{3+} a baixas pressões de oxigênio e/ou a altas temperaturas [4]. A céria contendo aditivos trivalentes, assim como a zircônia estabilizada, apresenta características de condutor de íons oxigênio [5].

A condutividade iônica do óxido de cério puro é comparativamente pequena e dependente do teor de pureza dos materiais de partida (condutividade iônica extrínseca). Assim, a substituição parcial de íons Ce^{4+} por íons de menor valência é utilizada para aumentar a condutividade iônica. Isto acontece porque tanto na zircônia quanto na céria os portadores de carga, responsáveis pela condutividade iônica, são as vacâncias de oxigênio. Com a introdução de aditivos, os íons tetravalentes (Ce^{4+}) são substituídos por terras raras trivalentes (R^{3+}), ou terras alcalinas (R^{2+}), para produzir vacâncias de oxigênio (vacâncias aniônicas) para preservar a neutralidade elétrica [4, 5].

2.2 Soluções Sólidas de Céria –Gadolínia

As características elétricas da solução sólida de céria com adição de gadolína utilizada como eletrólito em células a combustível de óxido sólido, SOFC (*solid oxide fuel cell*) ou sensor de oxigênio, são influenciadas por fatores como pureza, homogeneidade química, densidade, uniformidade estrutural, área de contornos de grão e tamanho e concentração do aditivo [6, 7].

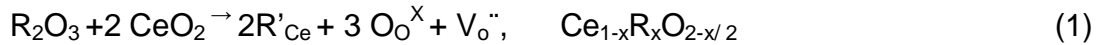
O óxido de gadolínio possui uma estrutura cúbica tipo C característica das terras raras e semelhante à estrutura cúbica tipo fluorita. Na estrutura fluorita, cada cátion está circundado por um cubo de oito ânions. A estrutura C - cúbica pode ser derivada removendo-se $\frac{1}{4}$ dos ânions e rearranjando-se os íons remanescentes [4]. Para 25% dos cátions, as vacâncias alinham-se ao longo da diagonal do cubo e os ânions estão localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. Todas as distâncias metal-oxigênio são iguais. Em relação aos cátions, as vacâncias estão alinhadas ao longo da diagonal da face do cubo formando um octaedro distorcido apresentando três diferentes valores de distâncias metal-oxigênio [4].

Kröger e Vink propuseram uma notação para expressar reações entre defeitos cristalinos [8]. Na Tabela 1 é reproduzida parte dessa notação.

Tabela 1. Notação de Kröger e Vink para a descrição de defeitos puntiformes [8].

Símbolo	Descrição
$V_o^{\bullet\bullet}$	vacância de oxigênio duplamente ionizada – carga efetiva duplamente positiva.
R'_{Ce}	cátion de terra rara trivalente ocupando a posição do cério – carga efetiva negativa.
O_o^x	oxigênio na sua posição na rede cristalina – carga efetiva nula.

Os íons de terras raras (R^{3+}) utilizados como aditivos substituem o íon Ce^{4+} com a formação de vacâncias de oxigênio (equação 1) [6, 7]. Utilizando a notação de Kröger e Vink [8]:



na qual R'_{ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} na rede cristalina por um íon R^{3+} , O_O^X representa os íons oxigênio da estrutura cristalina e V_O'' representa a vacância de oxigênio.

A equação que permite o cálculo da densidade da céria contendo terras raras para o modelo da equação 1 é apresentada a seguir [9, 10]:

$$D_{vac} = 4 \cdot (x \cdot M_R + (1-x) \cdot M_{ce} + (2-x/2) \cdot M_O) / N_A \cdot a^3 \quad (2)$$

na qual M_R , M_{ce} e M_O são as massas atômicas dos elementos, N_A é a constante de Avogadro, a é o parâmetro de rede para a estrutura cúbica e x refere-se ao teor de Gd em $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ [9].

A 1400°C, o óxido de gadolínio é 100% solúvel na céria [4]. Para a solução sólida de CeO_2 : 20% mol Gd_2O_3 , o parâmetro de rede indicado na ficha ICSD 28796 é 0,5423 nm. Utilizando este valor na equação 2 obtém-se para a densidade teórica da composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ o valor de 7,245 g. cm^{-3} .

O modelo da estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia é ilustrado na figura 1 [11]. Os círculos vazios representam, exceto quando indicado, os íons oxigênio. Os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos, de maneira alternada. O cubo vazio mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa uma vacância de oxigênio. O deslocamento dos íons O^{2-} da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas.

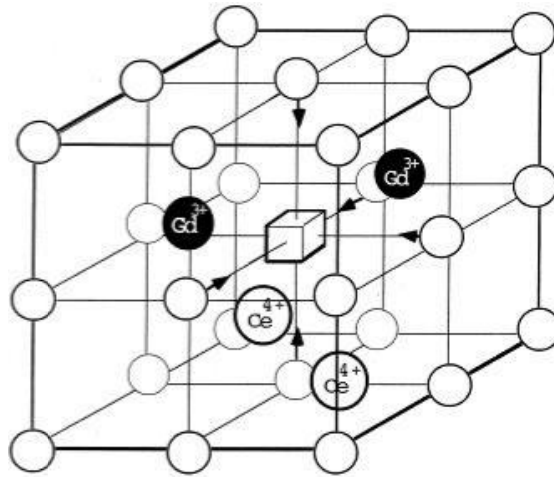


Figura 1. Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia [11].

Como mencionado acima, a condutividade iônica da céria pura é relativamente baixa, assim a introdução de aditivos se faz necessária. Resultados experimentais reportados na literatura mostraram que a condutividade iônica máxima é obtida com aditivos que possuem raio iônico próximo ao raio do elemento da matriz (elemento hospedeiro) [4, 5, 11, 12], o que permite que não ocorra de forma substancial nem expansão nem contração na rede cristalina [11, 12]. Disto resulta uma energia de associação mínima entre o aditivo e as vacâncias de oxigênio. A condutividade iônica é também dependente do método utilizado para a preparação das amostras [13]. O raio iônico ideal é um valor próximo a 0,104 nm, para cátions trivalentes em sistemas de óxido de cério [12]. Este valor está próximo ao valor do raio iônico do Gd^{3+} , que é igual a 0,1505 nm [14]. O raio iônico do Ce^{4+} é igual a 0,097 nm [14].

A figura 2 mostra os valores de condutividade iônica para o óxido de cério contendo terras raras trivalentes (R_2O_3), em função do raio iônico do aditivo [15]. Pelo gráfico observa-se um aumento da condutividade com o aumento do raio iônico, que atinge um dos mais elevados valores para o cátion Gd^{3+} , mas para $r > 1,09$ nm a condutividade iônica diminui.

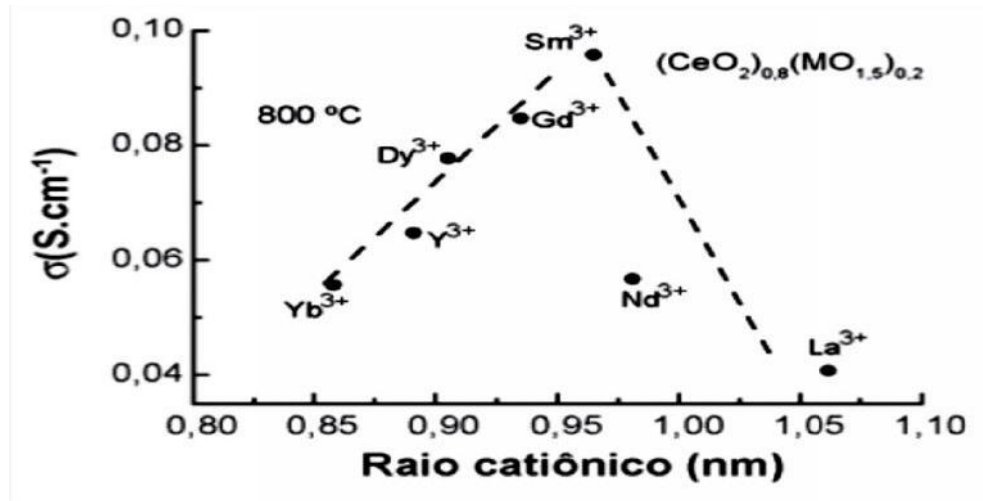


Figura 2. Variação da condutividade iônica em relação ao raio iônico do aditivo, para soluções sólidas de $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{RO}_{1,5})_{0,2}$ a 800 °C [15].

Valores similares de condutividade são conseguidos a temperaturas de 1000°C para ZrO_2 : 9 mol% Y_2O_3 (0,12 S. cm⁻¹) [16] e a 800 °C para CeO_2 : 10% mol Gd_2O_3 (0,12 S.cm⁻¹) [17]. Portanto, a solução sólida de óxido de cério com adição de gadolínia vem sendo estudada para aplicações em células a combustível de óxido sólido que devem operar a temperaturas intermediárias (600 °C a 800 °C) [17, 18].

2.3 Aditivos Cerâmicos

De forma geral, o uso de aditivos durante a sinterização de materiais cerâmicos constitui uma abordagem efetiva para a fabricação de produtos com alta densidade e tamanho de grãos controlado. Os aditivos utilizados na sinterização de materiais cerâmicos podem ter diversas finalidades: estabilizadores de fase são aqueles que têm por objetivo estabilizar à temperatura ambiente uma fase de alta temperatura; modificadores ou dopantes têm, como principal função modificar uma propriedade, para que a cerâmica sinterizada apresente essa propriedade com magnitude otimizada; e os mais conhecidos são os auxiliares de sinterização, que também podem ter várias

finalidades, tais como, aumentar a taxa de densificação, evitar o crescimento exagerado de grãos ou favorecer um mecanismo específico de sinterização. Devido a esta multiplicidade de funções, o efeito produzido pelos aditivos é ainda pouco entendido, e cada caso é estudado separadamente. Por isso também a seleção de aditivos tem sido feita de forma empírica para cada material em estudo.

Os aditivos podem exercer influência tanto nos fatores cinéticos quanto termodinâmicos durante a sinterização [19]; podem alterar a química de defeitos (tipo e teor) do material em estudo e, dessa forma, podem produzir modificação no coeficiente de difusão para o transporte de íons na estrutura cristalina (D_e). A segregação do aditivo pode também alterar a estrutura e a composição de superfícies e interfaces, modificando o coeficiente de difusão nos contornos de grão (D_{cg}), o coeficiente de difusão superficial (D_s) e o coeficiente de difusão para a fase vapor (D_g) (relacionado com o processo de evaporação-condensação). A segregação pode, além disso, modificar as energias interfaciais de tal modo que atue termodinamicamente produzindo mudanças nas energias das interfaces sólido-vapor (γ_{sv}) e dos contornos de grão (γ_{cg}). Outra consequência da segregação dos aditivos é que podem também alterar a mobilidade dos contornos de grão (M_{cg}). Em princípio um aditivo de sinterização irá modificar todos esses fatores. Como resultado, além do efeito desejado, um aditivo cerâmico pode produzir efeitos indesejáveis na cerâmica sinterizada.

2.4 Revisão Bibliográfica

A utilização de um segundo aditivo nas soluções sólidas à base de céria tem sido estudada para atuar como auxiliar na sinterização, e/ou promover o aumento do domínio eletrolítico (extensão em temperatura e pressão parcial de oxigênio na qual o material é um condutor puramente iônico), e/ou auxiliar na "remoção" de impurezas existentes nos contornos de grão (efeito *scavenger*) ou ainda, aumentar a condutividade iônica. Considerando que o uso de SrO, TiO₂ e de SrTiO₃ como co-

aditivos foram pouco estudados, a seguir é feita uma breve revisão bibliográfica do efeito desses óxidos tanto como aditivo quanto como co-aditivo.

Adição de TiO₂

A adição de TiO₂ à céria foi relativamente pouco estudada. A substituição de Ce⁴⁺ por Ti⁴⁺ não produz aumento na concentração de vacâncias de oxigênio, não sendo então esperada nenhuma alteração na condutividade elétrica. O raio iônico do Ti⁴⁺ (0,74 Å) é menor que o do Ce⁴⁺ (0,97 Å) e Gd³⁺ (1,063 Å), o que resulta em diminuição do parâmetro de rede da céria-gadolínia.

Jurado [20] estudou o efeito da adição de 1 mol% de TiO₂ na céria-gadolínia com uma pequena quantidade de sílica. A mistura foi preparada por reação em estado sólido e sinterizada a 1450°C/4 h. A densidade relativa das amostras sinterizadas foi superior a 98% e não foi verificado crescimento exagerado de grãos. As amostras com pequena quantidade (~ 500 ppm) de sílica apresentaram resistência elétrica intergranular duas vezes superior às amostras contendo titânia. A condutividade elétrica aumentou e este efeito foi atribuído à presença de uma fase secundária condutora nos contornos de grão e à remoção parcial da sílica dos contornos de grão para as regiões de junções triplas.

Cutler e colaboradores [21] verificaram que o óxido de titânio é eficaz como auxiliar de sinterização nas soluções sólidas de céria. A adição de óxido de titânio em teores menores que 2% mol na composição Ce_{1-x-y}Ln_xTi_yO_{2-δ} (Ln=lantanídeos) aumentou a sinterabilidade do eletrólito produzindo uma solução sólida condutora de baixo custo.

Pikalova e colaboradores [22] estudaram as propriedades da céria-gadolínia contendo TiO₂ em teores que variaram de 0 a 6% mol. Por meio de análise de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura estimaram que o limite de solubilidade do TiO₂ na céria-gadolínia a 1520°C é 1,2% mol. Além disso, verificaram que variando

o teor de TiO_2 de 1 a 4% mol a densidade aumentou, e o maior valor foi obtido para as amostras com 4% mol de TiO_2 (95% da densidade teórica). No entanto, para essas amostras houve diminuição da condutividade elétrica devido ao aparecimento da fase $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de menor condutividade elétrica. Assim, o melhor teor de TiO_2 para sinterização e propriedades elétricas foi estimado em 2% mol.

Adição de SrO

Sabe-se há muito que os óxidos alcalino terrosos são parcialmente solúveis na céria formando soluções sólidas substitucionais [23, 24]. A solubilidade dos aditivos na céria é proporcional ao tamanho dos seus raios iônicos, de modo que devem ter tamanhos próximos. Assim como muitos óxidos alcalino terrosos, o SrO (raio iônico do $\text{Sr}^{2+} = 0,125$ nm) também tem raio iônico pouco superior ao do cério (raio iônico do $\text{Ce}^{4+} = 0,097$ nm), o que possibilita que seja parcialmente solúvel na rede cristalina da céria. Entretanto, a incorporação de SrO na rede da céria faz aumentar sua constante de rede até o limite de solubilidade [23]. A diferença de valência entre Ce^{4+} e Sr^{2+} favorece a formação de vacâncias aniônicas responsáveis pelo processo de condução elétrica na céria, da mesma forma que os cátions trivalentes.

Yahiro e colaboradores [25] mostraram que adições de SrO à céria resulta em aumento da condução iônica, mesmo para teores acima do limite de solubilidade, a partir do qual diminui de forma gradual. Estes mesmos autores mostraram que o parâmetro de rede da céria aumenta com o teor de SrO até 8% em mol, acima desse valor foi observada uma fase secundária identificada como SrCeO_3 . Os autores mostraram também que o número de transporte iônico (razão entre a condutividade iônica e a condutividade total) permaneceu próximo a 1 até o limite de solubilidade em temperaturas de 600-900°C, devido à formação de vacâncias, e foi pouco influenciado pela formação de SrCeO_3 . Entretanto esse valor (número de transporte iônico) tornou-se relativamente baixo para $x > 0,4$ na $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SrO})_x$, pela grande concentração da

fase SrCeO_3 . As amostras atingiram densidade relativa de 96% após serem sinterizadas entre 1450-1650°C.

Milliken e Guruswamy [26] mostraram que uma célula a combustível unitária utilizando como eletrólito sólido a céria contendo SrO apresentou estabilidade eletroquímica relativamente baixa, a qual após um período de 1000 h a 800°C sofreu redução em sua performance. Isto foi atribuído à difusão do Sr que se tornou instável quando a célula foi exposta à atmosferas redutoras. Observaram a precipitação e formação de SrO com conseqüente diminuição na condutividade iônica.

Preda e Melinescu [27] estudaram amostras de céria contendo SrO (5% e 10%). As amostras foram sinterizadas entre 1250-1650°C. Observaram duas fases secundárias: SrCeO_3 e $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{O}_5$, dependendo do teor de SrO.

Ren e colaboradores [28] estudaram o efeito de alcalino terrosos como co-aditivos na céria contendo diferentes lantanídeos. Para as amostras de todas as composições foi obtida densidade relativa de ~ 95%. A incorporação do co-aditivo na rede cristalina foi confirmada por medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*). Os autores verificaram que houve aumento na intensidade do pico de absorção do oxigênio devido à adição dos óxidos a solução sólida céria-samária na seguinte ordem: MgO, SrO e CaO. Para o número de transporte iônico, um maior aumento em função do aditivo ocorreu para CaO seguido de SrO. A melhoria na condutividade elétrica foi também comprovada.

Mori e colaboradores [29] relataram um efeito negativo do SrO na céria-gadolínia com relação à sinterização. O limite de solubilidade determinado nesse trabalho foi < 4% em mol de SrO a 1430°C. Após o material utilizado para compor o catodo ser aquecido a 1200°C por 20 horas, o parâmetro de rede aumentou significativamente para pequenas adições de SrO e o composto SrCeO_3 com estrutura tipo perovskita foi detectado, como fase secundária, para teores de SrO superiores a 4%, o que prejudica a sinterização. Estes autores realizaram a síntese das composições por método químico.

Kim e colaboradores [30] adicionaram o SrO à céria-10% mol gadolína para estudar sua melhoria na condução do contorno de grão de duas formas: 1-gotejaram uma solução de acetato de estrôncio sobre a superfície maior de uma pastilha de céria-10% mol gadolína contendo cerca de 500 ppm de SiO₂ propositalmente adicionado. A amostra foi sinterizada a 1500°C/4 h. 2-adicionaram por mistura de óxidos o acetato de Sr seguido de moagem, prensagem e sinterização sob as mesmas condições. Como resultados mais importantes mostraram a difusão do SrO pela análise por microsonda eletrônica de diversas secções das amostras. A condutividade elétrica e as observações feitas em microscópio eletrônico de varredura se basearam em diferentes espessuras da amostra, com a finalidade de traçar um perfil de concentração do SrO na matriz de céria. Por meio de análise por microsonda eletrônica obtiveram os perfis de concentração do Sr e do Si, o que demonstrou que na região mais externa, com maior teor de Sr, havia menor concentração de Si. Nesse processo o Si foi “retirado” (efeito *scavenger*) pela migração do Sr. Com isso, foi explicado o aumento significativo na condutividade iônica (120 vezes) da céria-gadolína.

Cho e colaboradores [31] estudaram a adição de SrO à céria-gadolína com a finalidade principal de determinar a concentração de aditivo mais eficaz que proporcionasse um mecanismo de “limpeza” dos contornos de grão e, portanto, diminuindo o efeito deletério da sílica. O fator de limpeza (definido com a razão entre as condutividades intergranulares antes e após a introdução do aditivo) aumentou abruptamente por aproximadamente 510 vezes para pequenas concentrações do SrO (até 1% mol), em seguida diminuiu gradualmente para aproximadamente 170 vezes com a introdução de mais aditivo. Assim, conforme o aumento no teor do aditivo também ocorreu diminuição na condutividade iônica, o que foi atribuído à formação da fase secundária SrCeO₃, que foi observada em microscópio eletrônico de varredura, apenas para adições igual ou superiores a 5% mol.

Suresh e Roy [32] estudaram o efeito da adição de SrO na céria-20% mol gadolína. As medidas de espectroscopia de impedância revelaram um aumento na condutividade iônica de três vezes quando confrontado com a céria-gadolína sem o aditivo. Isto foi atribuído ao aumento na densificação e no tamanho dos grãos das

amostras contendo SrO resultando em aumento da condutividade elétrica total. Esse aumento da condutividade elétrica total foi atribuído à maior concentração de vacâncias de oxigênio pela incorporação do aditivo.

Horovistiz e Muccillo [33] investigaram os efeitos da substituição parcial de óxido de estrôncio na densificação e na condutividade elétrica da céria-20% mol gadolína, em amostras preparadas por método químico. A quantidade de aditivo variou de 1 a 2% mol em metal. As soluções sólidas foram obtidas via técnica de complexação de cátions, e os compactos foram sinterizados a 1500°C. O estudo da retração linear dos compactos por dilatométrica mostrou que a retração total (até 1500°C) para a céria-gadolína é 15%, enquanto que aumenta para 17,5% para a solução sólida contendo 2% mol Sr. O tamanho médio de grãos também aumentou com o teor de estrôncio (1,5 µm e 2,8 µm para as amostras contendo 1 e 2% mol Sr). Os resultados de medidas elétricas mostraram que a adição de estrôncio aumentou tanto a condutividade dos grãos quanto dos contornos de grão. O aumento na condutividade intragranular se mostrou independente do teor do aditivo. A condutividade intergranular, por outro lado, aumentou gradativamente com o aumento no teor de Sr. Este último foi atribuído a um possível efeito *scavenger*, devido à sílica sempre existente nos materiais precursores. Por fim, esses resultados mostraram também que a forma como o segundo aditivo é incorporado (por reação em estado sólido ou por métodos químicos) influencia seu efeito nas propriedades da solução sólida.

Adição de SrTiO₃

Não foram encontrados trabalhos publicados na literatura sobre o efeito de adições de SrTiO₃ à céria-gadolína na forma de monolitos (*bulk*). O trabalho mais significativo diz respeito ao uso de SrTiO₃ como substrato em filmes finos de céria-gadolína [34]. Em geral, substratos de MgO são empregados na produção de filmes porque são isolantes. Mas, a diferença de parâmetros de rede do MgO (a_{MgO}) e da céria-gadolína, CG (a_{CG}) é elevada ($\{a_{CG} - a_{MgO}\}/a_{CG} \times 100 = 9,1\%$), enquanto que para

o SrTiO₃ essa diferença é de apenas 1,9%. Assim, os filmes suportados em MgO contêm contornos de grão e são policristalinos, enquanto que os filmes suportados em SrTiO₃ são epitaxiais e, portanto, monocristalinos. Os autores verificaram, nesse caso, que a condutividade elétrica é mais elevada no filme devido à inexistência de bloqueio aos portadores de carga.

Em trabalho subsequente [35] foi mostrado o efeito da introdução de uma camada de 50 nm de SrTiO₃ entre o filme de céria-samária e o substrato de MgO. Também foi observado aumento da condutividade elétrica com a introdução da camada de SrTiO₃.

2.5 Técnicas de Caracterização

Neste item serão sucintamente descritos os princípios das técnicas de caracterização utilizadas: análises térmicas, densidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia de impedância.

Análises Térmicas [36, 37]

As análises térmicas são técnicas que medem variações nas propriedades químicas e físicas dos materiais em função da temperatura. Quando a variável analisada é a massa esta é denominada termogravimetria, sendo a perda ou ganho de massa determinada em função da temperatura ou do tempo.

Num experimento típico a amostra é colocada em um cadinho ou porta-amostra acoplado a uma balança de precisão inserida em um forno elétrico (termobalança). Os equipamentos atuais permitem traçar um perfil de temperatura x tempo de forma linear. Fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra podem

influenciar o resultado obtido nesta análise. Entre os principais fatores instrumentais estão a razão de aquecimento e a atmosfera do forno. Dentre as características das amostras, uma das principais é a quantidade de amostra analisada. O resultado é obtido na forma de uma curva (curva termogravimétrica) onde é plotada a variação da massa com o tempo ou temperatura.

Outra análise de interesse é a térmica diferencial que mostra a variação da temperatura entre a amostra a ser analisada e um material de referência, quando ambos são submetidos a uma programação de temperatura. Em geral, o material de referência é a alumina. Esta análise permite medir as variações de energia, as quais correspondem as variações de conteúdo de calor ou do calor específico da amostra. Por essa razão as curvas de análise térmica diferencial permitem identificar muitos fenômenos físicos e químicos resultantes de mudanças na entalpia do material representadas por picos endotérmico e exotérmicos, tais como transformações de fase, reações de oxidação e redução, decomposição térmica, etc. O resultado obtido é uma curva (curva termodiferencial) contendo picos endotérmicos e exotérmicos, devidos às reações que aconteceram no intervalo de temperatura de medida.

A dilatometria (ou termodilatometria) é um tipo de análise térmica onde a variação na dimensão linear de uma amostra é monitorada em função da temperatura. Esta técnica é eficiente para estudar o comportamento de uma série de materiais sob condições de variação de temperatura, como as transformações martensíticas, a evolução do processo de sinterização de um corpo cerâmico, e o coeficiente de expansão térmica do material. O resultado obtido é uma curva de retração ou de expansão linear em função da temperatura ou do tempo.

Densidade Aparente [38, 39]

A densidade aparente de um material é por definição obtida por meio da razão entre a massa e o volume da amostra. Nas cerâmicas policristalinas existem espaços

vazios preenchidos por ar (poros) e defeitos. Assim, de acordo com o que é considerado nas medições de massa e volume podem ser definidos diversos tipos de densidade: real, cristalográfica, teórica e aparente.

A densidade real é aquela que considera apenas a parte sólida da amostra e é determinada pelo método do picnômetro. A densidade cristalográfica é a do monocristal, enquanto que a densidade teórica é a de materiais policristalinos. Em ambos os casos, a massa é calculada pelas massas atômicas dos elementos constituintes e o volume é determinado pelos parâmetros de rede, obtidos por difração de raios X. A densidade aparente é aquela que considera não somente a parte sólida, mas também os poros acessíveis (poros abertos). Os principais métodos para sua determinação são: geométrico e de imersão utilizando o princípio de Arquimedes.

O cálculo da densidade pelo método geométrico (densidade geométrica) requer medidas de dimensões (diâmetro e espessura no caso de amostras cilíndricas) e massa da amostra. A substituição desses dados na equação (3) fornece a densidade do material.

$$D_g = \frac{m}{V} \quad (3)$$

O método de imersão utiliza o princípio de Arquimedes. Neste método, as amostras são mergulhadas em um líquido inerte (água destilada, em geral) e fervidas por 2 horas. Após o resfriamento das amostras ao ar são realizadas as medidas de massa imersa e úmida. Na sequência, as amostras são colocadas na estufa para secagem, e as medidas de massa seca são realizadas. Por meio da equação (4) os dados obtidos podem ser relacionados com a densidade de acordo com a equação:

$$D_{hid} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot D_a \quad (4)$$

na qual D_{hid} representa a densidade hidrostática; m_s a massa seca; m_u a massa úmida; m_i a massa imersa, e D_a a densidade da água na temperatura de medida.

A partir da medida da densidade pelo método da imersão é também possível calcular a porosidade aparente, de acordo com a norma ASTM C20-00 [39]:

$$P_a = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

na qual P_a é a porosidade aparente, m_u , m_s e m_i são as massas úmida, seca e imersa, respectivamente.

Microscopia Eletrônica de Varredura [40]

A análise microestrutural (escala micrométrica, submicrométrica e nanométrica) de um material fornece informações sobre a forma como a microestrutura, defeitos e propriedades estão dispostos no material e, partindo disto, identifica suas características. Em geral, o microscópio óptico e o eletrônico de varredura são os mais utilizados para esse tipo de análise.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma das técnicas mais adequadas nestas análises, pois tem um aumento máximo de até 900 000 vezes dependendo do material, e resolução de 2 a 5 nm, enquanto o óptico tem aumento máximo de ~2000 vezes e resolução de 0,5 μm . A vantagem do MEV em relação ao microscópio eletrônico de transmissão é a facilidade de preparo da amostra, entretanto, o seu aumento máximo é menor.

Na microscopia eletrônica a região de análise interage com um feixe de elétrons, e a microscopia óptica utiliza luz. No microscópio eletrônico de varredura a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra gera principalmente a emissão dos seguintes sinais: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger e fótons.

À medida que o feixe de elétrons vai varrendo a amostra identifica-se um tipo de sinal, de forma que a profundidade será maior se a energia do feixe também o for. Os elétrons secundários correspondem aos sinais gerados na superfície da amostra, uma região da ordem de nm, com energia inferior a 50 eV e fornecem a imagem de maior resolução no MEV. Os elétrons retroespalhados, que também contribuem para a formação da imagem no MEV possuem energia mínima maior que 50 eV, e energia máxima igual à dos elétrons do feixe primário. No entanto, se o sinal resultante das interações ocorrer mais para o interior da amostra, uma vez que é de baixa energia, será gerada uma imagem com resolução menor que a da imagem dos elétrons secundários.

Os elétrons secundários são definidos por meio da baixa energia (< 50 eV) com a qual são emitidos da amostra. Através de interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos dos átomos da amostra, os elétrons secundários são ejetados. A imagem obtida com os sinais dos elétrons secundários é de alta resolução e fornece detalhes da topografia da superfície da amostra.

A sequência de colisões elásticas e inelásticas resulta no sinal dos elétrons retroespalhados, os quais são definidos por possuírem energia que varia de 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados que sofreram espalhamento elástico (com energia próxima à dos elétrons primários) formam a maior parte do sinal. Esse sinal revela uma imagem característica de variação de composição e também da topografia da amostra. Como resultado, são obtidas imagens da superfície das amostras mostrando a microestrutura típica da microrregião varrida pelo feixe.

Difração de raios X [41]

A difração de raios X é uma técnica muito útil no estudo das características estruturais dos materiais. Isso porque possibilita a determinação da estrutura cristalina. Disto resulta que, características específicas como a identificação de fases cristalinas, análise quantitativa, determinação de parâmetros de rede, tamanho médio do cristalito, etc., podem ser obtidas com esta técnica.

Considerando que os átomos de um reticulado cristalino estão regularmente espaçados, quando um feixe de raios X de comprimento de onda da ordem deste espaçamento incidir sobre a amostra ocorrerá interferência construtiva e interferência destrutiva. A interferência construtiva ou difração no cristal obedece a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

na qual λ e θ são o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo de difração, respectivamente, d é a distância interplanar e n é a ordem da difração, em geral igual a 1. O resultado de uma análise típica obtida num difratômetro é chamada de padrão ou perfil de difração ou ainda difratograma de raios X, e consiste de uma sequência de picos cujas posições em 2θ são característicos de cada amostra. Assim, as substâncias cristalinas possuem seus perfis de difração arquivados em um banco de dados (JCPDF, ICDD ou ICSD). A consulta a este banco de dados permite a identificação das fases cristalinas em amostras cerâmicas.

Espectroscopia Raman [42]

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização baseada em radiação monocromática. Esta técnica possui alta resolução, e assim como a técnica de espectroscopia do infravermelho permite informações sobre os níveis vibracionais e sobre a estrutura das moléculas. Além disso, realiza análises em profundidade maior que a difração de raios X. O movimento vibracional dos núcleos está localizado na região do infravermelho e a sua interação com a radiação eletromagnética origina o espectro vibracional nessa região.

As espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas muito semelhantes, entretanto diferem com relação à forma de interação com a vibração. A espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho está associada à variação do momento de dipolo com a vibração, onde esse processo é ressonante e a frequência absorvida ou emitida é idêntica à de oscilação do dipolo. A espectroscopia Raman está associada à variação da polarizabilidade com a vibração e é devida ao espalhamento inelástico, que é resultado da interação das moléculas da amostra com a radiação monocromática de energia maior que as vibracionais. As frequências vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências da radiação espalhada e a da radiação incidente, as quais podem ser maior (espalhamento anti-Stokes), menor (espalhamento Stokes) ou igual (espalhamento Rayleigh). Uma vez que o espalhamento é elástico, o espalhamento Rayleigh não fornece nenhuma informação vibracional sobre a molécula. O espalhamento Stokes é mais utilizado nesta técnica devido a maior intensidade de seu sinal em relação ao espalhamento anti-Stokes. Para as duas técnicas a radiação monocromática, em geral um feixe de laser é aplicada diretamente na amostra sem que seja necessário fazer qualquer preparação.

O resultado de uma análise por espectroscopia Raman consiste de um perfil contendo bandas localizadas em função do número de onda, que são características do material em estudo. De forma análoga à difração de raios X, no caso da espectroscopia Raman a avaliação dos espectros é feita por comparação com os dados publicados na literatura. Diferentemente da difração de raios X, não existe um banco de dados onde os espectros Raman das diversas substâncias cristalinas estejam catalogados.

Espectroscopia de Impedância [43, 44]

Muitas técnicas são utilizadas para medir a condutividade elétrica dos materiais, as quais são identificadas de acordo com o tipo de corrente aplicada (corrente alternada, *ac*, ou corrente contínua, *dc*) com dois três ou quatro terminais (ou pontas de prova). Os materiais cerâmicos policristalinos se comportam como um dielétrico. Por isso, quando submetidos a um campo elétrico sua resposta pode ser interpretada com o auxílio de circuitos elétricos compostos basicamente de elementos resistivos e capacitivos.

Desta forma, quando um dielétrico é submetido a uma corrente *dc* a tensão *V* está relacionada com a corrente pela lei de Ohm:

$$V = RI \quad (7)$$

na qual *R* é a resistência da amostra e representa a dificuldade encontrada pelos portadores de carga em atravessar a amostra. Porém quando o circuito é *ac*, além dos resistores os elementos capacitores, *C*, e indutores, *L*, também oferecem resistência à passagem da corrente alternada. Esse tipo de resistência é chamado de reatância. O efeito conjunto da resistência e da reatância é chamado de impedância. A impedância *Z* pode ser escrita como:

$$V = ZI \quad (8)$$

Os resultados de impedância são representados no plano complexo que, em amostras cerâmicas policristalinas resultam em semicírculos que descrevem as resistências e capacitâncias referentes aos fenômenos que ocorrem na amostra.

Devido às limitações experimentais, nem todos os materiais cerâmicos são facilmente medidos por espectroscopia de impedância. Os materiais de interesse para este trabalho são chamados de eletrólitos sólidos, porque apresentam valores de condutividade iônica semelhantes aos dos eletrólitos líquidos, mas a uma dada temperatura.

Experimentalmente a medida da impedância é feita numa célula simétrica do tipo:



onde Me é o metal utilizado como eletrodo (Ag, Pt, etc.).

Uma tensão elétrica ac é aplicada na amostra e é medida a corrente resultante que atravessa a célula. Em eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio, o espectro de impedância resultante ideal é mostrado na figura (3). Neste gráfico, vários semicírculos são observados. O significado de cada um dos semicírculos foi elucidado por Bauerle [43] em um eletrólito sólido de zircônia-ítria. O semicírculo de frequência mais alta, mais à esquerda, foi atribuído a condutividade no interior dos grãos, o semicírculo central de frequência intermediária foi identificado como o bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão (uma vez que não existe em monocristais), o de frequência mais baixa, à direita, está relacionado com as reações que ocorrem na interface entre o eletrólito e os eletrodos.

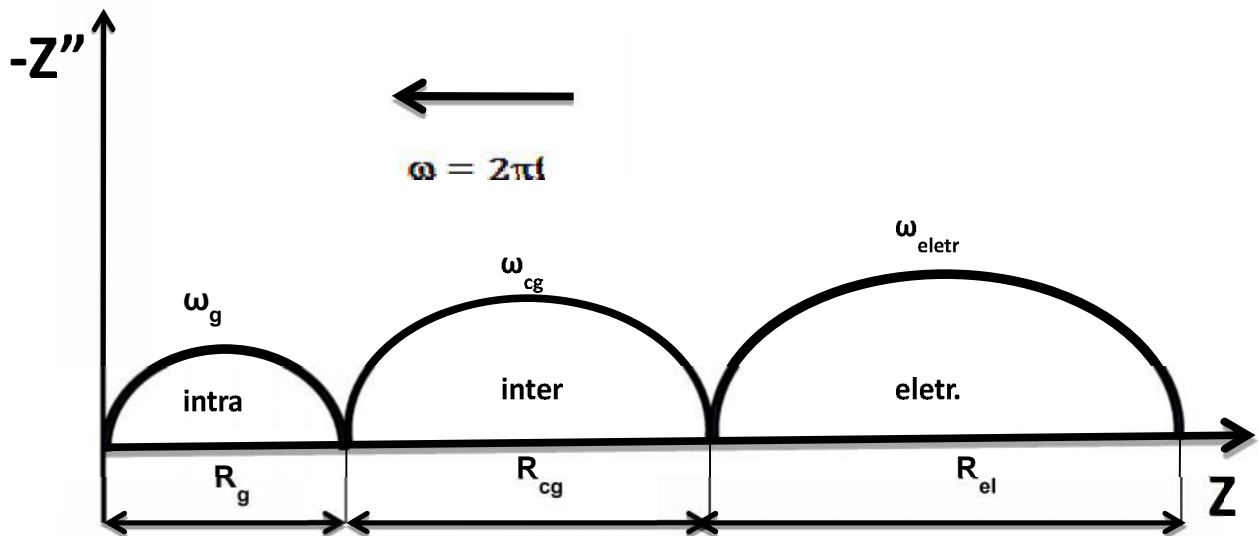


Figura 3. Diagrama de impedância idealizado de um eletrólito sólido: R= resistência (g=grão; cg=contorno de grão; eletr.=eletrodo) e ω =frequência angular. A seta indica à direção do aumento da frequência.

Com os dados obtidos no diagrama de impedância (resistência, R, de cada componente) calcula-se a resistividade elétrica, ρ , ou a condutividade, σ :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S} \quad (9)$$

na qual l é a espessura da amostra e S a área seccional.

O diferencial dessa técnica *ac* é que mede a variação da resistência de uma amostra em função da temperatura e da frequência, enquanto em outras técnicas apenas a temperatura é variável. Além disso, essa técnica é a única que correlaciona aspectos da microestrutura com os componentes da resistividade total no eletrólito.

A resistividade elétrica total de um eletrólito sólido é dada pela soma da resistividade intragranular e do bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão ou em poros ou em fases secundárias.

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura está relacionada a equação de Arrhenius:

$$\frac{\rho}{T} = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad \text{e} \quad \sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (10)$$

na qual ρ_0 e σ_0 são chamados pré-exponenciais; E a energia de ativação para o processo de condução; k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

O gráfico de $(\ln \sigma T) \times (10^3/T)$ apresenta um segmento de reta e, por meio do coeficiente angular, obtém-se a energia de ativação térmica do processo de condução.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão fornecidas informações sobre os materiais de partida utilizados na preparação das composições estudadas, os métodos empregados para elaboração de pastilhas e as técnicas de caracterização.

3.1 Materiais

Os materiais de partida utilizados são listados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados relativos aos materiais de partida.

	Céria-20% mol gadolína	Carbonato de estrôncio	Óxido de titânio
Fabricante	Fuel Cell Materials	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Grau de pureza (%)	>99,5	99,99	99,95
Fórmula molecular	$Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$	$SrCO_3$	TiO_2
Massa molecular (g/mol)	173,946	147,63	79,87
Densidade (g/cm ³)	7,243*	3,7	4,23
Temperatura de fusão (°C)	-	1100	1830-1850

*ICSD#28796

Esses materiais foram empregados como recebidos.

3.2 Métodos

Será inicialmente descrito o método de elaboração das amostras e, em seguida, serão relacionados os métodos de caracterização das mesmas.

Elaboração das Amostras

O método utilizado para a obtenção das composições estudadas foi o da mistura dos reagentes de partida seguida de reação em estado sólido em alta temperatura.

Foram preparadas as seguintes composições:

- (1) céria-20% mol gadolína com adição de $x\text{SrO}$,
- (2) céria-20% mol gadolína com adição de $x\text{TiO}_2$ e
- (3) céria-20% mol gadolína com adição de $x\text{SrTiO}_3$

Os aditivos foram introduzidos nas proporções $x = 1; 2,5$ e 5% em mol. A Tabela 3 relaciona a denominação que será empregada de acordo com o aditivo utilizado.

Tabela 3. Denominação utilizada para as diferentes composições.

Composição	Sigla
Céria-20% mol gadolína	CG
Céria-20% mol gadolína contendo $x\text{SrO}$	CGS
Céria-20% mol gadolína contendo $x\text{TiO}_2$	CGT
Céria-20% mol gadolína contendo $x\text{SrTiO}_3$	CGST

O SrTiO₃ foi preparado a partir do SrCO₃ e TiO₂. O carbonato de estrôncio e o óxido de titânio foram secos, pesados em proporções estequiométricas, homogeneizados em recipientes de polietileno contendo meios de moagem de zircônia (esferas de zircônia tetragonal policristalina, Tosoh Co, Japão) em misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C) por 1 h. Após homogeneização a mistura foi calcinada a 1250°C por 12 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, em forno tipo caixa (Lindberg, BlueM). Após resfriamento, a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata e o tratamento térmico de calcinação foi repetido mais uma vez para obtenção da fase desejada. A verificação da fase cristalina foi feita por difração de raios X. A figura 4 mostra a sequência de preparação do SrTiO₃.

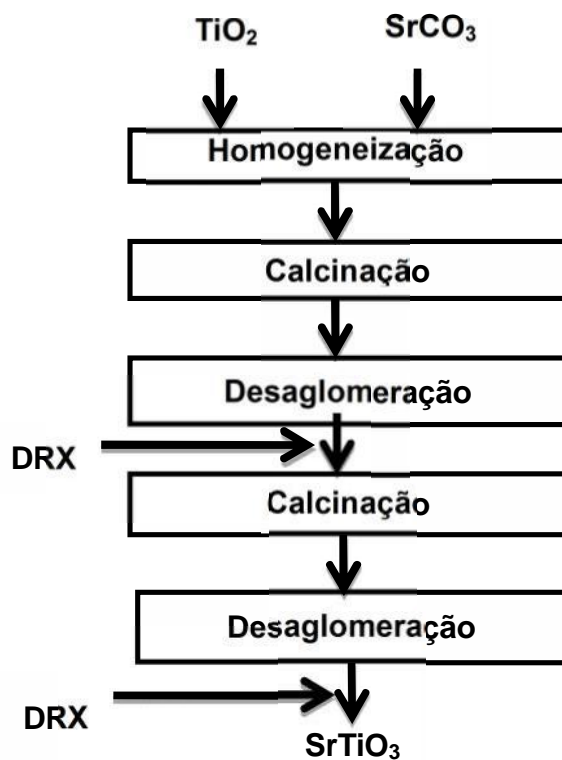


Figura 4. Diagrama de blocos das etapas de preparação do SrTiO₃.

Todos os materiais de partida foram secos em estufa antes de sua utilização. Em seguida, quantidades estequiométricas dos materiais de partida e do SrTiO_3 foram pesadas em balança analítica (Mettler modelo H315). As misturas foram feitas em almofariz de ágata em meio alcoólico (álcool isopropílico). Após nova secagem, as misturas (~ 0,5 g) foram compactadas uniaxialmente a frio, em matriz de aço inox com diâmetro de 10 mm e espessura de 2-3 mm, aproximadamente, a aproximadamente 50 MPa. A sequência experimental é mostrada na figura 5.

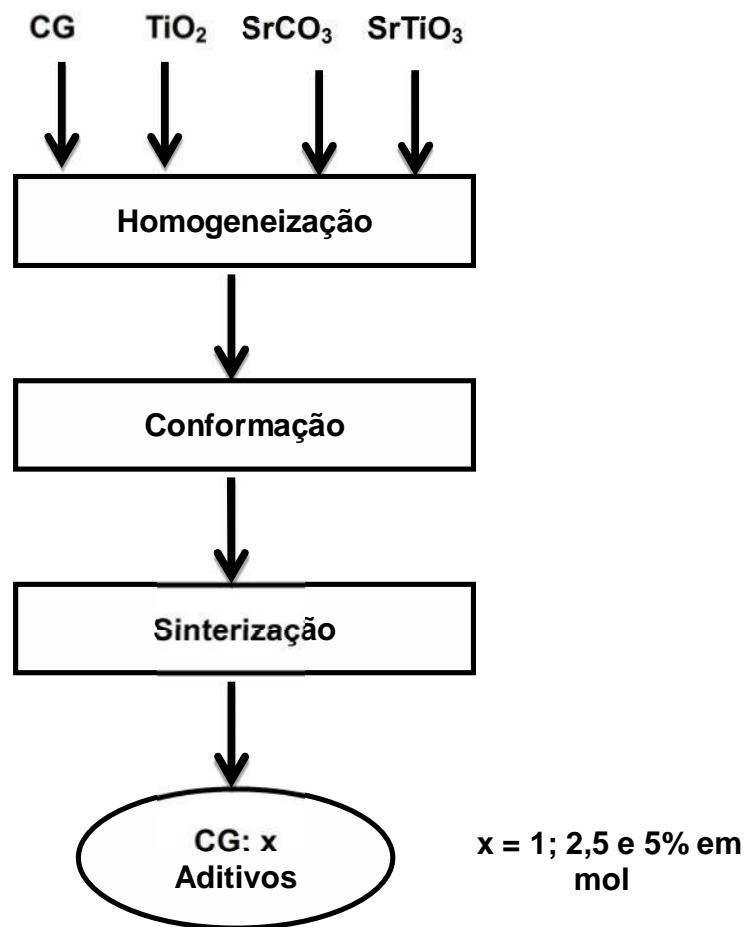


Figura 5. Diagrama de blocos das etapas de preparação das composições contendo aditivos.

A sinterização das amostras cilíndricas foi feita ao ar em forno resistivo tipo caixa nas seguintes condições:

(a) Céria-gadolínia contendo o carbonato de estrôncio: as amostras foram aquecidas (taxa de aquecimento = 3 °C/min) até 1100°C, e permanecendo nesta temperatura por 1 h para a decomposição do carbonato e, em seguida, até 1500°C (taxa de aquecimento = 5 °C/min) permanecendo 3 h para a densificação dos corpos-de-prova.

(b) Céria-gadolínia contendo titanato de estrôncio, óxido de titânio e da composição sem aditivos: as amostras foram aquecidas (taxa de aquecimento = 3 °C/min) até 1100°C e, em seguida, até 1500°C (taxa de aquecimento = 5 °C/min) onde permaneceram por 3 h. Neste caso, não foi realizado o patamar a 1100°C, embora o aquecimento tenha sido similar ao das amostras contendo o carbonato de estrôncio.

Métodos de Caracterização

Materiais Particulados

O estudo da decomposição térmica do carbonato de estrôncio foi feito em equipamento que permite a determinação simultânea das curvas termogravimétrica e térmica diferencial (Netzsch, modelo STA 409, FAPESP n° 95/05172-4). A massa utilizada neste experimento foi de aproximadamente 60 mg de carbonato de estrôncio contida em cadinho de alumina. A amostra foi aquecida até 1400°C com taxa de 10 °C/min e resfriada com taxa de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético.

A verificação de fases cristalinas nos materiais foi feita utilizando um difratômetro com intervalo angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, e utilizando a radiação K_α do Cu, de comprimento de onda igual a 1,54056 Å (Bruker-AXS, modelo D8 Advance, FAPESP n° 96/09604-9). Assim, os padrões de difração foram identificados por comparação utilizando os arquivos listados na Tabela 4 por meio do programa *Search-Match*.

Tabela 4. Fichas ICSD utilizadas para identificação de fases cristalinas.

Fase Cristalina	ICSD
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	28-796
SrTiO_3	76-186
TiO_2	9-161
SrO	26-960
Sr(OH)_2	15-167
$\text{Sr(OH)}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	76-004
SrCeO_3	71-352
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	24-207

Materiais Conformados e Sinterizados

O estudo da retração linear foi realizado nas composições contendo 1% em mol de aditivos e na amostra sem aditivos, para fins comparativos. As amostras das três composições foram preparadas por compactação uniaxial em matriz metálica de diâmetro 5 mm a aproximadamente 50 Mpa, para verificação da retração linear em dilatômetro vertical (Anter modelo 1161, FAPESP nº 05/53541-9) com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1500°C.

Uma pastilha de cada composição foi analisada por difração de raios X após a sinterização, para verificar a composição de fases cristalinas. As condições das análises foram as mesmas das amostras na forma de pó.

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelos métodos geométrico e hidrostático. No método geométrico as dimensões, (espessura e diâmetro) foram medidas com micrômetro (marca Tesa), e a massa em balança analítica (marca Mettler modelo H315). Foram feitas 10 medidas de cada parâmetro: dimensões e massa, a fim de obter maior precisão neste tipo de medida. Com esses dados foram calculadas as densidades geométricas de todas as pastilhas pela equação (3). Também foram feitas medidas da densidade aparente das pastilhas pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes. Foram feitas dez medidas de massa seca, imersa e úmida para cada amostra. Com esses dados foi calculada a densidade

da amostra sinterizada utilizando a equação (4). A porosidade aparente foi calculada pela equação (5).

As medidas de espectroscopia Raman (Renishaw InVia Raman Microscope) foram feitas no laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP utilizando um laser de He-Ne com comprimento de onda 633 nm, na faixa espectral de 200 a 800 cm^{-1} .

Alguns aspectos da microestrutura das amostras sinterizadas foram observados em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL30), do laboratório de microscopia eletrônica do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN. Neste caso foi utilizada a imagem formada pelos elétrons secundários. Para esta análise as amostras foram polidas com pastas adiamantadas e atacadas termicamente a 1400°C, temperatura 100°C menor que a de sinterização.

A medida da condutividade elétrica das pastilhas sinterizadas foi feita pela técnica de espectroscopia de impedância. Antes de realizar as medidas as amostras devem passar por um processo no qual as faces maiores são metalizadas com prata. Para isto foi utilizada a pasta de prata seguida de cura da resina e fixação das partículas por tratamento térmico a 400°C. As amostras foram fixadas em câmara porta-amostras de inonel inserida em forno resistivo. O termopar tipo K (cromel- alumel) monitorou a temperatura. Um analisador de impedância HP4192A, acoplado com controlador HP362 (FAPESP 92/02962-6) foi utilizado na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, e entre 200 e 320°C com aplicação de sinal alternativo igual a 100 mV. A análise dos diagramas foi feita por meio de programa computacional que permite a coleta e análise dos dados experimentais [45].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão reportados os resultados obtidos para a céria-gadólínia pura e contendo aditivos na sequência: materiais na forma de pó, compactos a verde e, por fim, sinterizados.

A figura 6 mostra as curvas termogravimétrica, TG, e termodiferencial, DTA, do carbonato de estrôncio.

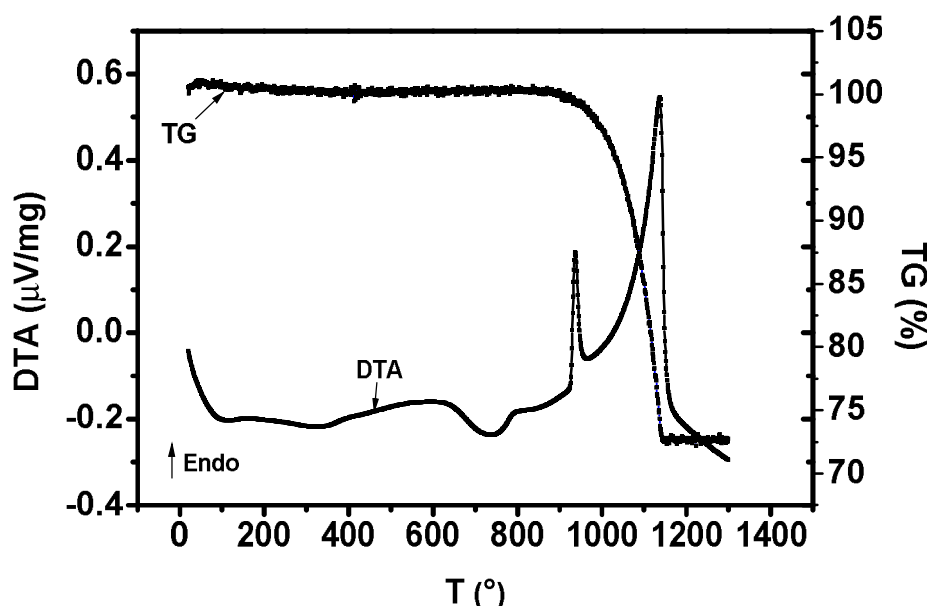


Figura 6. Curvas TG e DTA do carbonato de estrôncio.

A curva termogravimétrica mostra que a variação da massa é desprezível até 800°C. Acima desta temperatura ocorre perda de massa contínua de 27% até 1150°C. Não é observada variação de massa significativa acima desta temperatura. Assim, foi escolhida a temperatura para o primeiro patamar isotérmico das amostras contendo este precursor como 1100 °C.

A curva termodiferencial do carbonato de estrôncio mostra dois picos endotérmicos predominantes. O primeiro, em aproximadamente 940°C, é atribuído à transição de fase ortorrômbica para hexagonal característica do SrCO₃. O segundo pico endotérmico detectado em aproximadamente 1140°C refere-se à decomposição do SrCO₃ em SrO [46].

O material resultante da análise térmica do carbonato de estrôncio foi analisado por difração de raios X para fins de comprovação da reação de decomposição. O resultado é mostrado na figura 7.

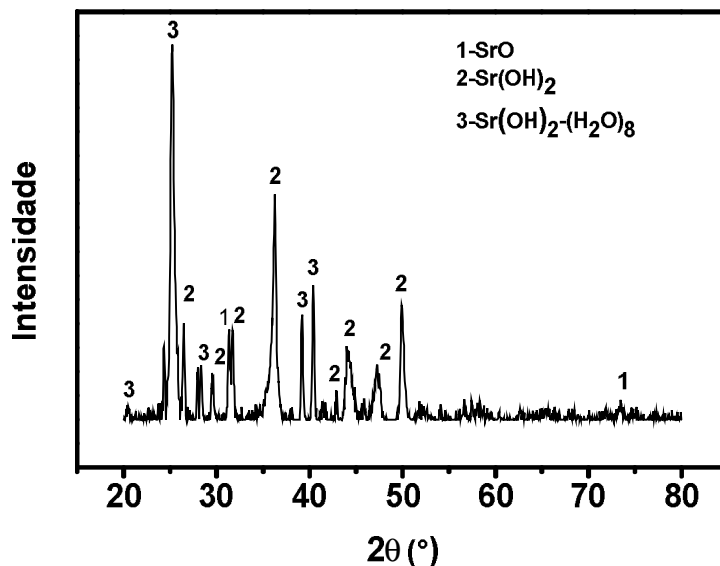


Figura 7. Difratograma de raios X do SrCO₃ após análise térmica.

Como esperado a fase óxida formada é SrO. Picos de difração de raios X identificados como Sr(OH)₂ e Sr(OH)₂·(H₂O)₈ são devidos à relativamente fácil re-hidratação do material.

A etapa seguinte consistiu em obter o SrTiO₃ a partir da mistura e calcinação do SrCO₃ e TiO₂. Os resultados de difração de raios X das misturas após as calcinações são mostrados na figura 8.

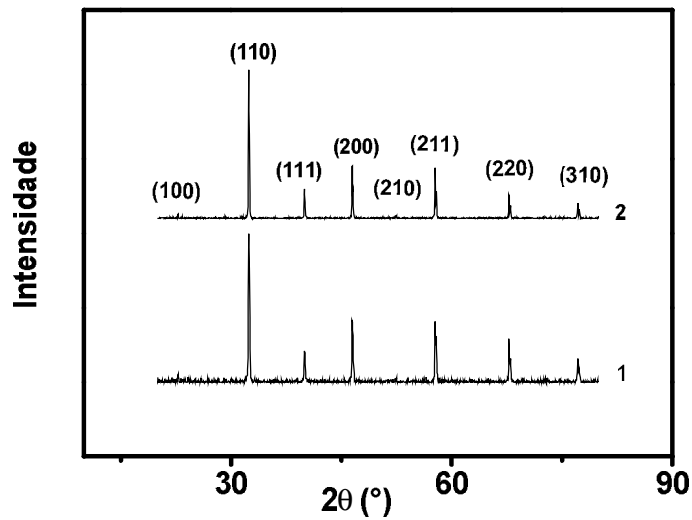


Figura 8. Difratoformas de raios X obtidos após a primeira (1) e segunda (2) calcinação da mistura de SrCO_3 e TiO_2 .

Estes difratogramas (figura 8) mostram que mesmo após a primeira calcinação a fase SrTiO_3 já havia sido formada. A segunda calcinação serviu para melhor homogeneização e garantir menor fração de fase incompleta. Os difratogramas foram indexados de acordo com a ficha ICSD 76-186 do SrTiO_3 .

A retração linear dos compactos contendo 1% de co-aditivos e, para fins comparativos, da amostra pura são mostrados na figura 9.

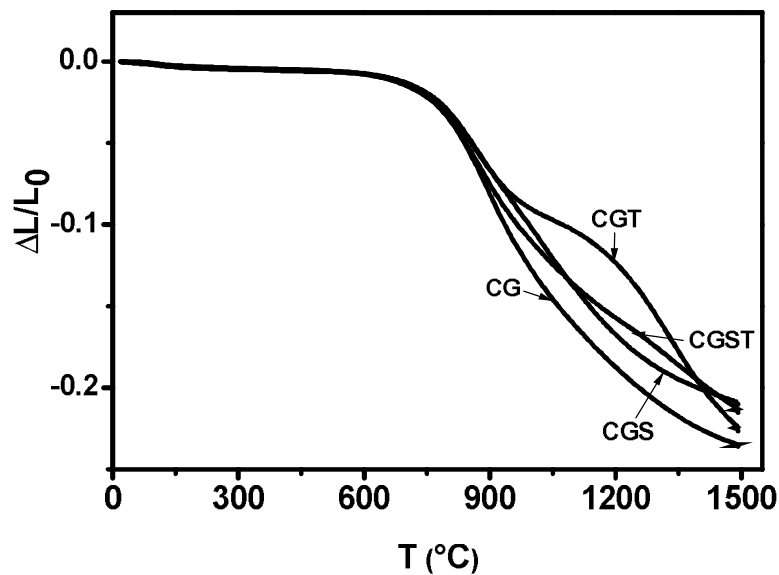


Figura 9. Curvas de retração linear dos compactos de céria-gadolínia pura (CG) e contendo 1% mol de SrO (CGS), TiO₂ (CGT) e SrTiO₃ (CGST).

As curvas de retração linear mostram que mesmo para teores tão pequenos dos aditivos ocorre mudança na evolução do processo de sinterização. A amostra sem aditivos (CG) é a que apresenta maior retração (~23%) até 1500°C. A amostra contendo TiO₂ (CGT) é aquela cujo processo é mais lento, ou seja, a taxa de retração diminui entre 900°C e 1200°C. Até a temperatura máxima de análise (1500°C) a retração total desta amostra foi de 22,5%, porque a partir de 1200°C a taxa de retração é novamente acelerada. A amostra contendo óxido de estrôncio (CGS) apresenta retração linear ligeiramente menor (~ 21%) e próxima à da amostra contendo o titanato de estrôncio (CGST). A temperatura inicial de retração linear não foi alterada pelos aditivos.

A retração da céria-20% mol gadolínia sintetizada quimicamente foi reportada como sendo igual a 15% e da amostra contendo 2% de Sr de 17,5% [33]. Assim, para as amostras sintetizadas por método químico a retração foi maior na presença do aditivo, ao contrário do observado quando a adição se faz pelo método convencional de

mistura seguida de reações em estado sólido. Isto mostra que a forma como o aditivo é incorporado influencia a densificação da céria-gadolínia.

A figura 10 mostra a primeira derivada das curvas de retração linear.

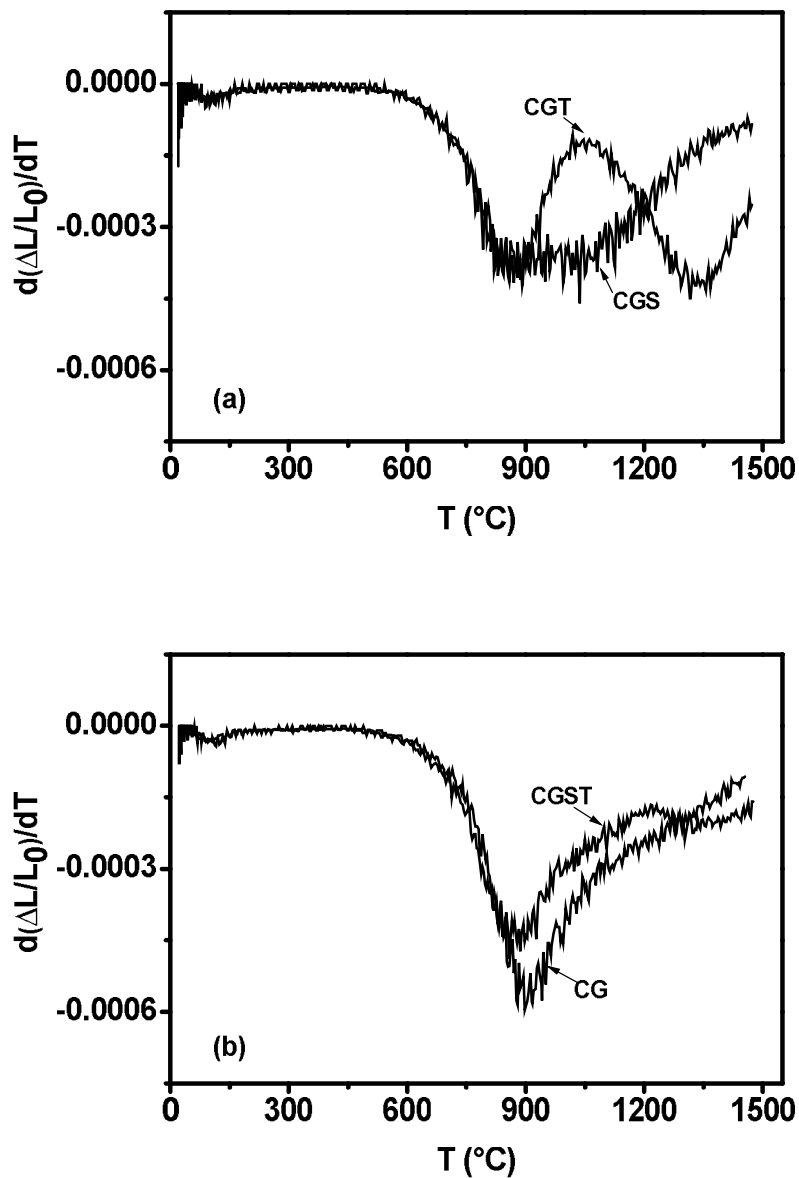


Figura 10. Curvas da primeira derivada da retração linear obtidas a partir da figura 9, dos compactos: a) CGS e CGT, e b) CG e CGST.

A derivada da curva de retração linear da amostra CGT (figura 10a) exibe dois mínimos indicando mudança no mecanismo de sinterização. Para a amostra contendo óxido de estrôncio, CGS (figura 10a) observa-se uma faixa de temperaturas na qual praticamente não há retração, entre ~ 800 e 1100°C, provavelmente devido à decomposição térmica do carbonato de estrôncio. A amostra contendo o titanato de estrôncio, CGST, apresenta um mínimo acentuado (figura 10b) próximo a 900°C, similar à amostra de céria-gadolínia pura, CG.

Após a sinterização dos compactos a 1500°C por 3 h foram feitas medidas da densidade aparente e da porosidade aparente. Os resultados são listados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de densidade e porosidade aparentes após sinterização a 1500°C/3 h.

Material	Densidade aparente (%DT)	Porosidade aparente (%)
CG	97,5	0,1
1% SrO	90,6	1,3
2,5% SrO	94,6	0,6
5% SrO	95,8	0,2
1%TiO ₂	99,8	~ 0
2,5% TiO ₂	98,7	~ 0
5% TiO ₂	~ 100	~ 0
1% SrTiO ₃	95,6	0,68
2,5% SrTiO ₃	97	0,05
5% SrTiO ₃	97	0,1

A amostra pura apresenta boa densificação e pequena porosidade aparente na condição de sinterização utilizada. A adição de SrO resultou em aumento da porosidade e diminuição da densidade aparente. Verifica-se, contudo, que aumentando o teor de SrO a densidade sinterizada aumenta gradativamente. O efeito da adição de

TiO₂ na densidade é evidenciado pelos resultados. O óxido de titânio atua como auxiliar de sinterização promovendo o aumento da densidade aparente. A adição de SrTiO₃ não resultou em alterações significativas na densificação da céria-gadolínia.

As amostras com diversas composições foram analisadas por difração de raios X. Os resultados são mostrados nas figuras 11-14.

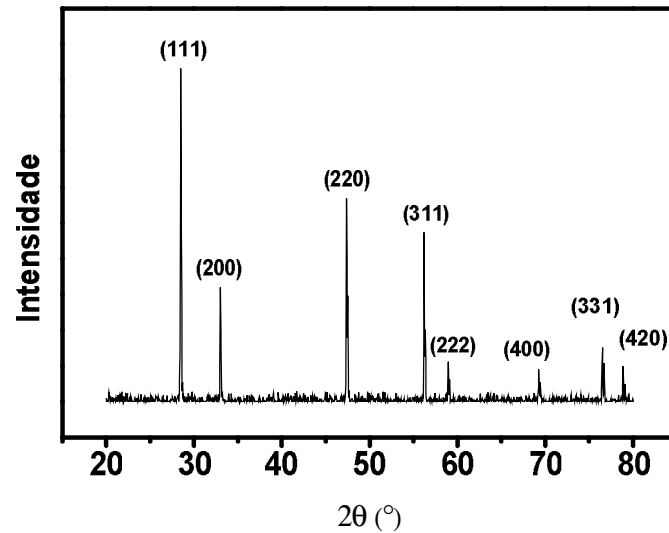


Figura 11. Difratoograma de raios X da céria-gadolínia pura após sinterização a 1500°C por 3 h.

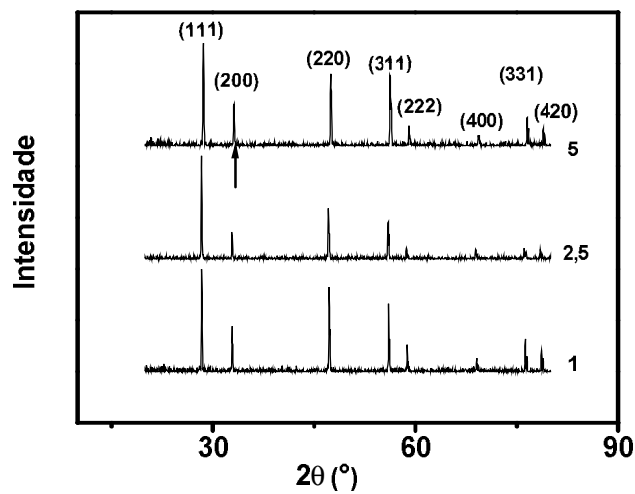


Figura 12. Difratogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo diferentes teores de SrO após sinterização a 1500°C por 3 h.

O padrão de difração da céria-20% mol gadolínia (figura 11) foi indexado de acordo com a ficha ICSD 28-796 e todos os picos correspondem ao da solução sólida.

Os difratogramas de raios X das amostras da composição CGS (figura 12) foram todos indexados de acordo com os da céria-gadolínia. O pico de difração com intensidade máxima (indicado por seta) da fase SrCeO_3 ($2\theta = 32,7^\circ$) não foi detectado nem para a amostra contendo 5% mol SrO. Isto confirma que o limite de solubilidade do SrO na matriz é superior aos teores adicionados.

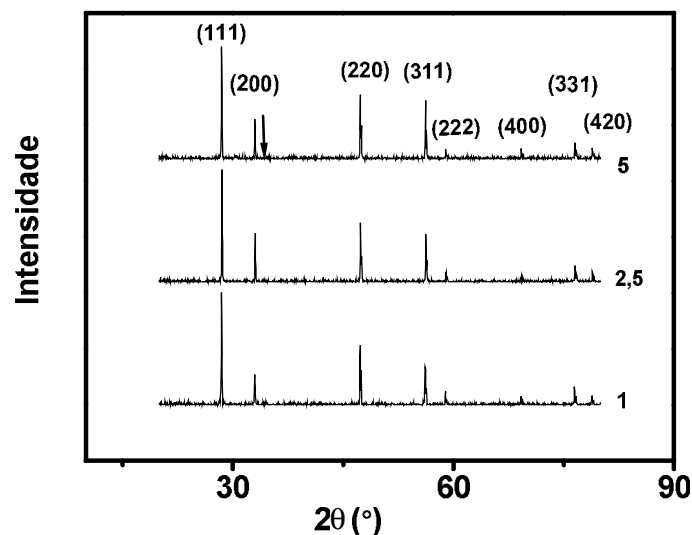


Figura 13. Difratogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo diferentes teores de TiO_2 após sinterização a 1500°C por 3 h.

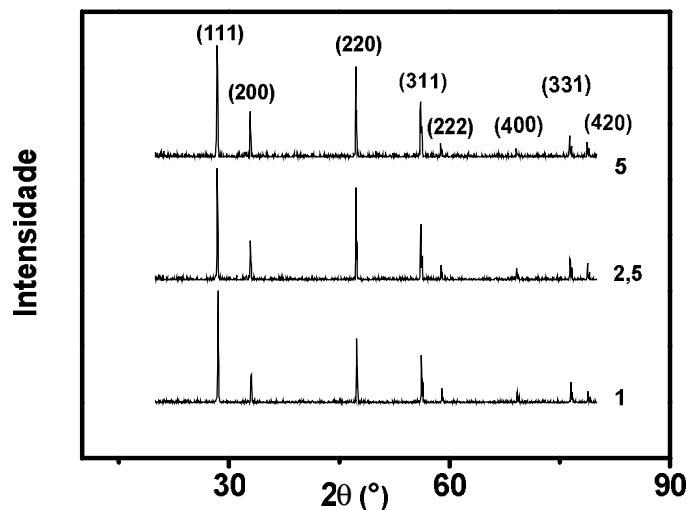


Figura 14. Difratomogramas de raios X das amostras de céria-gadolínia contendo diferentes teores de SrTiO₃ após sinterização a 1500°C por 3 h.

Os difratogramas de raios X das composições contendo TiO₂ (figura 13) também apresentam os picos típicos da céria-20% mol gadolínia, mesmo para aqueles relativos às amostras que contêm adições de TiO₂ acima do limite de solubilidade (~ 1,2% mol). Para adições maiores que 1,2% mol espera-se que seja formada a fase Gd₂Ti₂O₇ (pico com intensidade máxima em 2θ = 33,8°). Neste caso, entretanto, é provável que a não detecção do titanato de gadolínio seja devida à limitação experimental da técnica de difração de raios X.

Para as amostras contendo SrTiO₃ (figura 14) também são detectados apenas os picos da céria-gadolínia. Estes resultados, de forma geral, mostram que a fase cúbica tipo fluorita da céria-gadolínia é predominante nestas amostras e que as fases secundárias, no caso de existirem, estão em concentrações abaixo do limite de detecção desta técnica.

Para confirmar estes resultados foram feitas medidas de espectroscopia Raman nas mesmas amostras. Os resultados são mostrados nas figuras 15-17.

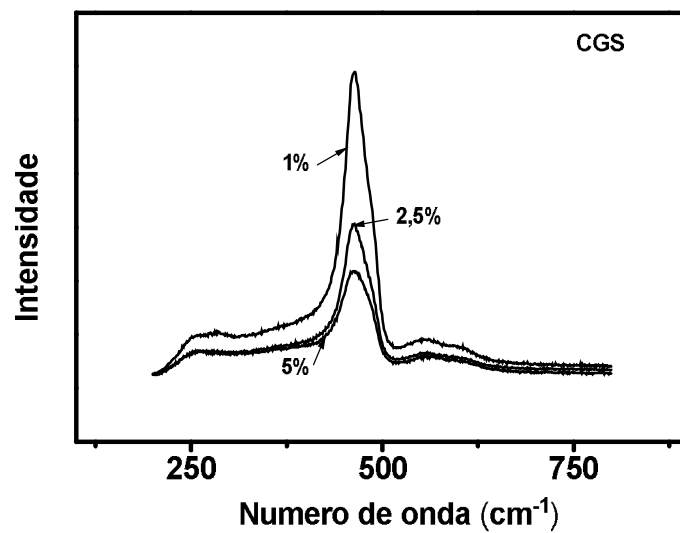


Figura 15. Espectros Raman das amostras contendo SrO sinterizadas a 1500°C por 3 h.

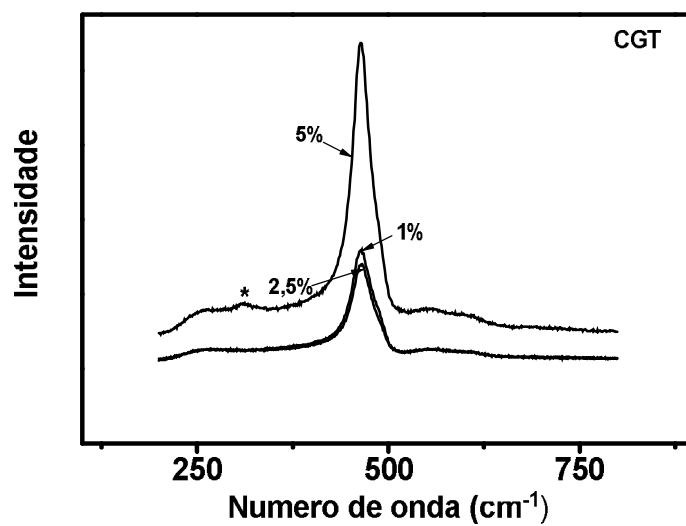


Figura 16. Espectros Raman das amostras contendo TiO₂ sinterizadas a 1500°C por 3 h. * Gd₂Ti₂O₇.

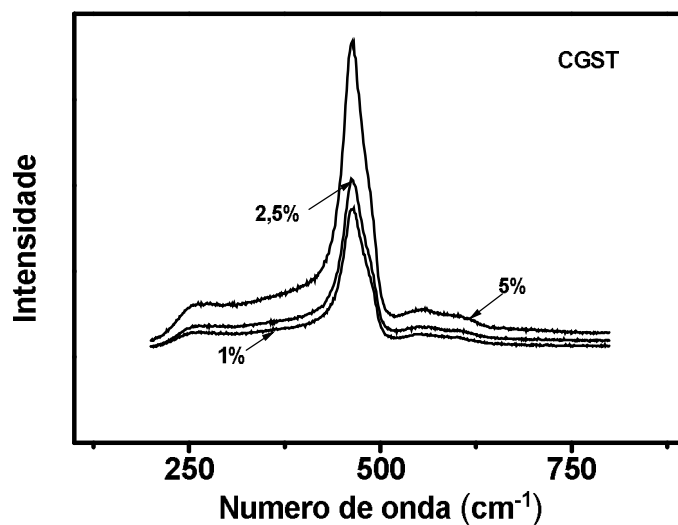


Figura 17. Espectros Raman das amostras contendo SrTiO₃ sinterizadas a 1500°C por 3 h.

Os espectros de todas as composições são bastante parecidos: contêm uma banda predominante em $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$, que é o único modo permitido para a estrutura cúbica de faces centradas tipo fluorita. Além disso, na região de ~ 550 a $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ observam-se duas bandas de baixa intensidade. Essas bandas são atribuídas à formação de vacâncias de oxigênio pela introdução de cátions aliovalentes na céria [47]. Outra característica importante é o alargamento da banda de maior intensidade. Esse alargamento é típico do processo de substituição parcial de cátions (formação de solução sólida) [47]. Nenhuma outra banda que poderia ser atribuída a uma fase secundária foi detectada, exceto no espectro Raman da amostra contendo 5% mol TiO₂ assinalado com * na figura 16.

A fase Gd₂Ti₂O₇ possui estrutura cristalina tipo pirocloro e apresenta 6 modos ativos Raman [48], sendo o de maior intensidade localizado em 312 cm^{-1} . Assim, a banda indicada na figura 16 corresponde a esta fase secundária, não observada por difração de raios X.

A figura 18 mostra as imagens obtidas em microscópio óptico das amostras contendo 2,5% mol de (a) SrO, (b) TiO₂ e (c) SrTiO₃. As amostras não foram polidas nem atacadas para revelação dos contornos de grão. Essas imagens foram obtidas no microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, que é utilizado para seleção da região de análise.

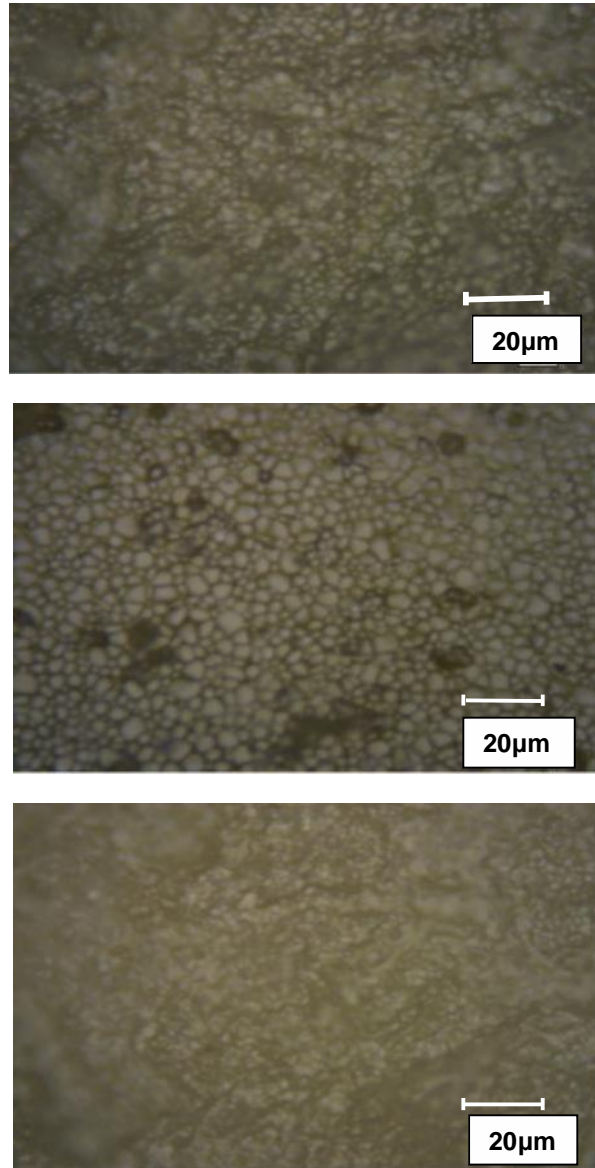


Figura 18. Imagens obtidas em microscópio óptico das amostras: (superior) CG contendo 2,5% mol de SrO, (centro) TiO_2 e (inferior) SrTiO_3 .

Estas imagens proporcionam uma visão da superfície das amostras sinterizadas com ampliação suficiente para notar heterogeneidades na microestrutura. Como pode ser visto, na imagem da amostra CGT (centro), regiões com contraste mais escuro que a matriz são facilmente discerníveis. Estas regiões estão provavelmente relacionadas com a fase $Gd_2Ti_2O_7$. Pode-se também observar que esta amostra contendo 2,5% mol TiO_2 apresenta grãos maiores que as demais.

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura as amostras tiveram suas superfícies convenientemente polidas e atacadas termicamente. Diversas microrregiões foram observadas e fotografadas, de modo que as micrografias a seguir são representativas da microestrutura das composições estudadas.

A figura 19 mostra uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente da amostra de céria-gadolínia pura.

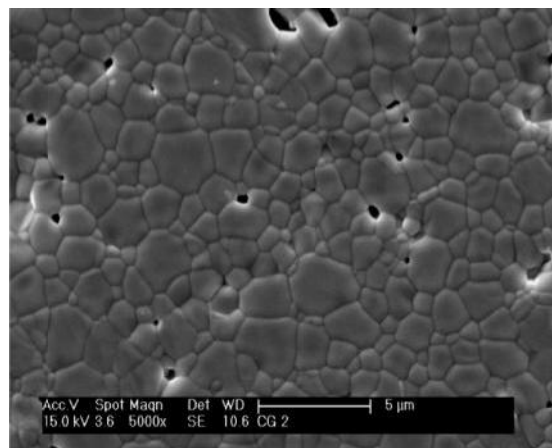


Figura 19. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra CG sinterizada a $1500^{\circ}C$ por 3 h.

A amostra CG é muito densa, contém grãos com dimensões micrométrica e submicrométrica e poucos poros. Esta última característica concorda com o alto valor

de densidade relativa obtida. Os poros estão localizados nos contornos de grão e nas junções triplas.

A figura 20 mostra as micrografias obtidas no MEV das amostras contendo (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol SrO.

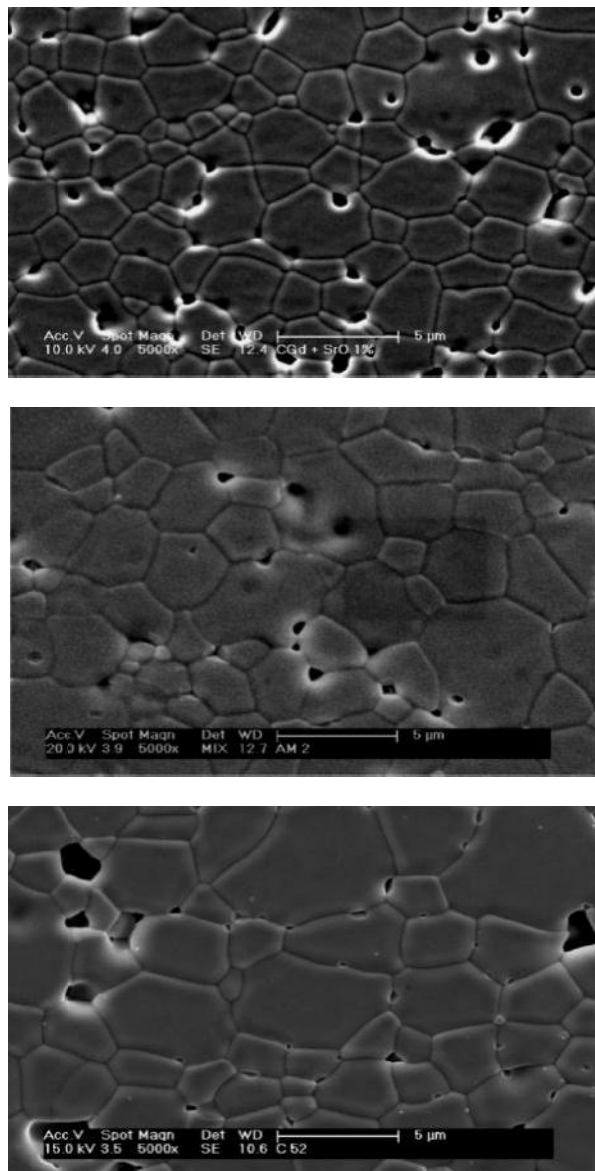
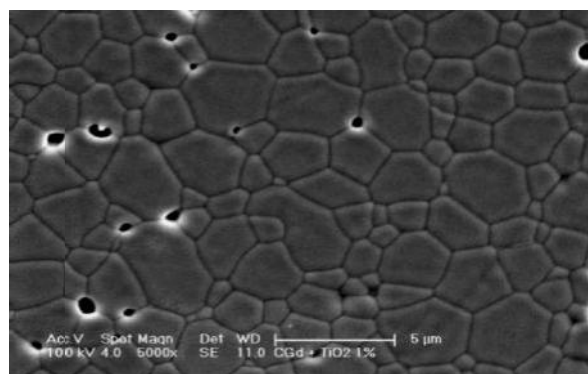


Figura 20. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de SrO sinterizadas a 1500°C por 3 h.

A composição contendo 1% mol de SrO (figura 20 superior) apresenta porosidade intragranular e intergranular maior que na amostra de céria-gadolínia sem aditivos. Esta amostra exibe distribuição irregular de poros, e sua densificação é limitada (~ 91%). O tamanho médio de grãos desta composição é pouco maior que o da amostra CG (figura 19). Resultado similar foi reportado para amostras preparadas por método químico [33]. A imagem da amostra CGS com teor de 2,5% mol de SrO (figura 20 centro) mostra redução na porosidade intra e intergranular e tamanho médio de grãos maior que o da amostra contendo 1% SrO, sendo que alguns grãos são maiores que 5 μm evidenciando uma distribuição alargada de tamanhos. O aumento do teor de SrO para 5% mol (figura 20 inferior) faz aumentar ainda mais o tamanho médio de grãos, sendo que muitos grãos têm dimensões maiores que 5 μm . Esta amostra é bastante densa. Uma característica contrastante com as demais amostras, neste caso, observa-se maior arrancamento de grãos localizados nas junções triplas e de vários grãos. Estes arrancamentos podem estar relacionados com a fase SrCeO_3 que, embora não tenha sido detectada por difração de raios X nem por espectroscopia Raman, pode ter sido formada [27, 31]. Outra possibilidade é a formação de bolsões devido ao arrancamento da sílica inicialmente confinada nas junções de vários grãos, efeito este produzido pelo SrO [30, 31]. Os grãos de maior dimensão apresentam superfícies com maior curvatura que os grãos menores sugerindo a formação de pequena quantidade de líquido na sinterização.

O efeito do TiO_2 na microestrutura da céria-gadolínia é mostrado nas micrografias da figura 21.



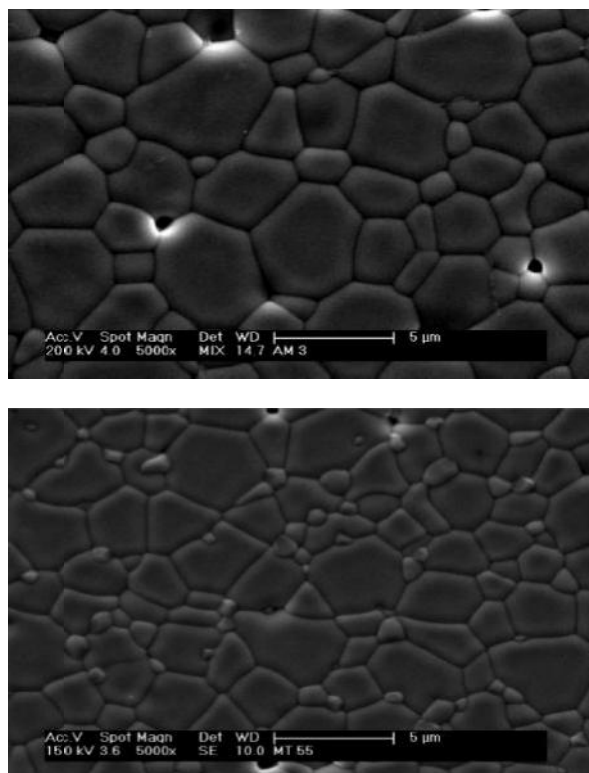


Figura 21. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de TiO_2 sinterizadas a 1500°C por 3 h.

A micrografia da composição contendo 1% mol TiO_2 (figura 21 superior) exhibe alta densidade, poros localizados nos contornos de grão e junções triplas, e pouco arrancamento, quando comparada com a amostra contendo o mesmo teor de SrO (figura 20 superior). O tamanho médio de grãos é superior ao da amostra CG. Estes resultados concordam com aqueles de amostras preparadas quimicamente pelo método da combustão [20]. Para adição de 2,5% mol de TiO_2 observa-se crescimento de grãos considerável (figura 21 centro), com conseqüente redução na porosidade. Para todas as amostras contendo TiO_2 observam-se grãos muito pequenos nas junções triplas. Este efeito é marcante na micrografia da amostra contendo 5% mol (figura 21 inferior). Esses grãos menores foram observados em amostras contendo 1% mol TiO_2 por outros autores [20] e foram atribuídos à fase $\text{Gd}_2\text{T}_2\text{O}_7$. Neste trabalho, esta fase foi identificada por espectroscopia Raman apenas para a amostra contendo 5% mol TiO_2 , mas é possível que pequenas frações desta fase secundária tenham sido formadas

para menores teores do aditivo. Portanto, pode-se dizer que a solubilidade do TiO_2 na céria-gadolínia é muito pequena ($\sim 1\%$ mol), e que produz dois efeitos principais: promove o crescimento dos grãos, e a exsolução ("exsolution") do gadolínio da solução sólida formando uma fase secundária cristalina nos contornos de grão .

Finalmente, na figura 22 são mostradas as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para as amostras contendo SrTiO_3 .

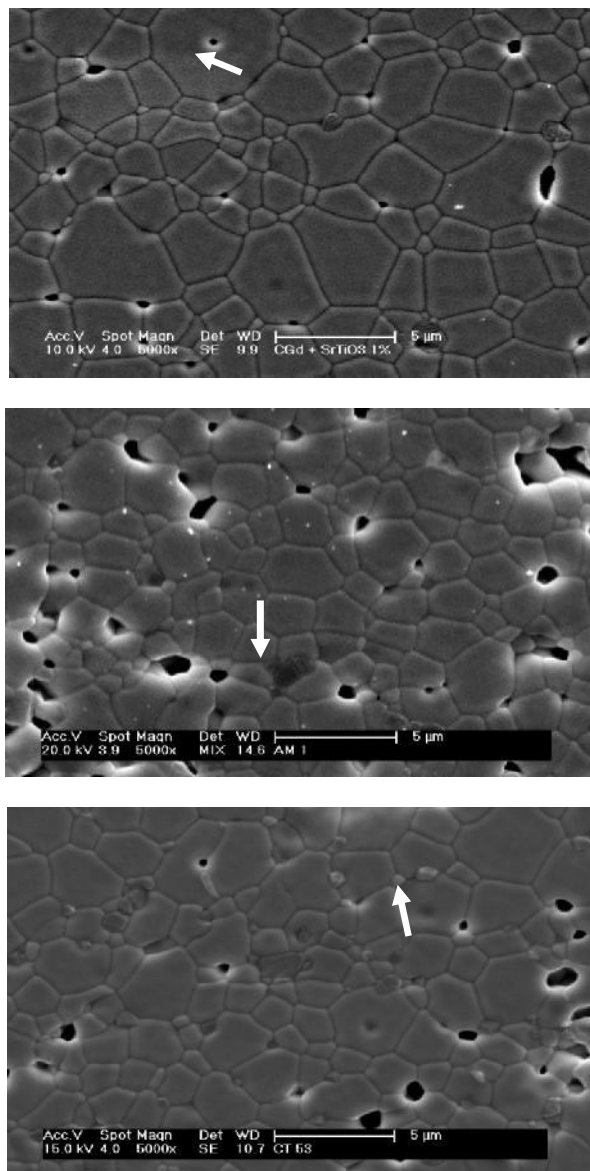


Figura 22. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 1, (centro) 2,5 e (inferior) 5% mol de SrTiO_3 sinterizadas a 1500°C por 3 h.

Neste caso, para a composição contendo 1% mol SrTiO_3 (figura 22 superior) observam-se grãos de tamanho comparativamente maior aos das demais amostras com igual teor de aditivo. O crescimento de grãos foi acelerado, tal que alguns grãos maiores contêm poros aprisionados, como aquele indicado por uma seta. Existem grãos pequenos e grandes indicando uma distribuição de tamanho alargada. Para as amostras com teores de 2,5 e 5% mol (figuras 22 centro e inferior, respectivamente) são observados grãos com contraste mais escuro que os da matriz, como aquele assinalado na figura 22 centro. Observam-se também grãos menores nos contornos de grão e junções triplas, como indicado na figura 22 inferior.

Em relação ao tamanho médio de grãos pode-se dizer que todos os aditivos em teores de 1% mol favoreceram o crescimento dos grãos da céria-gadolínia. O único aditivo que resultou em aumento no tamanho médio dos grãos nos três teores utilizados (1; 2,5 e 5% mol) foi o SrO. O TiO_2 removeu parte do gadolínio da solução sólida para formar a fase $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ comprovada por meio de espectroscopia Raman. O SrTiO_3 permanece como fase secundária na matriz.

A medida da condutividade elétrica das diversas composições foi realizada por espectroscopia de impedância. A figura 23 mostra o diagrama de impedância da amostra de céria-gadolínia pura na temperatura de 309°C.

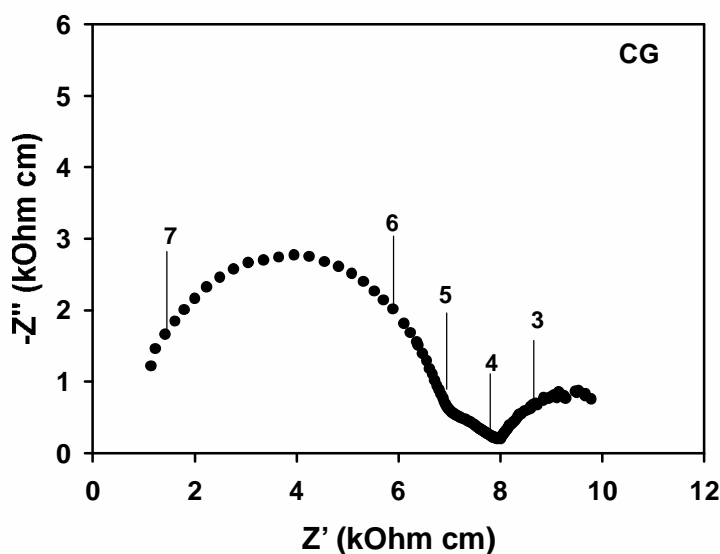


Figura 23. Diagrama de impedância da amostra CG na temperatura de 309°C.

Os números acima dos pontos experimentais são o logaritmo decimal da frequência (em Hz). Como mencionado em capítulo anterior, o semicírculo de alta frequência está relacionado com os efeitos capacitivos e resistivos dos grãos; o de frequência intermediária ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão e, o de menor frequência, às reações que ocorrem na interface entre o eletrólito e os eletrodos.

Os diagramas de impedâncias das amostras contendo aditivos são mostrados nas figuras 24-26.

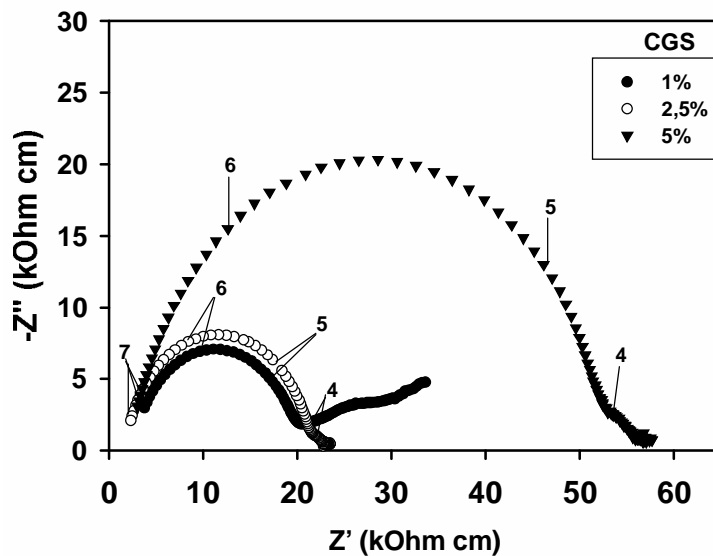


Figura 24. Diagramas de impedância das amostras contendo SrO na temperatura de 308°C.

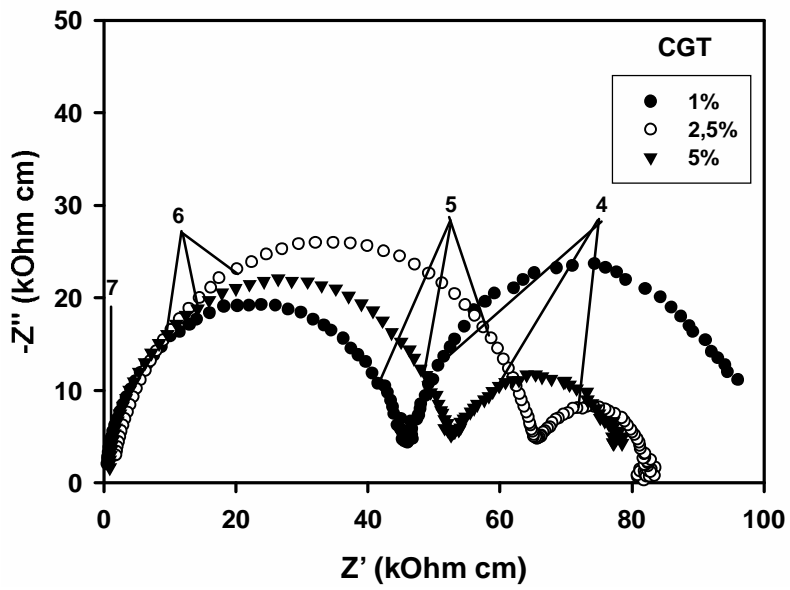
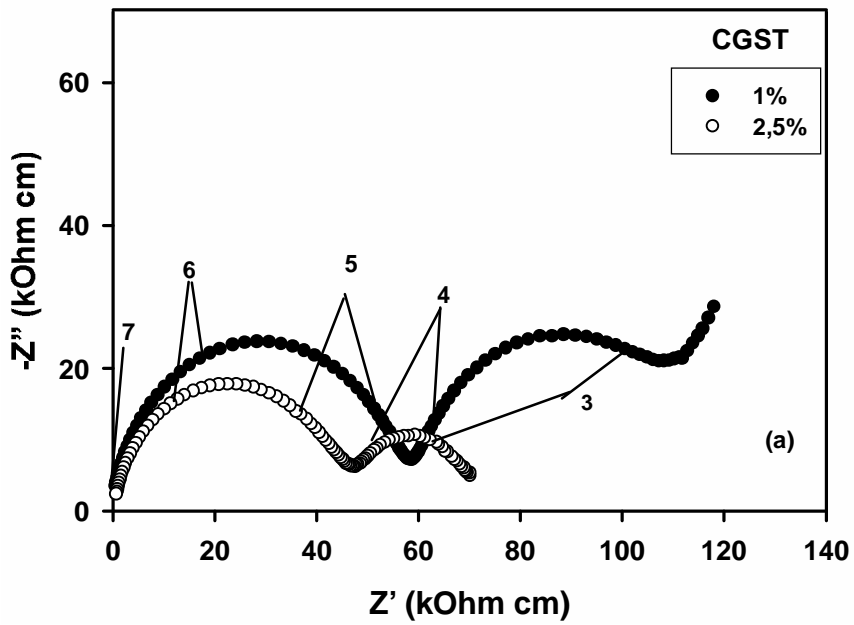


Figura 25. Diagramas de impedância das amostras contendo TiO_2 na temperatura de 260°C .



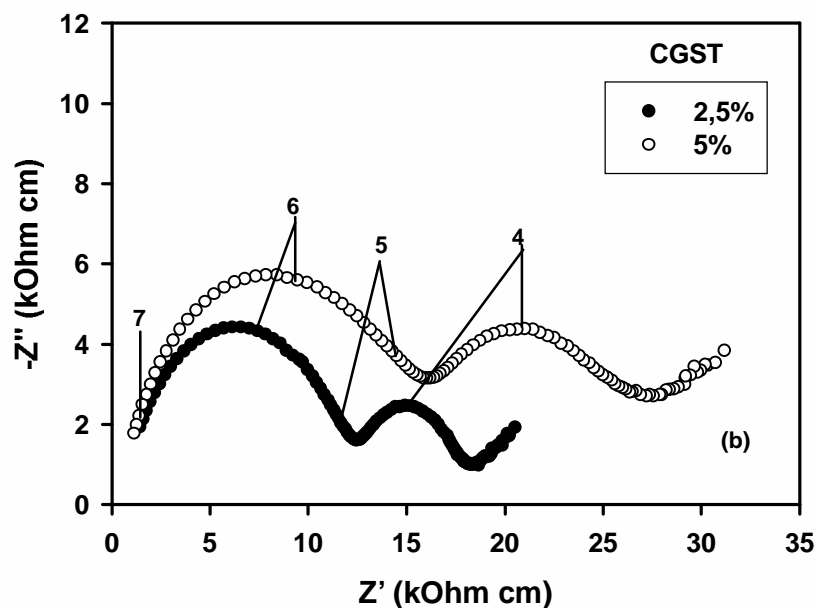


Figura 26. Diagramas de impedância das amostras contendo SrTiO₃. Temperaturas de medida: (a) 258°C e (b) 301°C.

Os diagramas de impedância revelam que todos os aditivos resultaram em modificações na condutividade elétrica da céria-gadolínia independente da sua concentração.

O SrO produz aumento na resistência dos grãos (aumento no diâmetro do semicírculo de alta frequência) e, quanto maior é a concentração do aditivo maior é a resistência intragranular. Por outro lado, o semicírculo de frequência intermediária, atribuído ao bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão, se torna desprezível para adições de 2,5% mol. Para adições de TiO₂ a resistência intragranular apresenta comportamento oposto ao do componente intergranular. Com relação ao SrTiO₃ observa-se uma diminuição nas resistências dos grãos e dos contornos de grão ao aumentar de 1 para 2,5% mol do aditivo. Este comportamento se inverte com aumento adicional (5% mol) no teor do aditivo. Para a composição contendo 5% mol de

SrTiO₃ o diagrama de impedância (figura 26b) apresenta uma distorção na região de baixa frequência do semicírculo de alta frequência. Esta distorção sugere a existência de outro semicírculo de pequena magnitude superposto àquele dos grãos da céria-gadolínia correspondendo aos grãos de SrTiO₃.

Os efeitos dos aditivos na condutividade elétrica da céria-gadolínia são melhor entendidos pela análise dos gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica (figuras 27-32).

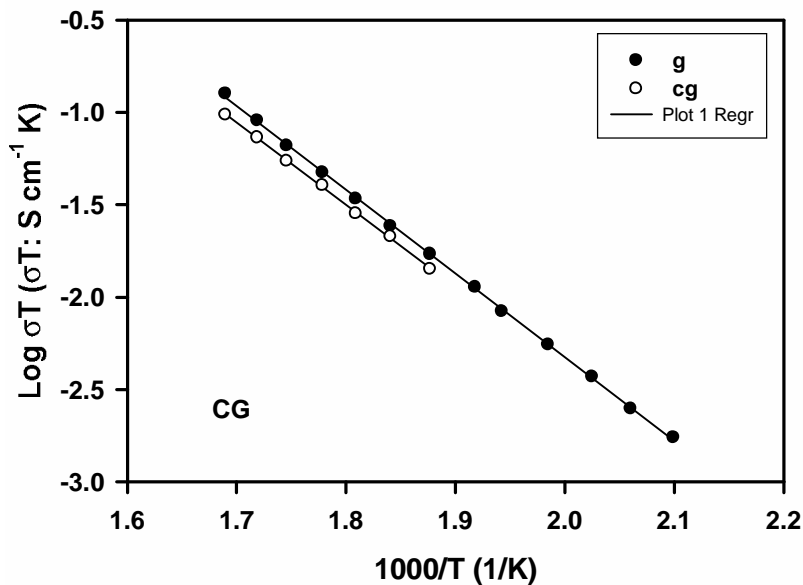


Figura 27. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da céria-gadolínia pura: g - grãos, cg - contornos de grão.

A dependência da condutividade dos grãos e dos contornos de grão pode ser representada por um segmento de reta evidenciando um único mecanismo de condução no intervalo de temperaturas em que as medidas foram realizadas. Os segmentos de reta são aproximadamente paralelos mostrando que as energias de

ativação do processo de condução são similares para os grãos (g) e contornos de grão (cg).

Os efeitos do SrO na condutividade elétrica da céria-gadolínia foram estudados apenas no que se refere à condutividade dos grãos, uma vez que o efeito bloqueante dos contornos de grãos nessas composições é desprezível. A figura 28 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular das amostras CGS.

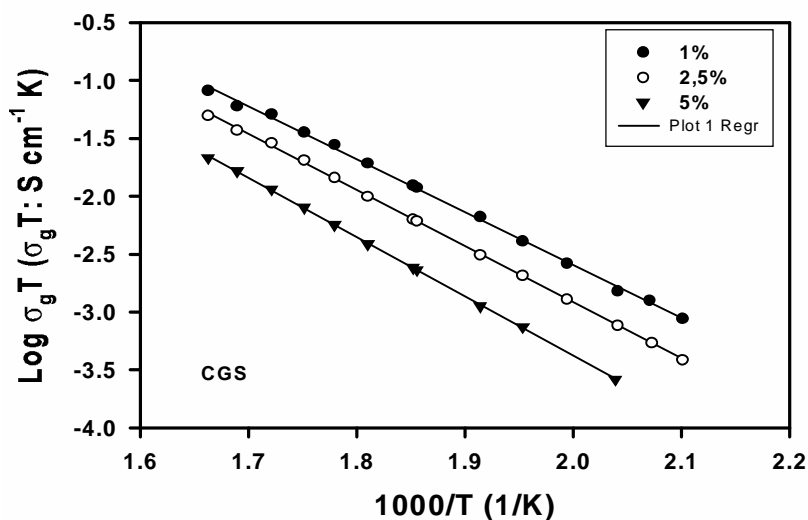


Figura 28. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de SrO.

Como mencionado anteriormente, a resistência dos grãos aumenta, ou seja, a condutividade elétrica diminui, com o aumento no teor de SrO. Este resultado concorda com o de Mori e colaboradores [29], que também reportaram efeito negativo do SrO com relação à densificação e condutividade elétrica. A maior parte dos trabalhos anteriores [25, 28, 30-33] concorda, assim como neste caso, sobre o efeito benéfico (redução do bloqueio aos portadores de carga) do SrO nos contornos de grão. Seu efeito na condutividade intragranular ainda é controverso e parece depender da forma de introdução do aditivo.

As figuras 29 e 30 mostram os gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos e dos contornos de grão, respectivamente, para amostras com adição de TiO₂.

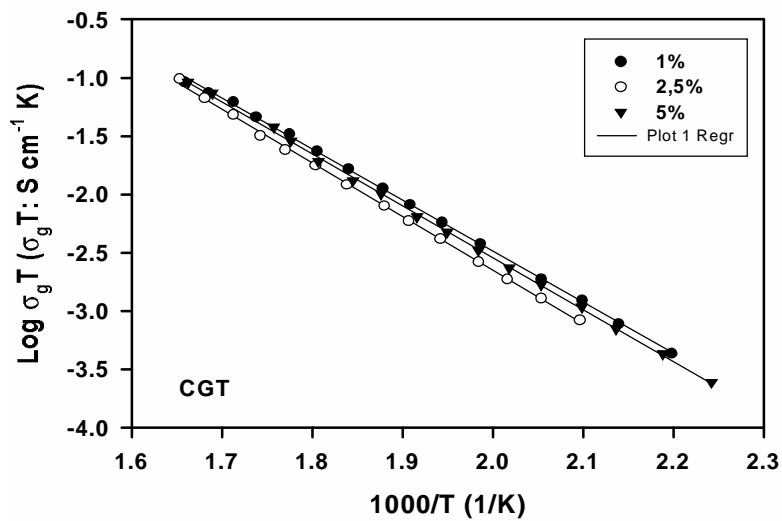


Figura 29. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de TiO_2 .

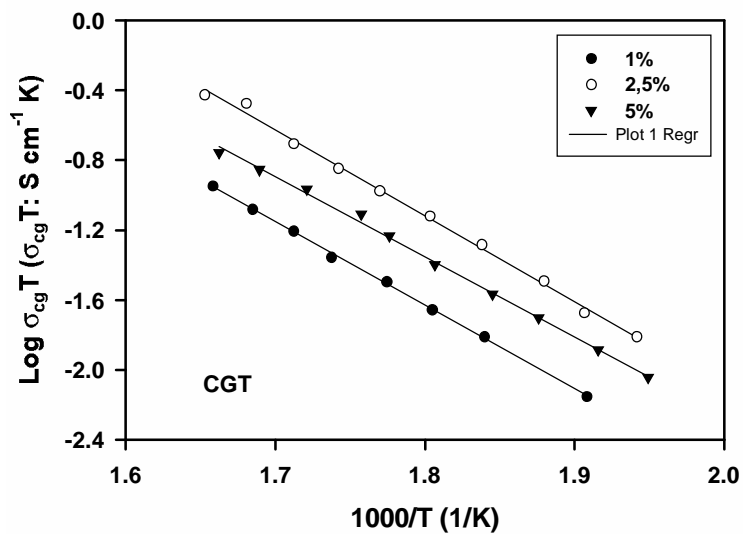


Figura 30. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão da céria-gadolínia com adições de TiO_2 .

A condutividade intragranular apresenta fraca dependência com o teor de TiO_2 . Isto está relacionado com a sua baixa solubilidade na matriz de céria. O bloqueio aos

portadores de carga nos contornos de grão, que é comparativamente pequeno na amostra CG (figura 23) aumenta com a introdução de TiO_2 , novamente devido sua baixa solubilidade. Para 2,5% mol TiO_2 ocorre acelerado crescimento dos grãos (figura 21 centro), ou seja, diminuição na área de bloqueio e consequente aumento na condutividade intergranular. Para adição de 5% mol, a condutividade intergranular volta a diminuir. Este efeito está provavelmente relacionado com a formação da fase $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que retira o gadolínio da matriz e o coloca numa fase secundária de menor condutividade elétrica nos contornos de grão.

As figuras 31 e 32 mostram os gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos e dos contornos de grão, respectivamente, para as amostras com adição de SrTiO_3 .

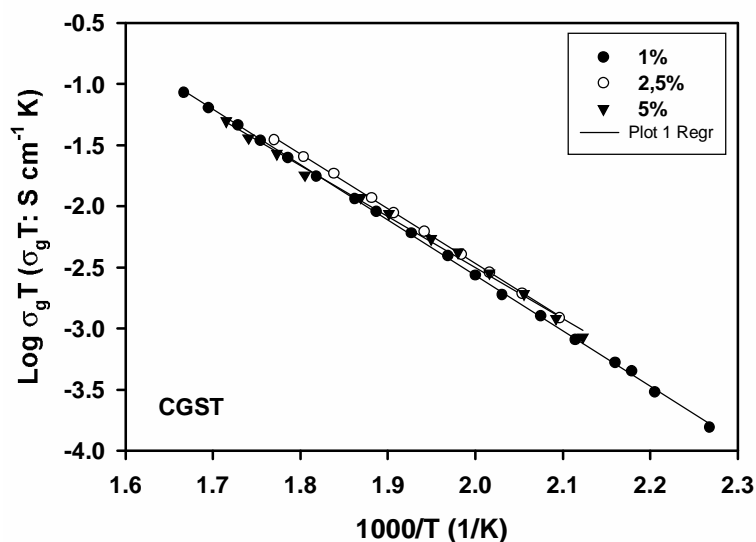


Figura 31. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular da céria-gadolínia com adições de SrTiO_3 .

A condutividade elétrica dos grãos apresenta fraca dependência com o teor de SrTiO_3 de forma análoga ao que acontece com adições de TiO_2 (figura 29).

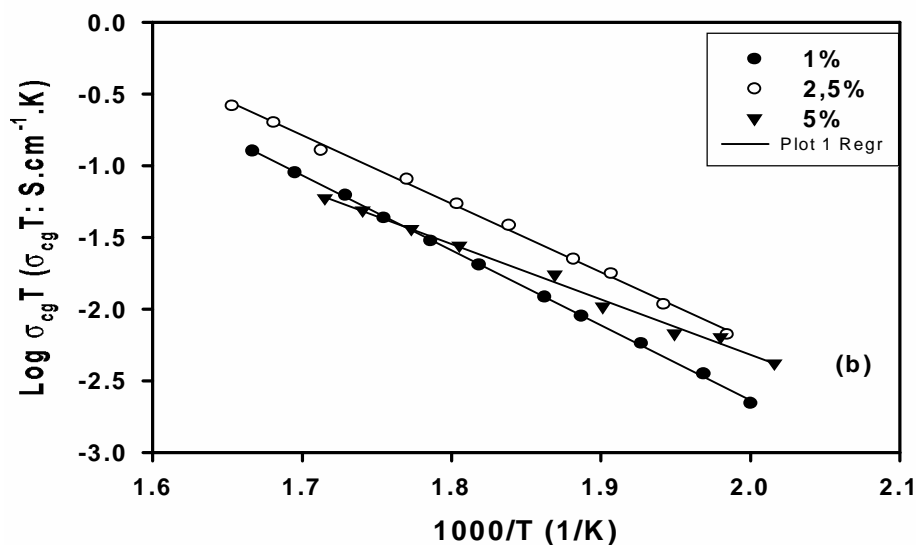


Figura 32. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão da céria-gadolínia com adições de SrTiO₃.

A condutividade intergranular das amostras contendo SrTiO₃ apresenta um comportamento diferente do das demais amostras. Aumentando o teor de SrTiO₃ ocorre aumento da condutividade intergranular. Há uma mudança suave na inclinação dos segmentos reta (1 e 2,5 %) indicando diminuição na energia de ativação. A amostra contendo 5% mol de SrTiO₃ apresenta drástica mudança de inclinação comparada com as demais amostras e conseqüente redução na energia de ativação do processo de condução.

A Tabela 6 lista os valores de energia de ativação aparente do processo de condução determinados a partir dos ajustes dos gráficos de Arrhenius.

Tabela 6. Valores de energia aparente de ativação do processo de condução intragranular (g) e intergranular (cg).

Composição	E _g	E _{cg}
------------	----------------	-----------------

	($\pm 0,05$ eV)	($\pm 0,05$ eV)
Pura	0,89	0,88
1% SrO	0,90	-
2,5% SrO	0,96	-
5% SrO	1,02	-
1% TiO ₂	0,88	0,95
2,5% TiO ₂	0,91	0,97
5% TiO ₂	0,88	0,91
1% SrTiO ₃	0,90	1,03
2,5% SrTiO ₃	0,89	0,95
5% SrTiO ₃	0,83	0,77

Os valores de energia de ativação estão, de forma geral, de acordo com o esperado para condutores de íons oxigênio (~ 1 eV) [49]. No caso das amostras com adição crescente de SrO nota-se aumento no valor da energia de ativação para a condução intragranular, o que explica a redução no valor da condutividade elétrica (figura 28). Para adições de TiO₂ o valor da energia de ativação do processo de condução intragranular é essencialmente constante (dentro do erro experimental). Para o componente intergranular observa-se que aumentando o teor do aditivo há pequeno aumento, mas com aumento subsequente na concentração do aditivo houve diminuição da energia de ativação. Neste caso dois fatores concorrem para estas mudanças: o acúmulo de TiO₂ nos contornos de grão e a formação da fase secundária Gd₂Ti₂O₇. O primeiro aumenta o valor da energia de ativação, pois representa um bloqueio adicional aos portadores de carga nos contornos de grão. O segundo diminui a energia de ativação, porque dá origem a uma fase cristalina com condutividade superior àquela do TiO₂. Para as composições contendo SrTiO₃ o valor de energia de ativação intragranular permanece praticamente constante para 1 e 2,5% mol. O componente intergranular é inicialmente (para 1% mol) elevado devido ao bloqueio desta fase adicional nos contornos de grão, mas diminui sensivelmente com maiores concentrações, da mesma forma que a energia de ativação da condutividade dos grãos. Esta diminuição considerável nos valores de energia de ativação está provavelmente relacionada com a progressão da condução eletrônica característica do SrTiO₃.

5. CONCLUSÕES

Os principais resultados deste trabalho evidenciaram os efeitos dos aditivos estudados, e permitem concluir que:

A evolução do processo de sinterização depende do tipo de aditivo sendo que a maior retração foi obtida para o TiO_2 . Nenhum dos aditivos alterou a temperatura inicial de retração linear. Para a sinterização isotérmica, os resultados são também distintos. A densidade aparente após sinterização da amostra pura é bastante elevada (> 97% da densidade teórica). Valores superiores foram obtidos com adição de TiO_2 , enquanto que o SrO prejudicou a densificação, e o SrTiO_3 não exerceu influência significativa nesta propriedade.

A técnica de difração de raios X se mostrou ineficaz para a detecção de fases secundárias para teores dos aditivos de até 5% mol. Por meio de espectroscopia Raman foi identificada a fase $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ para a composição contendo 5% mol de TiO_2 evidenciando que este aditivo promove a exsolução do gadolínio da solução sólida e formação de uma fase secundária nos contornos de grão.

Por meio de microscopia eletrônica foi possível verificar que o SrO produz aumento na concentração de poros e arrancamentos na céria-gadolínia. O TiO_2 promove o crescimento dos grãos e, com isto, maior densificação. O SrTiO_3 também promove o crescimento dos grãos e há formação de grãos menores, provavelmente SrTiO_3 nos contornos de grão.

O bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão se tornou desprezível com a adição de SrO . A condutividade elétrica dos grãos diminui com o aumento no teor deste aditivo, devido ao aumento no valor da energia de ativação para a condução. Tanto o TiO_2 quanto o SrTiO_3 não produzem alterações significativas na condutividade elétrica dos grãos. Estes aditivos dão origem a bloqueios aos portadores de carga nos contornos de grão, pois formam fases secundárias com menor condutividade que a matriz. Adições maiores de SrTiO_3 (5% mol) resultam em diminuição nos valores de

energia de ativação para a condução devido ao aumento no componente eletrônico da condutividade elétrica.

Comparando com os dados existentes na literatura pode-se afirmar que os efeitos destes aditivos dependem do método utilizado para incorporá-los. De forma geral, pode-se concluir que os aditivos exercem efeitos distintos nas diversas propriedades investigadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Tsuzuki, P.G McCormick, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1453.
- [2] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2077.
- [3] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics 36 (1989) 71.
- [4] T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339.
- [5] N. Imanaka, G. Adachi, J. Alloy Compd. 250 (1997) 492.
- [6] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63.
- [7] P. Durán, C. Moure, J. R. Jurado, J. Mater. Sci. 29 (1994) 1940.
- [8] F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Physics, vol. 3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- [9] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, J. Mater. Res. 14 (1999) 957.
- [10] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, J. Am. Ceram. Soc. 91 (1998) 357.
- [11] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, K. Kawamura, Solid State Ionics 122 (1999) 95.
- [12] D. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1415.
- [13] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics 83 (1996) 1.
- [14] R. D Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 761.
- [15] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, Solid State Ionics 52 (1992) 165
- [16] R. M. Dell, A. Hooper, in: Solid Electrolytes: general principles, characterization, materials, applications, eds. P. Hagenmuller, W. van Gool, Academic Press, New York, 1978.
- [17] R. S. Torrens, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Solid State Ionics 111 (1998) 9.

- [18] B. C. H. Steele, J. A. K. Zheng, J. Bae, in: *Ceramics in Energy Applications*, 2nd Int. Conf. Inst. Energy, London, 1994, pp. 109.
- [19] R. M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [20] J. R. Jurado, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1133.
- [21] R. A. Cutler, D. L. Meixner, B. T. Henderson, K. N. Hutchings, D. M. Taylor, M. A. Wilson, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2589.
- [22] E. Yu. Pikalova, V. I. Maragou, A. K. Demin, A. A. Murashkina, P. E. Tsiakaras, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1557.
- [23] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics* 21 (1986) 37.
- [24] R. N. Blumenthal, J. E. Garnier, *J. Solid State Chem.* 16 (1976) 21.
- [25] H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 1036.
- [26] C. E. Milliken, S. Guruswamy, A. C. Khandkar, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (1991) 1533.
- [27] M. Preda, A. Melinescu, *Romanian J. Mater.* 39 (2009) 50.
- [28] Y. Z. Ren, K. Jiang, H. X. Wang, J. Meng, Q. Su, *J. Rare Earths* 21 (2003) 461.
- [29] M. Mori, E. Suda, B. Pacaud, K. Murai, T. Moriga, *J. Power Sources* 157 (2006) 688.
- [30] D. K. Kim, P.-S. Cho, J.-H. Lee, D.-Y. Kim, H.-M. Park, G. Auchterlonie, J. Drennan, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) B91.
- [31] P.S. Cho, Y. H. Cho, S. Y. Park, S. B. Lee, D. Y. Kim, H.-M. Park, G. Auchterlonie, J. Drennan, J. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B339.
- [32] M. B. Suresh, J. Roy, *Ionics* 18 (2012) 291.
- [33] A. L. Horovistiz, E. N. S. Muccillo, *Solid State Ionics* 225 (2012) 428.

- [34] S. Sanna, V. Esposito, D. Pergolesi, A. Orsini, A. Tebano, S. Licoccia, G. Balestrino, E. Traversa, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1713.
- [35] K. M. Kant, V. Esposito, N. Pryds, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 143110.
- [36] M. Ionashiro, *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*, ed. Giz, 2004.
- [37] A. F. Padilha, F. Ambrozio F^o, *Técnicas de análise microestrutural*, ed. Hemus 1985.
- [38] *Engineered Materials Handbook*, vol. 2- Ceramics, eds. J. H. Johnson, R. T. Kiespura, D. A. Humphries, 1987, 582-583.
- [39] Norma ASTM C20-00, *Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.*
- [40] A. M. Maliska, *Microscopia eletrônica de varredura*, Apostila de curso, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [41] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray diffraction procedures – for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1973.
- [42] O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, ed. UNESP, São Paulo, 1996.
- [43] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- [44] J. R. McDonald, *Impedance spectroscopy—emphasizing solid materials and systems*, Willey Interscience, New York, 1987.
- [45] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *Fast ion transport in solids, electrodes and electrolytes*, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North Holland, Amsterdam, 1979, pp. 185.
- [46] S. N. Besahel, E.-H. M. Diefallah, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 888.

- [47] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435.
- [48] A. F. Fuentes, K. Boulahia, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, *Solid State Sci.* 7 (2005) 343.
- [49] E. C. Subbarao, *Solid Electrolytes and their Applications*, Plenum Press, New York, 1980.