



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**PARÂMETROS DE REDE E RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM
SOLUÇÕES SÓLIDAS DE CÉRIA - ÍTRIA**

JOSÉ FERNANDO QUEIRUGA REY

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

Orientadora:
Dra. Eliana Navarro S. Muccillo

**São Paulo
2002**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Parâmetros de Rede e Resistividade Elétrica em
Soluções Sólidas de Céria - Ítria**

José Fernando Queiruga Rey



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

Orientadora: Dra. Eliana Navarro S. Muccillo

São Paulo

2002

*Para,
Fernanda e
Pedro.*

*O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada,
Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.*
(Cora Coralina)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Dra. Eliana Muccillo pela dedicação e compreensão durante este trabalho.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos conselhos e comentários durante o período em que o trabalho foi realizado.

Aos colegas do laboratório de insumos, Walter, Valter e Dolores que gentilmente cederam o forno e os meios de moagem utilizados.

Aos técnicos responsáveis pelo microscópio eletrônico de varredura, Nildemar, Celso e Rene, pela paciência e boa vontade durante as análises.

A Rosa pelas análises de retração linear.

A todos os companheiros do CCTM, em especial a Sandra, Renata, Daniel, Fabio, Eduardo, Érica e Yone com quem eu sempre pude contar nas horas mais complicadas.

A meus amigos do Instituto de Física da USP, bem como aos Instituto de Física da Unicamp e aos do Instituto de Matemática da Unicamp pela agradável e construtiva companhia.

Aos meus pais José e Maria Estrella que sempre me apoiaram em tudo juntamente com os meus queridos irmãos Fábio e Maria Luiza.

A minha querida esposa Fernanda que juntamente com o Pedro enchem a minha vida de alegria.

Parâmetros de rede e resistividade elétrica em soluções sólidas de céria-íttria

Resumo

José Fernando Queiruga Rey

Soluções sólidas de CeO_2 - $u\%$ em mol de Y_2O_3 ($u=0, 4, 6, 8, 10$ e 12) foram preparadas pela técnica convencional de mistura de pós na forma de óxidos. Os principais objetivos deste trabalho são: 1- estudar a variação do parâmetro de rede da estrutura cúbica da céria com o teor de dopante, comparando os resultados experimentais com aqueles calculados pelos modelos existentes; 2- verificar a variação da condutividade iônica com a composição, e 3- estudar a estabilidade da fase fluorita da solução sólida em tratamentos térmicos prolongados. Os resultados obtidos mostram que a variação do parâmetro de rede da solução sólida obedece a lei de Vegard e pode ser descrita por ambos modelos encontrados na literatura. A composição que apresenta maior condutividade iônica é a de 8% em mol de ítria. Resultados preliminares mostram que a condutividade iônica diminui quando a cerâmica é submetida a tratamento térmico de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por tempos de até 10 h. A diminuição da condutividade iônica é substancial até 1 h de tratamento térmico.

Lattice parameters and electrical resistivity of ceria-yttria solid solutions

Abstract

José Fernando Queiruga Rey

CeO₂:u mol% Y₂O₃ (u=0, 4, 6, 8, 10 and 12) solid solutions were prepared by the conventional powder mixture technique. The main purposes of this work are: 1 - the study of the dependence of the lattice parameter of the ceria cubic phase on the yttria content, comparing the experimental data with data calculated according to the existing theoretical models; 2 - determine the dependence of the ionic conductivity on the yttria content; and 3 - to study the stability of the cubic fluorite phase after extensive thermal treatments (aging) of the ceria-yttria specimens. The results show that the lattice parameter of the solid solutions follows the Vegard's law and can be described by the two reported theoretical models. The 8 mol% yttria-doped ceria was found to present the largest value of ionic conductivity. Preliminary results show that a large decrease is found for only 1 h aging at 700 °C and that the ionic conductivity decreases for ceramic specimens aged for times up to 10 h.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Lista de Tabelas | i |
| Lista de Figuras | ii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS | 1 |
| 1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL CERÂMICAS (SOFC) | 4 |
| 1.3 OBJETIVOS | 7 |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 9 |
| 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA | 9 |
| 2.2 PARÂMETRO DE REDE DE UMA SOLUÇÃO SÓLIDA DO TIPO $MO_2:M'O_{1,5}$ | 12 |
| 2.3 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE IÔNICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA | 22 |
| 2.4 CONDUTIVIDADE IÔNICA NA CÉRIA - ÍTRIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 31 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 MATERIAIS PRECURSORES | 39 |
| 3.2 OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE CÉRIA-ÍTRIA | 40 |
| 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 42 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 MICROESTRUTURA E DILATOMETRIA | 47 |
| 4.2 EVOLUÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE COM A COMPOSIÇÃO | 56 |
| 4.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA | 65 |

| | |
|----------------|----|
| 5. CONCLUSÕES | 83 |
| 6. REFERÊNCIAS | 84 |

Lista de tabelas

| Tabela | | Página |
|---------------|---|---------------|
| 2.1 | Valores do raio iônico em função da valência e do número de coordenação [16]. | 12 |
| 2.2 | Comparação entre a condutividade iônica e energia de ativação para eletrólitos sólidos à base de Zircônia e Céria a 1000 °C [32]. | 32 |
| 2.3 | Valores de energia de ativação determinados por medidas <i>ac</i> e por medidas <i>dc</i> , para a céria – ítria [44]. | 34 |

| Lista de Figuras | | |
|-------------------------|---|---------------|
| Figura | | Página |
| 1.1 | Gráfico que relaciona as condutividades iônica e eletrônica com a pressão parcial de oxigênio e com a temperatura. | 3 |
| 1.2 | Diagrama esquemático de uma célula a combustível cerâmica. | 5 |
| 2.1 | Estrutura cristalina do óxido de cério. | 9 |
| 2.2 | Estrutura cristalina do óxido de ítrio. | 10 |
| 2.3 | Estrutura cristalina da solução sólida ($\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$). | 11 |
| 2.4 | Gráfico que relaciona a alteração do parâmetro de rede com o raio iônico do íon dopante, utilizado na determinação do raio iônico crítico. | 21 |
| 2.5 | Representação esquemática da célula simétrica, constituída por um eletrólito cilíndrico cujas faces foram recobertas por um metal (eletrodo). | 23 |
| 2.6 | Representação do vetor impedância no plano complexo. | 26 |
| 2.7 | Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de um resistência em série com um conjunto R-C em paralelo. | 26 |
| 2.8 | Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura 2.7 | 28 |
| 2.9 | Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de um resistência em série com dois conjuntos R-C em paralelo. | 28 |
| 2.10 | Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura 2.9. | 29 |
| 2.11 | Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos. | 30 |
| 3.1 | Diagrama esquemático das etapas de processamento para obtenção da solução sólida. | 40 |

| | | |
|-------------|---|----|
| 3.2 | Diagramas esquemáticos dos perfis de tratamento térmico A) pré-sinterização; B) Sinterização. | 42 |
| 4.1 | Micrografias obtidas em materiais precursores. A) Óxido de Cério. B) Óxido de ítrio. CeO ₂ : 8% em mol de Y ₂ O ₃ após mistura 24 h (C) e 6 h (D). | 48 |
| 4.2 | Curva de retração linear e sua derivada obtidas para um compacto de CeO ₂ : 12% em mol de Y ₂ O ₃ . | 49 |
| 4.3 | Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de céria “pura” com tempos de mistura iguais a 0 h (A), 6 h (B) e 24 h (C). | 51 |
| 4.4 | Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de céria com 8% em mol de ítria com tempos de mistura iguais a 6 h (A) e 24 h (B). | 53 |
| 4.5 | Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de céria com 10% em mol de ítria com tempos de mistura iguais a 0 h (A) e 6 h (B) e 24 h (C). | 54 |
| 4.6 | Difratogramas de raios X para todas as composições na região angular compreendida entre 25° e 50°. | 56 |
| 4.7 | Difratogramas de raios X para todas as composições na região angular compreendida entre 50° e 132°. | 57 |
| 4.8 | Picos de difração de raios X na região de altos ângulos, utilizados na determinação do parâmetro de rede. CeO ₂ : 6% mol Y ₂ O ₃ . | 58 |
| 4.9 | Gráfico que mostra o comportamento do parâmetro de rede em função da concentração de dopante para os dois modelos teóricos e para os dois tempos de mistura (6 h e 24 h). | 59 |
| 4.10 | Espectro de energia dispersiva para a amostra de céria “pura” – tempo de mistura = 6 h. | 60 |
| 4.11 | Espectro de energia dispersiva para a amostra de céria “pura” – tempo de mistura = 24 h. | 61 |

| | | |
|-------------|---|----|
| 4.12 | Difratogramas de raios X para todas as composições da céria-ítria, na região angular compreendida entre 50° - 130°. | 62 |
| 4.13 | Comparação dos valores do parâmetro de rede experimental em função da concentração de dopante com os modelos teóricos, usando o raio iônico do Y proposto por Shannon [16]. | 63 |
| 4.14 | Comparação dos valores do parâmetro de rede experimental em função da concentração de dopante com os modelos teóricos usando o raio iônico do Y proposto por Kim [19]. | 64 |
| 4.15 | Diagramas de impedância para amostras com 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de platina e prata, nas temperaturas de 307 °C e 312 °C. | 66 |
| 4.16 | Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 210 °C. | 67 |
| 4.17 | Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 311 °C. | 69 |
| 4.18 | Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 411 °C. | |
| 4.19 | Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 482 °C. | 70 |
| 4.20 | Relação entre a condutividade iônica e o teor de ítria para uma temperatura fixa (359 °C). | 73 |
| 4.21 | Gráficos de Arrhenius, da condutividade iônica para o componente intragranular, para todas as composições. | 74 |

| | | |
|-------------|---|----|
| 4.22 | Diagramas de impedância das amostras com composição $\text{CeO}_2 + u\%$ mol de Y_2O_3 ($u=6, 8, 10, \text{ e } 12$). Temperatura de medida $\cong 292$ °C. | 75 |
| 4.23 | Diagramas de impedância das amostras com composição $\text{CeO}_2 + u\%$ mol de Y_2O_3 ($u=6, 8, 10, \text{ e } 12$). Temperatura de medida $\cong 348$ °C. | 76 |
| 4.24 | Diagramas de impedância das amostras com composição $\text{CeO}_2 + u\%$ mol de Y_2O_3 ($u=0, 8$) a 290 °C. | 77 |
| 4.25 | Diagramas de impedância na faixa completa de frequências (A) e na faixa de altas frequências (B), para a céria – 8% mol de ítria, após tratamento térmico a 700 °C por diferentes intervalos de tempo 1, 3, 5 e 10 h. Temperatura de medida igual 323 °C. | 78 |
| 4.26 | Diagramas de impedância na faixa completa de frequências (A) e na faixa de altas frequências (B), para a céria – 8% mol de ítria, após tratamento térmico a 700 °C por diferentes intervalos de tempo de 10, 25, 50, 100 e 200 h. Temperatura de medida igual 323 °C. | 80 |
| 4.27 | Variação dos componentes intra e intergranular da condutividade iônica da céria - 8% em mol de ítria, com o tempo de tratamento térmico pós-sinterização. | 82 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS [1, 2]

Eletrólitos sólidos são materiais que apresentam valores de condutividade iônica próximos aos de eletrólitos líquidos, a partir de uma temperatura específica.

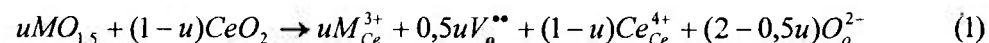
Devido à variedade de materiais que apresentam condutividade iônica com magnitudes diferentes, é possível classificar os eletrólitos sólidos, também denominados condutores iônicos, de três formas: pelo tipo de íon que apresenta movimento, que pode ser o cátion ou o ânion; pela distinção entre materiais iônicos e covalentes; e através da dimensão da mobilidade iônica na estrutura cristalina. A existência de várias formas de classificação dos eletrólitos sólidos explica a dificuldade em criar uma regra geral para a condutividade iônica dos materiais.

Existem vários tipos de eletrólitos sólidos com características bem distintas cujo comportamento pode ser explicado por modelos diferentes, quase sempre adaptados às propriedades individuais de transporte dos materiais em consideração. Entre os diversos tipos de eletrólitos sólidos se destacam: condutores orgânicos de íons, condutores inorgânicos dos íons cobre e prata, β -aluminas, condutores do íon oxigênio (O^{2-}) e do íon flúor (F^-).

Os compostos mais estudados, que apresentam predominantemente a condução do íon oxigênio, são aqueles cujos cátions apresentam valência $4+$ e têm estrutura tipo fluorita

(CeO₂, ThO₂) ou necessitam ser estabilizados nesta estrutura, que é o caso do ZrO₂ e do HfO₂.

Para que os óxidos em questão sejam utilizados como eletrólitos, uma solução sólida deve ser formada com a adição de óxidos cujos cátions apresentem valência inferior, tal como Ca²⁺, TR³⁺ (TR = terra rara), Sc³⁺, em concentrações no intervalo de 10 a 20% em mol. A introdução destes cátions na estrutura cristalina resulta na formação de vacâncias aniônicas para que a neutralidade de cargas seja mantida, o que favorece a condução do íon oxigênio. No caso do CeO₂ a equação de formação de vacâncias, usando a notação de Kröger e Vink [3] é dada por:



Onde u é a fração molar do cátion dopante, M^{3+} o cátion dopante e V_o^{**} a vacância de oxigênio formada.

Eletrólitos sólidos em potencial têm a sua condutividade iônica σ_i e o seu número de transporte iônico t_i com valores numéricos altos ($t_i \geq 0,99$) na região de temperatura e pressão parcial de oxigênio de interesse. Portanto, são necessários modelos que descrevam o comportamento elétrico observado. A natureza das propriedades de condução elétrica é determinada pelo equilíbrio dos defeitos presentes no material. Para óxidos com estrutura fluorita dopados com cátions de menor valência, o defeito dominante é a vacância aniônica sendo que a relação entre os portadores de carga é dada por:



O comportamento elétrico é dado pelo domínio de um desses portadores de carga, sob condições específicas, o que determina a aplicação do material. Partindo de uma representação esquemática como a da figura 1.1, que relaciona as condutividades iônica e eletrônica com a pressão parcial de oxigênio e com a temperatura, é possível saber sob que condições se encontra o domínio eletrolítico. Na região de domínio eletrolítico, a condução é puramente iônica ($t_i \cong 1$).

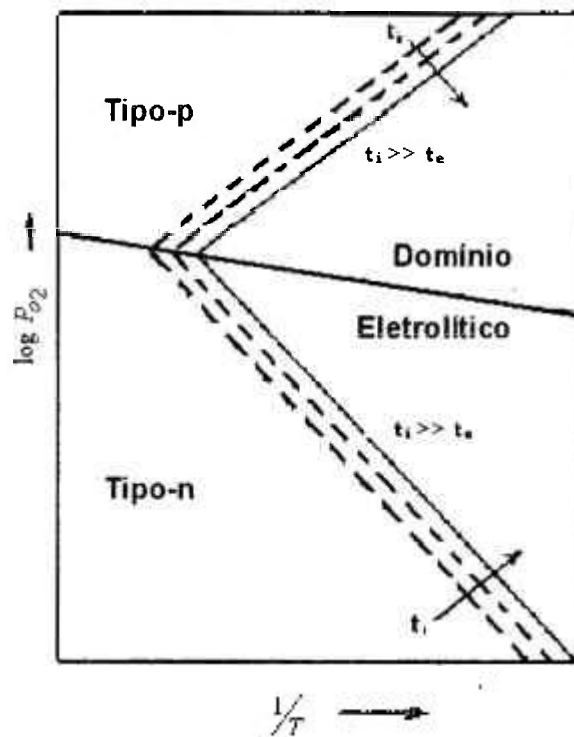


Fig. 1.1: Gráfico que relaciona as condutividades iônica e eletrônica com a pressão parcial de oxigênio e com a temperatura [1].

Devido a variedade de tipos de eletrólitos sólidos as aplicações são numerosas e entre estas estão: células de combustível de alta temperatura, baterias, sensores de gases e materiais para medidas termodinâmicas, entre outras.

1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL CERÂMICAS (SOFC) [4-7]

As células a combustível são responsáveis pela conversão de um combustível gasoso, através de um processo eletroquímico, em eletricidade. A eficiência deste tipo de célula não está limitada pelo ciclo de Carnot e os resíduos são menos poluentes que os resultantes das tecnologias convencionais. A célula a combustível opera como uma bateria, mas não precisa ser recarregada, e gera potência continuamente enquanto for alimentada pelo combustível e pelo oxidante.

Inicialmente as células a combustível foram desenvolvidas visando aplicações espaciais e bélicas. A busca por fontes de energia eficientes e com a liberação de uma quantidade baixa de poluentes tem conduzido a uma série de esforços no desenvolvimento destas células. Devido a sua alta eficiência, baixos níveis de ruído e poluentes, são possíveis construções modulares que facilitam a acomodação, o que as torna uma promessa na geração de energia, substituindo grandes centrais de produção e distribuição de energia através de longas linhas de transmissão por centrais individuais. Existem diferentes tipos de células a combustível em desenvolvimento entre elas está a de terceira geração que é baseada em um eletrólito sólido (SOFC).

Entre os componentes de uma célula a combustível cerâmica tem-se um eletrólito sólido que é um condutor do íon oxigênio e se encontra entre um ânodo e um cátodo. No cátodo o oxigênio do ar é dissociado e convertido em íons oxigênio que migram através do eletrólito sólido. Na interface entre o ânodo e o eletrólito ocorre a reação entre os íons oxigênio e o combustível (Fig. 1.2).

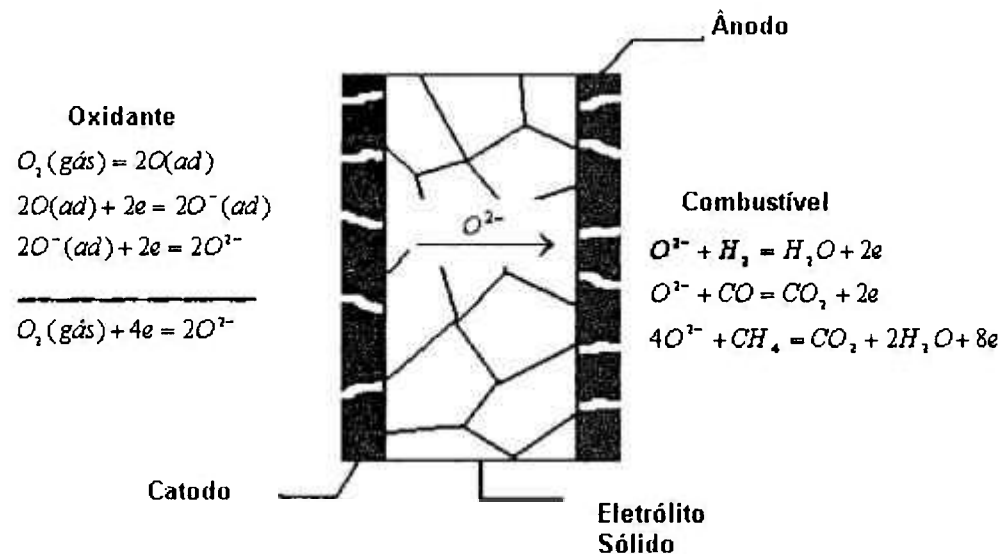


Fig. 1.2: Diagrama esquemático de uma célula a combustível cerâmica.

A temperatura de operação da célula a combustível cerâmica é de aproximadamente 1000 °C e está relacionada com a taxa de transferência do íon oxigênio. A combinação entre os diversos componentes destas células e o tempo de vida destes dispositivos restringe a escolha dos materiais que a compõem. Cada material deve

operar em condições ótimas em todas as circunstâncias, o que implica em uma série de requisitos para os componentes da célula:

- Estabilidade química no meio ambiente da célula ($p(\text{O}_2) > 20 \text{ kPa}$ no lado de cátodo e $< 10^{-17} \text{ Pa}$ no lado ânodo) e compatibilidade com os outros componentes da célula.
- Estabilidade de fase e microestrutura.
- Expansão térmica mínima entre cada um dos componentes da célula.
- Para os componentes estruturais são necessários dureza na temperatura de operação, bem com alta resistência a choques térmicos.
- Baixa pressão de vapor para evitar a perda de material, e
- Baixo custo.

Para o eletrólito sólido também existem outros requisitos, como uma elevada condutividade iônica na temperatura de operação e permanecer condutor mesmo em atmosferas redutora ou oxidante. Um dos materiais mais utilizados como eletrólito sólido é a zircônia dopada. Existem diversos dopantes em potencial (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO , etc.) que estabilizam a fase tetragonal ou cúbica na temperatura ambiente, sendo que os materiais obtidos com a zircônia dopada na fase tetragonal são mais resistentes mecanicamente, enquanto que os materiais obtidos com a zircônia estabilizada na fase cúbica apresentam valores mais elevados de condutividade iônica ($0,15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. A céria dopada com óxidos divalentes e trivalentes (CaO , Y_2O_3 , Sm_2O_3 ,

Gd₂O₃ entre outros) tem chamado a atenção nas duas últimas décadas [8]. A condutividade iônica obtida para estes materiais foi bem estudada para a céria-samária e para a céria-gadolínia, sendo estes os eletrólitos que apresentam a maior condutividade (0,1 S.cm⁻¹ a 700 °C [9]) juntamente com a céria-íttria [10,11].

Diversos trabalhos [12-15] apresentaram resultados significativos para as células cujos eletrólitos são à base de céria-gadolínia e céria-samária, indicando desta forma que para temperaturas intermediárias de operação (500 – 700 °C) os eletrólitos à base de céria dopada são potencialmente os mais indicados.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principais objetivos: 1) Estudar a variação do parâmetro de rede da estrutura cúbica da céria com o teor de dopante (Y₂O₃), comparando os dados obtidos experimentalmente com aqueles calculados pelos modelos existentes; 2) Verificar a variação da condutividade iônica com a composição, nas cerâmicas sinterizadas, e 3) Estudar a estabilidade da fase fluorita em tratamentos térmicos prolongados.

No capítulo 2 serão brevemente descritos alguns aspectos teóricos envolvendo a estrutura cristalina do CeO₂, do Y₂O₃ e da solução sólida entre estes óxidos. Serão também apresentados os modelos existentes, até o momento, para o cálculo do parâmetro de rede de cerâmicas com estrutura fluorita. Será, ainda, feita uma breve apresentação da técnica de medida da resistividade elétrica por espectroscopia de impedância e,

finalmente, uma revisão bibliográfica dos estudos de condutividade iônica em céria-itria.

Os materiais utilizados neste trabalho e as técnicas de caracterização serão descritas no capítulo 3. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. As conclusões serão listadas no capítulo 5.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão descritos alguns aspectos fundamentais na compreensão dos materiais estudados, tais como estrutura cristalina, número de coordenação, raio iônico, parâmetro de rede, condutividade iônica e medidas de condutividade iônica por espectroscopia de impedância.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

CeO_2

O óxido de cério tem estrutura cristalina fluorita (figura 2.1) sendo que esta fase é estável à temperatura ambiente. Na estrutura cristalina do óxido de cério, o cério tem número de coordenação 8, ou seja, cada íon cério tem oito oxigênios como vizinhos mais próximos, enquanto que o oxigênio tem número de coordenação 4, ou seja, cada íon oxigênio tem quatro íons cério como vizinhos mais próximos. O parâmetro de rede da estrutura cristalina dado pelo ICDD (n°34-394) é 5,41134 Å.

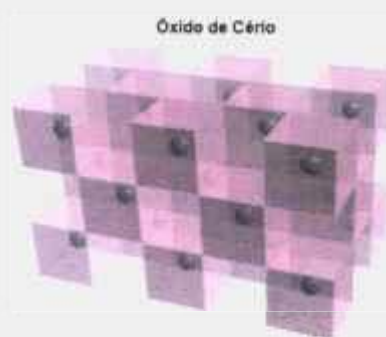


Fig. 2.1: Estrutura cristalina do óxido de cério.

Y_2O_3

O óxido de ítrio apresenta uma estrutura cristalina cúbica do tipo-C (figura 2.2) característica das terras raras e tem uma solubilidade extensa na estrutura cristalina tipo fluorita do CeO_2 . Os números de coordenação são 8 e 4, para o ítrio e para o oxigênio, respectivamente.

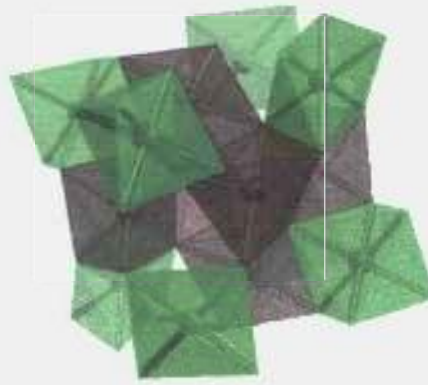


Fig. 2.2: Estrutura cristalina do óxido de ítrio.

Estrutura cristalina da solução sólida ($CeO_2:Y_2O_3$)

A solução sólida de $CeO_2:Y_2O_3$ apresenta a mesma estrutura cristalina do CeO_2 para baixas concentrações de Y_2O_3 , mas sofre alterações no parâmetro de rede, pois ao introduzir o ítrio com valência 3+ na posição do cério, que tem valência 4+, são criadas vacâncias aniônicas de tal forma que o equilíbrio de cargas seja mantido (figura 2.3). A dimensão das alterações no parâmetro de rede é dada pela relação entre o raio iônico dos cátions. Portanto, dependendo desta relação obtém-se uma contração ou

expansão do parâmetro de rede. Na tabela 2.1 são listados os valores dos raios iônicos e os números de coordenação, de acordo com Shannon [16].

A solubilidade da ítria na céria é de 20% a 1500 °C [17].

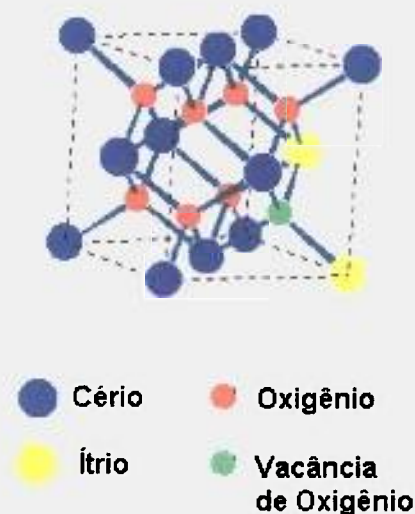


Fig. 2.3: Estrutura cristalina da solução sólida ($\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$).

Em um trabalho investigando o comportamento da condutividade elétrica de soluções sólidas de HfO_2 dopado com diferentes íons (Sc, Y, e lantanídeos), foram observadas algumas discrepâncias, principalmente quando se tratava dos cátions Ho e Y [18]. Estas discrepâncias poderiam ser eliminadas caso o raio iônico do Y fosse menor que o do Ho. Isto motivou um estudo [19] experimental sistemático envolvendo soluções sólidas de HfO_2 e ZrO_2 contendo Ho^{3+} e Y^{3+} , com o objetivo de determinar

um raio efetivo para o Ho^{3+} e para o Y^{3+} . Como resultado desse estudo foi determinado um valor efetivo para raio do Y^{3+} com coordenação igual a oito de 0,1011 nm.

Tabela 2.1: Valores do raio iônico em função da valência e do número de coordenação [16].

| Ion | Número de coordenação | Raio Iônico / Å | Referência |
|------------------|-----------------------|-----------------|------------|
| O^{2-} | 4 | 1,38 | 16 |
| Ce^{3+} | 8 | 1,14 | 16 |
| Ce^{4+} | 8 | 0,97 | 16 |
| Y^{3+} | 8 | 1,019 | 16 |
| Y^{3+} | 8 | 1,011 | 19 |

2.2 PARÂMETROS DE REDE DE UMA SOLUÇÃO SÓLIDA CÚBICA DO TIPO $\text{MO}_2:\text{M}'\text{O}_{1,5}$

Uma das primeiras etapas de caracterização de uma solução sólida cúbica consiste em determinar a variação do parâmetro de rede em função da concentração de dopante, pois a condução iônica depende desta variação, e verificar a validade da lei de Vegard [20].

O parâmetro de rede é determinado pela difração de raios X [21], técnica que permite também identificar e quantificar as fase cristalinas, determinar a estrutura cristalina e o tamanho de cristalito. Quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino e a

radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento ocorrerá a difração desta radiação, sendo as interações construtivas descritas pela equação de Bragg, que é representada por:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d ao espaçamento interplanar, θ ao ângulo de incidência da radiação e n ao número inteiro de comprimentos de onda.

Inicialmente foi feito um estudo dos trabalhos realizados até o momento visando a compreensão dos modelos teóricos utilizados, bem como a aplicação destes modelos neste trabalho de pesquisa.

Existem basicamente duas linhas de trabalhos teóricos para o cálculo do parâmetro de rede de uma solução sólida cúbica do tipo $MO_2:M'O_{1,5}$, onde MO_2 corresponde à matriz e $M'O_{1,5}$ ao dopante. A primeira se fundamenta no empacotamento de íons considerados como esferas rígidas, também chamado: "ion - packing model". A segunda consiste de equações semi-empíricas resultantes do ajuste de um certo número de dados experimentais. Será feita uma breve descrição destes modelos em ordem cronológica.

Um dos primeiros trabalhos foi o de Aleksandrov [22], onde a equação 5 é utilizada para calcular o parâmetro de rede do óxido de zircônio estabilizado simultaneamente por diferentes quantidades de n

diferentes dopantes, considerando o empacotamento de íons esféricos. O óxido de zircônio estabilizado a altas temperaturas com a presença de aditivos tem a estrutura cristalina tipo fluorita, que corresponde à estrutura do óxido de cério. Para estruturas cristalinas tipo fluorita o parâmetro de rede é dado por:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{c\acute{a}t\acute{i}o}^i + r_{\grave{a}n\acute{i}o}^i) \quad (4)$$

onde $\frac{4}{\sqrt{3}}$ é uma constante derivada da geometria da célula unitária,

$r_{c\acute{a}t\acute{i}o}^i$ e $r_{\grave{a}n\acute{i}o}^i$ são os raios iônicos do cátion e do ânion respectivamente.

Ao inserir átomos dopantes na rede cristalina deve-se considerar de que forma o parâmetro de rede se altera, levando em consideração a diferença de raios iônicos entre os íons hospedeiro e dopante, e em que proporção se encontram. Após estas considerações o parâmetro de rede é dado por:

$$a = A \left[r_{Zr}^i + r_O^i + \frac{(\sum_{k=1}^n P_k u_k \Delta r_k)}{(100 + \sum_{k=1}^n u_k (P_k - 1))} \right] \quad (5)$$

onde $A = \frac{4}{\sqrt{3}}$, r_{Zr}^i e r_O^i são os raios iônicos do zircônio e do oxigênio respectivamente, n corresponde ao número de diferentes cátions estabilizantes presentes, P_k ao número de elementos estabilizantes

presentes na molécula de óxido, u_k à quantidade do K-ésimo óxido estabilizante em % mol e Δr_k à diferença entre os raios iônicos do zircônio e do K-ésimo cátion dopante. Para sistemas binários onde $n = 1$ e $P = 2$ a equação (5) se torna simples e é dada por:

$$a = 2,31 \left(r_{Zr}^i + r_O^i + \frac{2u\Delta r^i}{100+u} \right) \quad (6)$$

O modelo foi testado em soluções sólidas de dióxido de zircônio estabilizado com Y_2O_3 , em quantidades variando de 6 a 40% em mol. As curvas experimentais apresentaram um caráter parecido com o teórico o que torna o modelo apropriado ao descrever o sistema em questão.

Posteriormente, o trabalho de Glushkova [23], com base na posição dos íons na célula unitária e considerando a presença de vacâncias do íon oxigênio, propôs uma equação que descreve a influência da substituição catiônica e a presença de vacâncias aniônicas no parâmetro de rede a , onde $M^{3+} = Sc, Y, Ln$ e $M^{4+} = Zr, Hf$. A dependência do parâmetro de rede com a composição e com o raio iônico é descrita pela equação:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \left[r^j (VIII M^+, M^{n+}) + r^j (IV O^{2-})_{eff} \right] \quad (7)$$

onde ${}^{VIII}M'$ corresponde ao cátion dopante com número de coordenação VIII, M^{n+} corresponde ao cátion hospedeiro com valência $n+$ e $r^i({}^{IV}O^{2-})_{eff}$ corresponde ao raio efetivo do íon oxigênio com número de coordenação IV e valência -2. O raio iônico efetivo do cátion é dado por:

$$r^i({}^{VIII}M', M^{n+}) = xr^i({}^{VIII}R^{3+}) + (1-x)r^i({}^{VIII}M^{4+}) \quad (8)$$

O raio iônico efetivo dos cátions depende do número de vacâncias aniônicas para cada íon oxigênio $(1-x/4)$, onde $x = 2u/(1+u)$, e é dado por:

$$r^i({}^{IV}O^{2-})_{eff} = r^i({}^{IV}O^{2-}) (1-x/4)^{1/k} \quad (9)$$

O espaço ocupado pelos íons oxigênio (V_o) é escrito como :

$$V_{eff} = (4/3)\pi[r^i({}^{IV}O^{2-})]^3(1-x/4) \quad (10)$$

Foi proposto pelos autores que quando não é considerada a interação das vacâncias se assume $k = 3$ e quando é considerada a interação das vacâncias $k > 3$. O valor de x utilizado nas equações (8), (9) e (10) é calculado com base na composição molar $uM_2O_3 : (1-u)MO_2$, onde u corresponde à fração molar de cada dopante.

O modelo desenvolvido foi utilizado para sistemas onde $M' = \text{TR}$, $M = \text{Zr}$ e Hf , visando relacionar alterações do parâmetro de rede em função da concentração de dopante juntamente com as alterações de fases. A interação de vacâncias, neste caso, é importante pois este estudo deu ênfase à fase pirocloro, onde ocorre o ordenamento de vacâncias. Entretanto, para cerâmicas de CeO_2 e ThO_2 os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Segundo Kim [24] é possível relacionar a concentração de dopante, do tipo $M'O_{1,5}$ em óxidos do tipo MO_2 , com o parâmetro de rede através de equações semi-empíricas que consideram a diferença dos raios iônicos e a diferença das valências. A presença de vacâncias não é considerada pois a contração ou expansão do parâmetro de rede é explicada através do conceito de raio crítico para o dopante. Para o caso do óxido de cério a relação é dada por :

$$a = 0,5413 + \sum_k (0,0220\Delta r_k^i + 0,00015\Delta Z_k)m_k \quad (11)$$

onde a (nm) corresponde ao parâmetro de rede da estrutura fluorita à temperatura ambiente, 0,5413 ao parâmetro de rede da céria sem a adição de dopantes, Δr_k^i à diferença de raios iônicos e ΔZ_k à diferença de valência

entre o cátion dopante e o hospedeiro; m_k à fração percentual do cátion dopante na estrutura e é dado por:

$$m_k = \frac{h_k u_k}{100 + \sum_i (h_i - 1) u_i} \times 100 \quad (12)$$

onde h_k *corresponde* ao número de cátions do soluto e u_k à porcentagem em mol de soluto.

A partir da equação (11) é possível determinar o raio iônico crítico para o dopante, que é dado pelo valor mínimo do coeficiente angular da função. Este valor corresponde ao raio do íon que, quando inserido na estrutura cristalina fluorita, não causa nenhuma alteração na rede. Para dopantes com raio iônico superior ao raio crítico há um acréscimo no parâmetro de rede, enquanto que para raios iônicos inferiores ao do raio crítico ocorre uma contração no parâmetro de rede.

Virkar [25] desenvolveu um modelo para óxido de cério dopado com terras raras onde foi introduzido o conceito de raio iônico para vacâncias de oxigênio. O ponto de partida para a dedução da equação do parâmetro de rede consiste em considerar uma estrutura ideal tipo fluorita com números de coordenação 8 e 4 para o cátion e o ânion, respectivamente.

Este trabalho pode ser entendido como uma seqüência do modelo proposto por Glushkova [23] pois considera a presença de vacâncias e complementa-o, quantificando o raio iônico destas vacâncias. Assim,

partindo da equação 4 e ao introduzir o óxido dopante na estrutura cristalina do óxido de cério, há a formação de defeitos, descritos pela equação 1.

A reação de formação de defeitos descrita na equação 1 mostra que u mols de $MO_{1,5}$ são adicionados e os sítios pertencentes ao Ce^{4+} são preenchidos por u mols de cátions dopantes M^{3+} e $(1-u)$ mols de Ce^{4+} . Da mesma forma, os sítios do O^{2-} são ocupados por $0,5$ mols de vacâncias de oxigênio e $(2-0,5u)$ pelos ânions O^{2-} . Logo, os componentes que entram em solução sólida são M_{Ce}^{3+} , V_o^{**} , Ce_{Ce}^{4+} e O_o^{2-} e o que determina o parâmetro de rede da célula unitária é o raio iônico destes componentes.

Para calcular o parâmetro de rede teórico das soluções sólidas de $M'O_{1,5}:CeO_2$ foram assumidos :

- 1) O valor do raio iônico das vacâncias é constante para uma dada solução sólida, e
- 2) O raio iônico do cátion e o raio iônico do ânion são escritos como sendo uma combinação linear dos íons presentes na solução sólida.

Assim,

$$r_{cation}^i = ur_{M'}^i + (1-u)r_{Ce}^i \quad (13)$$

e

$$r_{anion}^i = (1-0,25u)r_{O'}^i + (0,25u)r_{V_o}^i \quad (14)$$

onde r_{Ce}^i , $r_{M'}^i$, r_O^i e $r_{V_O}^i$ são os raios iônicos do Ce^{4+} , do cátion dopante, do íon oxigênio e da vacância de oxigênio, respectivamente; u é a fração molar de dopante.

Substituindo as equações (13) e (14) em (4) resulta na equação do parâmetro de rede em função da concentração de dopante:

$$a(u) = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \left[r_{M'}^i - r_{Ce}^i - 0,25r_O^i + 0,25r_{V_O}^i \right] u + \frac{4}{\sqrt{3}} \left[r_{Ce}^i + r_O^i \right] \right) 0,9971 \quad (15)$$

Experimentalmente, Virkar obteve um valor para o parâmetro de rede da céria pura, diferente daquele encontrado no cartão ICDD 34-394. Por isso, introduziu um fator de correção (0,9971) na equação 15.

Para utilizar a equação acima no cálculo do parâmetro de rede teórico é necessário determinar o valor do raio iônico para as vacâncias de oxigênio, que depende do raio iônico crítico (0,1024 nm). O raio iônico crítico, neste caso, é obtido pelo gráfico da alteração do parâmetro de rede em função do raio iônico do dopante tomando o ponto onde esta alteração é igual a zero (fig. 2.4).

O raio iônico da vacância de oxigênio foi obtido igualando o coeficiente angular da equação 15 a zero e substituindo o raio iônico do cátion dopante pelo raio crítico.

Virkar testou a validade deste modelo em soluções sólidas de óxido de cério dopado com terras raras com exceção do ítrio e obteve valores

experimentais para o parâmetro de rede em função da fração molar de dopante próximos dos valores previstos pelo modelo teórico.

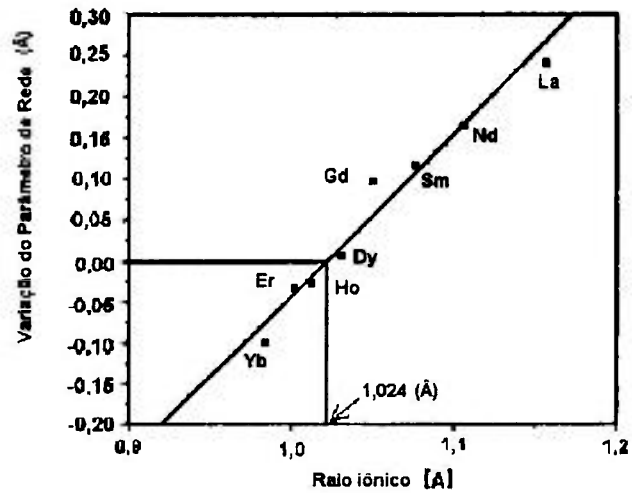


Fig. 2.4: Gráfico que relaciona a alteração do parâmetro de rede com o raio iônico do íon dopante, utilizado na determinação do raio iônico crítico [25].

Complementando o modelo empírico de Kim, mais recentemente, Otobe [26] sugeriu estendê-lo para toda a faixa de composições entre $MO_2:M'O_{1,5}$. Neste caso, na região rica em $M'O_{1,5}$ a estrutura cristalina é tal que a coordenação dos cátions é alterada.

Os trabalhos acima citados são complementares e apresentam uma seqüência lógica, onde novas considerações são feitas com o intuito de aprimorar ou explicar de forma coerente e, o mais próximo possível da

realidade, as alterações causadas no parâmetro de rede pela inserção de dopantes.

Apesar de todos estes modelos teóricos terem sido testados para diversas soluções sólidas à base de ZrO_2 , ThO_2 , HfO_2 e CeO_2 contendo diferentes cátions dopantes, em nenhum deles foi estudada a solução sólida de céria-ítria, sendo esta a motivação deste estudo.

2.3 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE IÔNICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA [27,28]

A espectroscopia de impedância é uma das técnicas utilizadas na medida da condutividade elétrica, pois além de possibilitar a determinação da resistividade total do eletrólito sólido, permite em muitos casos separar as contribuições dos diversos processos elétricos presentes. A espectroscopia de impedância tem sido usada largamente no estudo de processos cinéticos na eletroquímica de sistemas aquosos desde 1947 [29], quando foi sugerido que os processos eletroquímicos que ocorrem em uma célula galvânica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, composto de elementos resistivos, capacitivos e indutivos. O mesmo tipo de representação só foi aplicado em células contendo eletrólito sólido a partir de 1969 [30]. No trabalho original de Bauerle [30], foram comparados os espectros de impedância de amostras mono e policristalinas de zircônia totalmente estabilizada com ítria. Foi demonstrado que o componente de mais alta frequência da impedância

está associado com a resistividade intragranular (cerâmica policristalina) ou reticular (monocristal). O componente de menor frequência foi associado às reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, denominado de forma genérica como polarização dos eletrodos. O componente localizado na região intermediária em frequência nas amostras policristalinas foi atribuído à resistividade intergranular. Posteriormente, foi mostrado que trincas, poros, fases secundárias pouco condutoras ou isolantes, e outros [31-34] podem originar uma relaxação, na região intermediária de frequência dificultando a deconvolução dos espectros obtidos.

As medidas de espectroscopia de impedância são realizadas em uma célula simétrica, como mostrada na Figura 2.5, onde o eletrólito tem as suas faces externas oposta recobertas por um metal, que constitui o eletrodo.

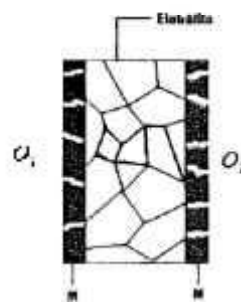


Fig. 2.5: Representação esquemática da célula simétrica, constituída por um eletrólito cilíndrico cujas faces foram recobertas por um metal (eletrodo).

Ao ser submetido a uma diferença de potencial, o eletrólito é atravessado por uma corrente I , estas duas grandezas estão relacionadas pela lei de Ohm, onde:

$$U = Z.I \quad (16)$$

sendo que Z representa a impedância do eletrólito em questão e é dado por:

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (17)$$

onde $j = \sqrt{-1}$, $\text{Re}(Z)$ a parte real e $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária da impedância.

Se a tensão aplicada for do tipo alternada tem-se que:

$$U(\omega) = U_0 e^{j\omega t} \quad (18)$$

logo a corrente que atravessa o eletrólito responde da mesma forma portanto:

$$I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (19)$$

onde U_0 e I_0 correspondem às amplitude máximas da tensão e da corrente, respectivamente; $\omega = 2\pi f$ corresponde a frequência angular e f corresponde

à frequência; t corresponde ao tempo, e ϕ corresponde a diferença de fase entre os dois sinais.

Portanto a impedância complexa pode ser escrita como :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |\bar{Z}| e^{-j\phi} \quad (20)$$

onde $U(\omega)$ e $I(\omega)$ são a tensão e a corrente alternada respectivamente e $|\bar{Z}|$ corresponde ao módulo do vetor impedância. A equação 20 pode ser reescrita através da relação de Euler ($e^{j\phi} = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$).

Em coordenadas cartesianas a impedância pode ser representada graficamente como sendo o vetor no plano complexo, figura 2.6, dado por:

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(Z)\hat{i} + \text{Im}(Z)\hat{j} \quad (21)$$

Utilizando a representação de Fresnel tem-se que:

$$\vec{Z}(\omega) = Z' + jZ'' \quad (22)$$

A equação 20 mostra a dependência da impedância com a frequência angular ω , indicando que para cada valor de ω existirá um vetor impedância no plano complexo, como o representado na figura 2.6.

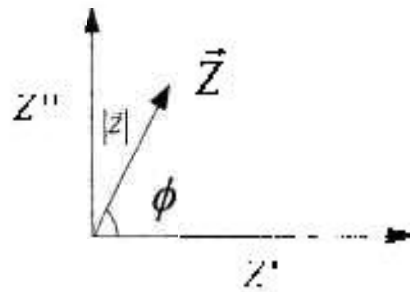


Fig. 2.6: Representação do vetor impedância no plano complexo.

A caracterização de um dielétrico é dada pela associação em paralelo de uma resistência (R), e de uma capacitância (C). O sistema em questão, figura 2.7, é definido pelos valores assumidos pelos seus componentes bem como pela frequência característica de oscilação (f_0), que por sua vez está associada à frequência angular ω_0 .

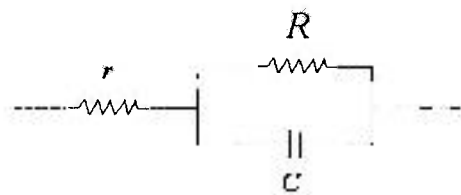


Fig. 2.7: Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de uma resistência em série com um conjunto R-C em paralelo.

A impedância do dielétrico anterior é dada por :

$$Z = r + \frac{R}{1 + jRC\omega_0} \quad (23)$$

Sendo que o vetor complexo é dado pela equação (21) e os seus componentes são:

$$\text{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + (RC\omega_0)^2} \quad (24)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{R^2 C \omega_0}{1 + (RC\omega_0)^2} \quad (25)$$

Expressando o componente imaginário da impedância em função da parte real e substituindo em (21) tem se que:

$$\left[\text{Re}(Z(\omega) - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + [\text{Im}(\omega)]^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (26)$$

que representa a equação de um círculo de centro em $(r + R/2)$ e raio $R/2$.

O componente resistivo será representado no eixo real e o componente capacitivo será representada no eixo imaginário (figura 2.8).

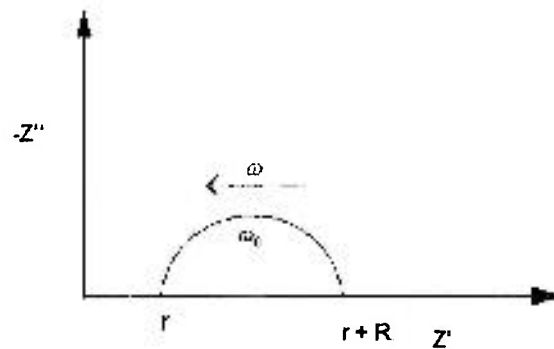


Fig. 2.8: Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura 2.7.

Quando o sistema estudado for composto por dois circuitos R-C conectados em série, como o da figura 2.9, o diagrama de impedância terá um novo semicírculo (figura 2.10), desde que a frequência angular (ω_0) dos dois circuitos sejam distintas.

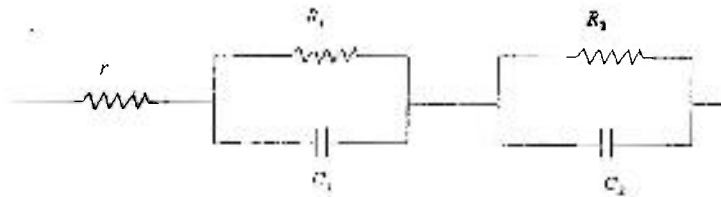


Fig. 2.9: Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de uma resistência em série com dois conjuntos R-C em paralelo.

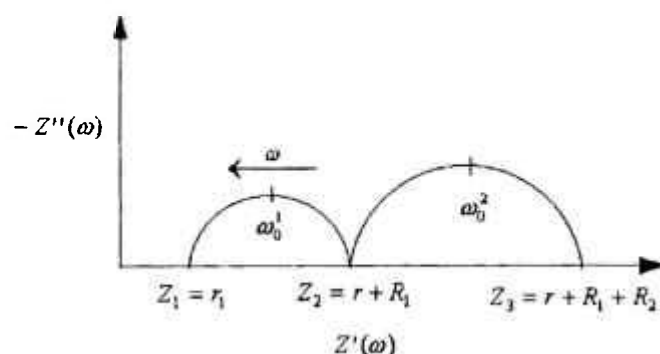


Fig. 2.10: Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura 2.9.

A impedância do sistema acima é dada por:

$$Z(\omega) = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^1} \right)} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^2} \right)} \quad (27)$$

Experimentalmente se observa que os centros dos semicírculos não estão localizados sobre o eixo real, criando a necessidade de uma resolução numérica dos diagramas que represente o fenômeno descrito. Rescrevendo a equação acima com a consideração apresentada resulta:

$$Z(\omega) = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^1}\right)^{(1-\varphi_1)}} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^2}\right)^{(1-\varphi_2)}} \quad (28)$$

onde φ_1 e φ_2 estão associados com a descentralização dos respectivos semicírculos:

$$\alpha_1 = \varphi_1 \cdot \frac{\pi}{2} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \varphi_2 \cdot \frac{\pi}{2} \quad (\text{figura 2.11}) \quad (29)$$

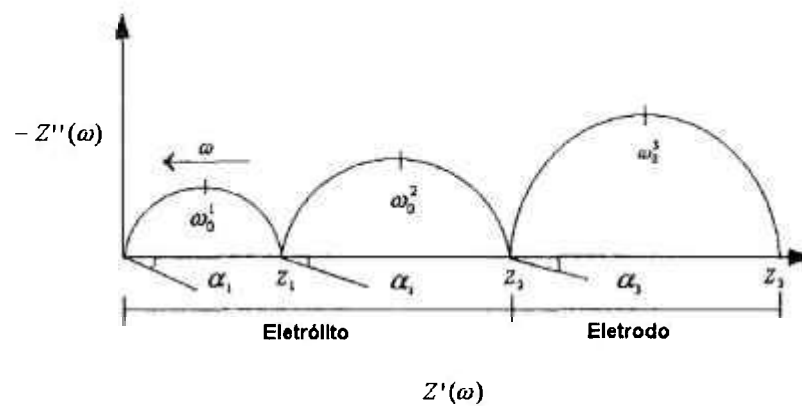


Fig. 2.11: Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.

Segundo Bauerle [30] o diagrama de impedância ideal, figura 2.11, apresenta três semicírculos, onde o semicírculo de mais baixas frequências, representa a polarização do eletrodo. O semicírculo de frequências intermediárias representa a resistência do componente

intergranular, sendo este mais resistivo. Já o semicírculo de frequências mais elevadas indica a resistência intragranular.

2.4 CONDUTIVIDADE IÔNICA NA CÉRIA - ÍTRIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A condutividade iônica dos eletrólitos sólidos à base de óxido de cério vem sendo estudada ao longo dos anos. Os resultados dos estudos realizados anteriores a 1970 estão sucintamente descritos num artigo revisão [35]. Nessa revisão são descritos os resultados de medidas para diversas soluções sólidas à base de CeO_2 . Os valores obtidos para a condutividade das soluções sólidas de CeO_2 , são da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos para a condutividade iônica das soluções sólidas à base de zircônia, como pode ser visto na tabela 2.2.

Em meados da década de 70 [42] foram estudados os eletrólitos sólidos à base de CeO_2 com adição de 5% em mol de Y_2O_3 e 10% em mol de CaO . Para ambas composições foram feitas medidas *dc* pelo método das quatro pontas de prova e medidas *ac*, sendo que ambas medidas apresentaram resultados semelhantes. A composição contendo Y_2O_3 apresentou os maiores valores de condutividade e menor energia de ativação térmica (0,76 eV) para o processo, em uma faixa de temperatura variando de 400 °C a 1000 °C, mesmo quando comparados aos valores obtidos para soluções sólidas de ZrO_2 :15% em mol de CaO .

Tabela 2.2: Comparação entre a condutividade iônica e energia de ativação para eletrólitos sólidos à base de Zircônia e Cêria a 1000 °C [32].

| Composição | Condutividade ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ | Energia de Ativação (eV) | Referência |
|---|---|-----------------------------|------------|
| CeO ₂ + 15% La ₂ O ₃ | 0,051 | 0,64 | 36 |
| CeO ₂ + 5% La ₂ O ₃ | 0,001 ^a | 0,91 | 37 |
| CeO ₂ + 11% La ₂ O ₃ | 0,07 | ----- | 38 |
| CeO ₂ + 15% La ₂ O ₃ | 0,09 ^b | 0,91 | 39 |
| CeO ₂ + 15% BeO | 0,0065 | 1 | 39 |
| CeO ₂ + 15% MgO | 0,024 | 0,6 | 39 |
| CeO ₂ + 15% CaO | 0,025 | 0,75 | 39 |
| CeO ₂ + 15% SrO | 0,067 | 0,6 | 39 |
| CeO ₂ + 15% BaO | 0,0049 | 0,6 | 39 |
| ZrO ₂ + 8% Y ₂ O ₃ | 0,013 | 0,8 | 40 |
| ZrO ₂ + 10% Y ₂ O ₃ | 0,077 | 0,86 | 40 |
| ZrO ₂ + 15% Y ₂ O ₃ | 0,036 | 1,1 | 40 |

a- Extrapolado de 850 °C. b- Extrapolado de 900 °C.

Na mesma época foi feito um estudo [43] por meio da condutividade *dc* (4 pontas) e *ac* com eletrodos de platina, em soluções sólidas do tipo Ce_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)} e onde Ln corresponde aos elementos da família dos lantanídeos (Y, La até Yb). Os resultados desse trabalho mostraram que

para todas as composições estudadas a energia de ativação se encontra na faixa de 0,77 eV a 0,93 eV, e que existe uma relação entre a energia de ativação e a concentração de dopante. Para concentrações elevadas a energia de ativação do processo de condução se encontra em torno de 1,25 eV. Outro resultado apresentado neste trabalho relacionou o parâmetro de rede e a condutividade, indicando que existe um determinado valor do parâmetro de rede para o qual a condutividade é máxima. Dessa forma, ficou demonstrado que nas soluções sólidas de $\text{CeO}_2:\text{Ln}_2\text{O}_3$, a condutividade iônica não é função somente da concentração do cátion dopante, mas também do raio catiônico.

O efeito dos componentes intra e intergranular da condutividade elétrica total nas soluções sólidas de $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ foi demonstrado por meio do uso de medidas *dc* e *ac* [44]. Neste estudo foram utilizados materiais preparados por dois processos: pelo método cerâmico de mistura de pós e pela precipitação homogênea da mistura do carbonato proveniente da solução de ácido tricloroacético. Os principais resultados (tabela 2.3) mostraram que os valores calculados para a energia de ativação, obtidos por medidas *dc* a baixas temperaturas e por medidas *ac* para o componente intergranular são similares. De forma análoga, os valores calculados para a região de altas temperaturas em medidas *dc* concorda com aquele obtido para o componente intragranular em medidas *ac*.

Tabela 2.3: Valores de energia de ativação determinados por medidas *ac* e por medidas *dc*, para a céria – ítria [44].

| Temperatura °C | E_a (eV) Intergranular | E_a (eV) Intragranular | E_a (eV) DC |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| <900 | ----- | 0,76 | 1,1 |
| >900 | 1,08 | ----- | 0,82 |

Outro resultado importante deste estudo foi mostrar que o componente intragranular da condutividade, ao contrário do componente intergranular, independe da forma como a cerâmica foi preparada.

Em 1983 [45] foi feito um estudo tentando relacionar as características microestruturais da céria-ítria com suas propriedades elétricas. Esse estudo mostrou que as propriedades elétricas estão relacionadas com os métodos de síntese dos materiais cerâmicos. As impurezas, aparentemente, influenciaram de forma mais significativa a condutividade intergranular do que o componente intragranular.

O efeito da sílica (SiO_2) no componente intergranular da condutividade foi estudado [46] em cerâmicas de céria dopada com diversos cátions trivalentes (Y^{3+} , Gd^{3+} e La^{3+}). Analogamente ao que ocorre com outras impurezas, a sílica segrega nas interfaces entre os grãos em uma cerâmica. Como o SiO_2 é isolante e, portanto, tem alta resistividade elétrica, a região intergranular nas cerâmicas tem uma resistividade que

depende do teor de sílica segregada que, por sua vez, depende do teor desta impureza nos materiais precursores. Assim quanto maior for o teor de sílica nos precursores, maior será a resistividade intergranular.

Com o objetivo de determinar algumas das propriedades das células de combustível de eletrólitos sólidos (SOFC) foram realizados dois trabalhos [10, 11], onde uma das etapas consistiu em estudar as propriedades elétricas da céria dopada com terras raras (La até Yb), eletrólito sólido da célula em questão, para posteriormente estudar as propriedades elétricas da célula. A principal conclusão apresentada, no que se refere à condutividade iônica, consistiu no fato da condutividade iônica máxima medida ocorrer para eletrólitos sólidos à base de céria-samária seguido por céria-gadolínia e céria-íttria, mostrando assim a relação entre condutividade iônica e o raio iônico do cátion dopante.

Uma forma de melhorar as propriedades elétricas das soluções sólidas à base de céria consiste em otimizar o método de preparação. Isto foi mostrado num trabalho [47] de 1995 onde foram preparadas cerâmicas com a composição $Ce_{1-x}M_xO_2$ onde $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ e $x = 0,2$ pelo método síntese hidrotérmica. A cerâmica produzida desta forma apresentou uma microestrutura homogênea resultando na eliminação das camadas de impurezas presentes na região intergranular responsáveis pela redução da condutividade.

Dando continuidade à série de trabalhos que relatam as alterações da condutividade provenientes da dopagem da céria com terras raras (Sm,

Gd, Pr, Nd, La, Eu, Sc, Tb, Tm, Er, Ho, Lu, Dy, Yb, Y), foi publicado um trabalho [48] que descreve o comportamento da condutividade em função do cátion dopante. No trabalho é feita uma análise detalhada de como a concentração dos dopantes, em especial a ítria, afeta a condutividade. Este trabalho mostra que a dopagem com terras raras aumenta a condutividade da solução sólida para todos os dopantes, quando comparados aos valores obtidos para a condutividade da céria pura, sendo que os cátions dopantes mais condutores são: Sm, Gd, e Y. Um estudo mais detalhado [48] das soluções sólidas de céria-ítria mostrou que existe uma relação entre a condutividade e a concentração de dopante, onde a condutividade máxima obtida depende das alterações na estrutura cristalina, mas não permite afirmar qual seria a concentração de dopante ótima. Outra consideração apresentada indica que a distinção entre condutividade intra e intergranular é extremamente importante, sendo que os parâmetros e as condições de preparação dos materiais cerâmicos são determinantes na condutividade intergranular e o aumento desta conduz a valores de condutividade elevados.

Em 1996 foi publicado um trabalho revisão [49] em eletrólitos sólidos à base de céria. Dentro dos diversos resultados apresentados, os mais importantes são que a dopagem da céria com os íons Sm, Gd, Y fornece os materiais mais condutores, bem como a relação entre raio iônico do dopante e raio iônico crítico. Outros resultados importantes são a dependência da condutividade e da energia de ativação com a

concentração de dopante. Neste trabalho, o óxido de cério é situado entre os melhores condutores iônicos.

As propriedades elétricas das soluções sólidas à base de céria dependem da forma como o material foi preparado, portanto a otimização destas propriedades se torna muito importante. A relação entre a síntese de um material cerâmico, preparado pelo método da co-precipitação dos oxalatos, e as propriedades elétricas foi descrita em um trabalho [50] de 1996. Neste trabalho foram preparadas soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ com concentrações de dopante em uma faixa de 10 a 33% em mol. A condutividade para baixas temperaturas ($T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) é máxima para 10% em mol de dopante enquanto que para temperaturas elevadas ($T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) a composição mais condutora é aquela com 20%. A energia de ativação térmica neste trabalho depende tanto da concentração de dopante quanto da temperatura, pois em faixas diferentes de temperatura são obtidos valores distintos para a energia de ativação térmica. Os valores mínimos da energia de ativação correspondem aos da amostra com 10% em mol de dopante e em temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Outro resultado apresentado relaciona a densidade com a condutividade, evidenciando que materiais mais densos apresentam valores de condutividade mais elevados indicando a relevância do método de síntese nas propriedades elétricas do material.

O fato do método de síntese ser um fator determinante nas propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos, conduz os trabalhos de

pesquisa no sentido de determinar qual dos métodos é o mais apropriado. Um trabalho [51] recente trata das propriedades elétricas de cerâmicas com a composição $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ preparados por co-precipitação. Entre os resultados apresentados que tratam da condutividade iônica, tem-se que, a condutividade está relacionada com a temperatura de calcinação sendo máxima para temperatura de calcinação igual a 750 °C. Isto foi atribuído a sua elevada densificação e ao seu reduzido tamanho de grão na cerâmica sinterizada.

Um trabalho [52] mais abrangente estudou diferentes quantidades de dopante e a relação entre a condutividade iônica, a microestrutura e as temperaturas de sinterização, mostrando de que forma a sinterização interfere na condutividade das regiões inter e intragranular. A elevada condutividade iônica da região intragranular para baixas temperaturas de sinterização é decorrente da baixa concentração de impurezas.

Mais recentemente os trabalhos mencionados foram sintetizados em um trabalho revisão [53].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais de partida utilizados na preparação da solução sólida, as etapas de processamento e as técnicas de análise utilizadas na caracterização dos pós e dos compactos sinterizados.

3.1 MATERIAIS PRECURSORES

Os materiais utilizados na preparação da solução sólida de CeO_2 : u% mol de Y_2O_3 foram o óxido de cério (CeO_2) com pureza de 99,9% (Aldrich, USA) e tamanho médio de partículas menor que 5 μm , e o óxido de ítrio (Y_2O_3) com 99,9% de pureza (USA) e tamanho médio de partículas de 10 μm . As composições preparadas foram: u= 0, 4, 6, 8, 10, 12% em mol de Y_2O_3 .

3.2 OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE CÉRIA-ÍTRIA

Para a preparação das soluções sólidas foi utilizada a técnica convencional de mistura de pós na forma de óxidos.

A preparação do pó cerâmico, foi feita por mistura em um misturador (túrbula, modelo T2C). As proporções de material, meios de moagem (cilindros ou esferas de zircônia - ítria) e álcool etílico absoluto foram cuidadosamente calculadas levando em consideração o tamanho do recipiente em que o material seria produzido, bem como as proporções para a obtenção da solução sólida acima descrita. O volume máximo ocupado não deve ser superior a 50% do volume do frasco.

Inicialmente foi escolhido um tempo de mistura igual a 24 h , com a finalidade de reproduzir a forma de preparação da solução sólida feita por outros pesquisadores [25]. Após algumas caracterizações, constatou-se a necessidade de reduzir o tempo de mistura, a motivação da alteração do tempo de mistura será descrita em detalhes no capítulo 4, que foi então selecionado como de 6 h. As etapas de processamento são esquematicamente mostradas na figura 3.1.



Fig. 3.1: Diagrama esquemático das etapas de processamento para obtenção da solução sólida.

Foram preparados diversos grupos de amostras onde cada grupo continha 12 amostras sendo 2 de cada uma das composições ($CeO_2 + u\% \text{ mol de } Y_2O_3$ onde $u=0, 4, 6, 8, 10, 12$).

Corpos de prova cilíndricos foram preparados por compactação uniaxial em matriz de aço inoxidável com pressão de, aproximadamente, 98 MPa, diâmetro de 12 mm e 1 g de material para cada uma das composições. A lubrificação da matriz foi feita com ácido esteárico.

Após a compactação foi feita uma pré-sinterização nos corpos de prova a uma temperatura de 800 °C por 2 h visando a eliminação de voláteis como álcool etílico absoluto, utilizado na preparação do material e resíduos do lubrificante da matriz de compactação.

Os corpos de prova compactados e pré-sinterizados foram sinterizados, a 1600 °C por 6 h, sendo que a taxa de aquecimento foi de 8 °C/min e a de resfriamento de 5 °C/min. Os parâmetros da sinterização foram obtidos da literatura com o intuito de reproduzir alguns resultados obtidos anteriormente com materiais similares [25].

Os perfis de temperatura e tempo nos tratamentos térmicos são mostrados na figura 3.2 , para a pré-sinterização (A) e sinterização (B).

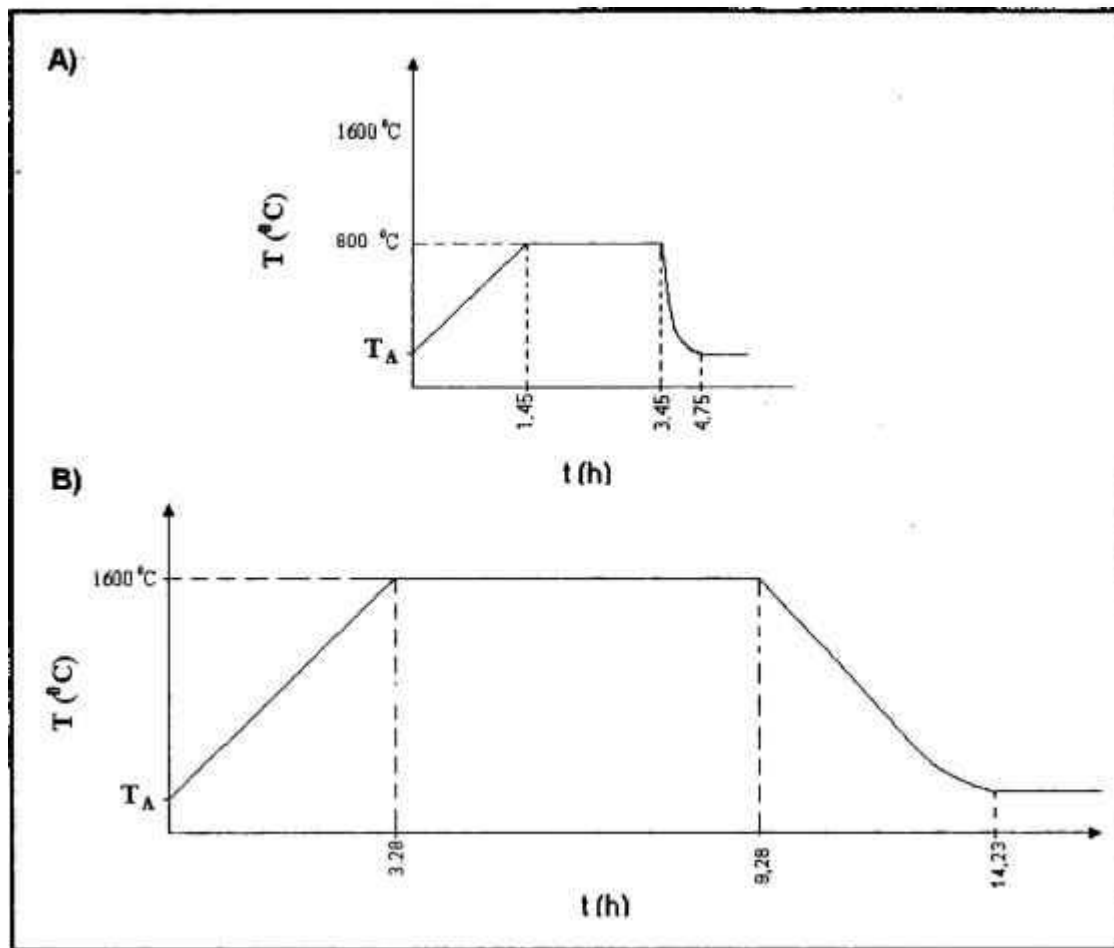


Fig. 3.2: Diagramas esquemáticos dos perfis de tratamento térmico A) pré-sinterização; B) sinterização.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A forma e o tamanho das partículas dos materiais precursores, antes e após o processo de mistura, foram observados em microscópio eletrônico de varredura (XL 30, Philips). Para isto foram preparadas dispersões em álcool isopropílico. Após a secagem da dispersão no porta-amostra apropriado, foi feito o recobrimento com um filme fino de ouro por sputtering.

Foram feitos estudos de retração linear em dois corpos de prova com 12% em mol de dopante (íttria). Para isto, foram preparados dois cilindros por compactação uniaxial e isostática a frio. Para a compactação uniaxial foi utilizada uma matriz de aço inoxidável de diâmetro igual a 7 mm. Para a compactação foi utilizada uma pressão de 98 MPa e 1 g de material, sendo que a altura do cilindro deve ser de no máximo 10 mm. A compactação isostática foi feita em uma prensa (National Forge) com pressão de 206 MPa. Para as medidas de retração linear foi utilizado um dilatômetro (DIL 402 E/7, Netzsch) até 1650 °C, com taxa de aquecimento de 8 °C/min.

Após a sinterização dos compactos foram feitas medidas de densidade aparente pelo método hidrostático utilizando o princípio de Arquimedes. As amostras foram fervidas em água destilada por 2 h e resfriadas lentamente, até o dia seguinte, quando foi medida a massa imersa (balança Mettler, precisão de 0,1 mg) e a massa úmida. A massa imersa é aquela medida com o corpo dentro da água enquanto que a massa úmida é medida com o corpo úmido, ou seja, onde o excesso de água é cuidadosamente retirado. O corpo de prova posteriormente é seco em estufa (Fanem) e, após a secagem completa do mesmo, é medida a massa seca. De posse destes valores, e da densidade da água na temperatura em que foram realizadas as medidas, é possível calcular a densidade hidrostática através da equação:

$$MEA = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \rho_{H_2O, T}$$

(30)

$$MEA_s = \frac{m_s}{(m_s - m_i)} \rho_{H_2O, T}$$

(31)

onde MEA é a massa específica aparente (ou densidade hidrostática), MEA_s é a massa específica aparente da parte sólida, m_s é a massa seca, m_i é a massa imersa, m_u é a massa úmida e $\rho_{H_2O, T}$ é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

Foi feita observação em microscópio eletrônico de varredura (XL 30, Philips) dos corpos de prova sinterizados. Os corpos de prova foram fraturados e a superfície de fratura foi observada após deposição de um filme de ouro, por sputtering.

Para algumas amostras foram feitas análises de EDS (Análise de raios X por Energia Dispersiva). Nestas amostras foi depositado um filme de carbono por evaporação.

Medidas de difração de raios X foram feitas para análise de fases e estudo do parâmetro de rede. O material sinterizado foi triturado até a forma de pó, para cada uma das composições, em almofariz de ágata onde foi acrescentado o padrão de silício em quantidades específicas, de

tal forma que os picos do padrão e do material fossem observados com intensidades semelhantes. Para cada uma das amostras foram feitas 3 medidas visando a redução dos desvios sistemáticos (preparação da amostra e posicionamento do porta-amostra). As medidas foram feitas num difratômetro (D8 Advance, Bruker-AXS) no intervalo angular de 25° a 130° sendo que o tempo de exposição foi variável. Na primeira parte da medida, entre 25° e 50°, o tempo de exposição foi de 5 s e o passo foi de 0,02° visando uma melhor resolução. Na segunda parte da medida, entre 50° e 130°, o tempo de exposição foi de 10 s com o intuito de obter picos mais intensos e o passo foi de 0,05°. Os picos escolhidos para o cálculo do parâmetro de rede foram aqueles onde existia um pico do padrão de silício, exatamente ao lado, de tal forma que a correção fosse pontual. Cada um dos picos foi ajustado por uma curva Lorentziana de tal forma que o pico fosse determinado da maneira mais clara possível. Os valores obtidos com o ajuste foram utilizados na correção angular. A posição angular do pico do CeO₂ corrigido foi utilizada na determinação do parâmetro de rede, sendo que os valores do parâmetro de rede foram refinados, com desvios inferiores a 1%, pelo método dos mínimos quadrados através de um aplicativo. O aplicativo utilizado no cálculo do parâmetro de rede foi “X-ray powder programs on IBM compatible pc” [54].

Medidas de resistividade elétrica foram feitas por espectroscopia de impedância com um analisador (HP4192A), em faixas de temperatura e frequência de 170 °C a 500 °C e entre 5 e 1,3x10⁷ Hz, respectivamente. Amostras cilíndricas tiveram suas faces maiores

lixadas e eletrodos de platina (Demetron A308) ou de prata (Degusa 200) foram aplicados por pintura. Após a pintura dos eletrodos foi feito um tratamento de cura dos mesmos. As amostras pintadas com os eletrodos de platina foram aquecidas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 800 °C e permaneceram por 1 h nesta temperatura. As amostras pintadas com os eletrodos de prata foram aquecidas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até 400 °C e permaneceram por 15 minutos nesta temperatura. A faixa de temperatura de análise das medidas foi de 190 a 390 °C, sendo que a diferença de temperatura entre cada medida foi de 20 °C e o tempo de estabilização da temperatura foi de 40 minutos. A tensão aplicada foi de 50 mV e foram coletados 16 pontos experimentais para cada década de frequência. As medidas de espectroscopia de impedância foram analisadas com o auxílio de um programa desenvolvido pelo Dr. M. Kleitz para a Hydro Quebec Research Center, Canadá [55].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos ao longo deste trabalho de pesquisa. Serão apresentados os resultados da análise microestrutural prévia dos materiais precursores, os resultados das medidas de difração de raios X seguido da determinação e comparação do parâmetro de rede com os modelos teóricos, bem como a caracterização elétrica.

4.1 MICROESTRUTURA E DILATOMETRIA

Microscopia Eletrônica de Varredura dos Pós

Foram feitas observações em microscópio eletrônico de varredura dos materiais de partida. As micrografias são mostradas nas figuras 4.1A e 4.1B onde pode ser observada a morfologia típica dos materiais precursores, utilizados na obtenção da solução sólida. O óxido de cério (figura 4.1A) apresenta uma distribuição alargada de tamanho de partículas, com formato irregular, enquanto que o óxido de ítrio (figura 4.1B) apresenta uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea.

Nas figuras 4.1C e 4.1D são apresentadas as micrografias das misturas, para tempos de mistura iguais a 24 e 6 horas, respectivamente. O material misturado por 24 horas apresenta uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea do que aquela apresentada pelos materiais de partida, bem como uma redução no tamanho das partículas. As mesmas características são observadas no

material misturado por 6 horas indicando, desta forma, que o processo de mistura conduz a uma homogeneização dos materiais precursores. Este resultado concorda com aqueles obtidos para a zircônia-céria preparada por um processo semelhante [56].

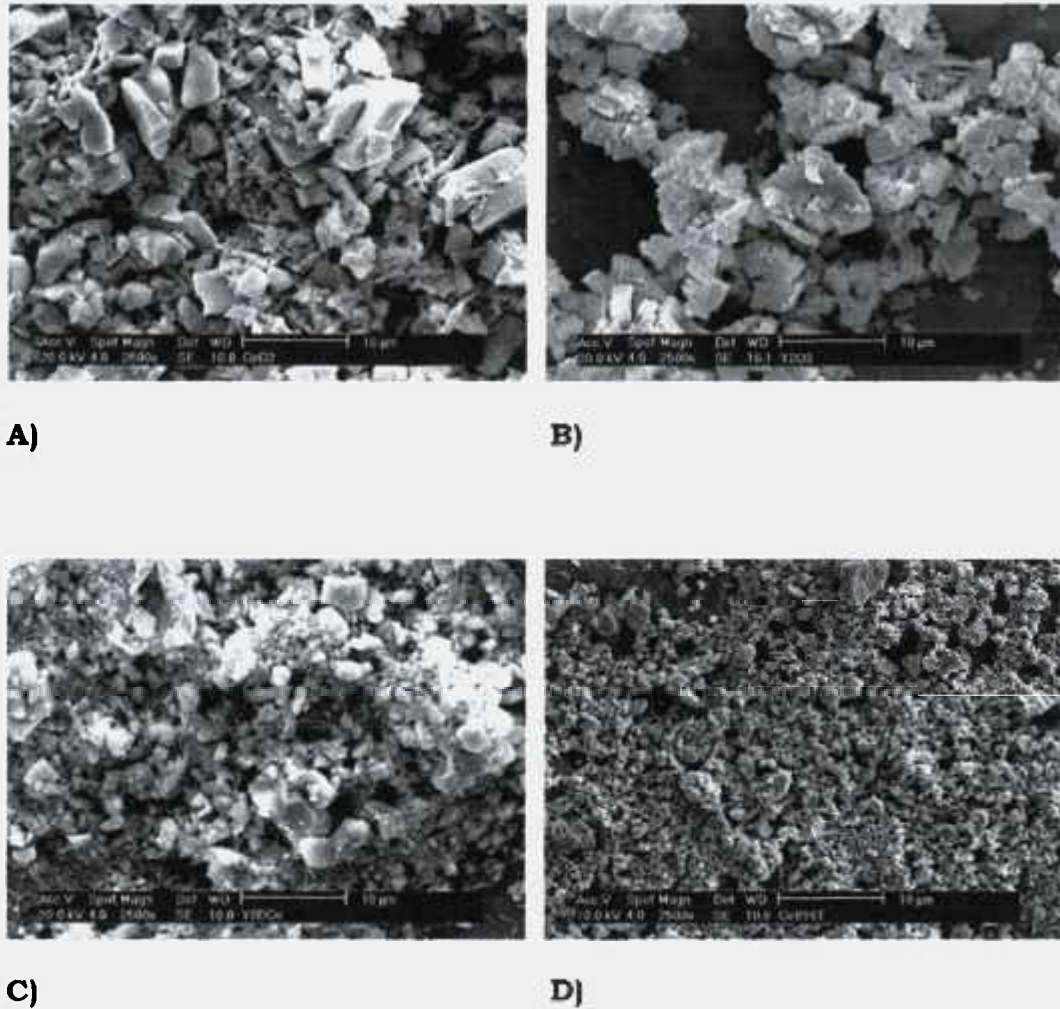


Fig. 4.1: Micrografias obtidas em materiais precursores. A) Óxido de Cério. B) Óxido de ítrio. CeO_2 : 8% em mol de Y_2O_3 após mistura 24 h (C) e 6 h (D).

Dilatometria

Foi feito o estudo da retração linear em um compacto de céria-12% em mol de ítria. Antes da compactação o material foi misturado por um tempo de 24 h com meios de moagem de zircônia- ítria. As curvas de retração linear do compacto são mostradas na figura 4.2. A retração linear mostra que o compacto começa a retrair acima de 900 °C, mas a contração é pouco significativa até 1200 °C.

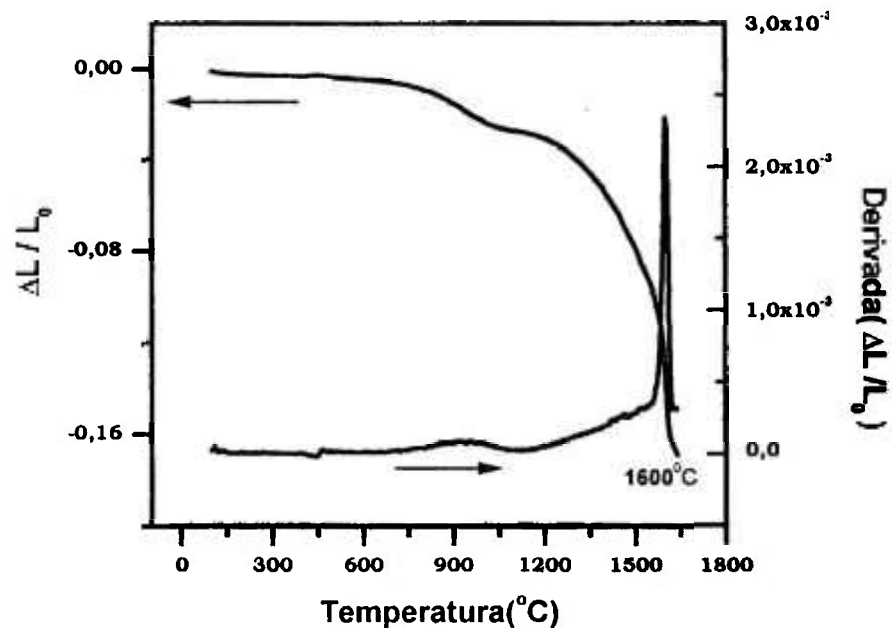


Fig. 4.2: Curva de retração linear e sua derivada obtidas para um compacto de CeO_2 : 12% em mol de Y_2O_3 .

Esta curva mostra também que o compacto continua retraindo até o limite de temperatura utilizado no experimento (1650 °C). A retração total até esta temperatura é de 17%. A curva da derivada da retração linear apresenta um máximo pronunciado na temperatura de

1600 °C, correspondendo esta à temperatura de retração máxima do compacto.

Portanto, baseado neste resultado, foi selecionada a temperatura 1600 °C para a sinterização confirmando a temperatura de sinterização proposta por Virkar [25] para as soluções sólidas de céria-íttria.

De forma geral, o resultado da dilatometria evidencia que a sinterização da solução sólida de céria-íttria requer altas temperaturas para que ocorra a densificação da cerâmica.

Microscopia Eletrônica de Varredura das Fraturas

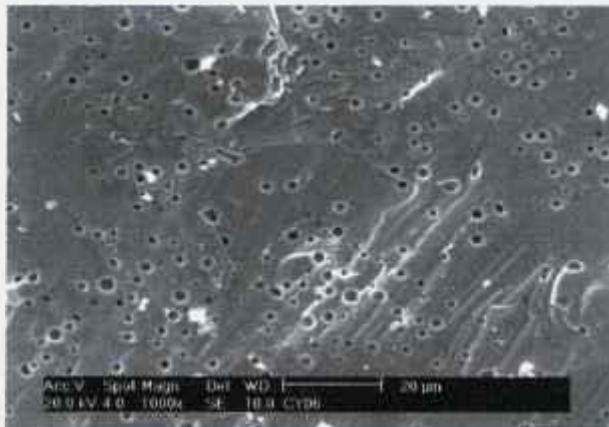
Após a sinterização dos compactos a 1600 °C por 6 h a microestrutura obtida é mostrada nas micrografias das figuras 4.3 e 4.4. Nestas figuras são mostradas as superfícies de fratura observadas em MEV.

Para fins comparativos foi preparada uma amostra sem o processo de mistura no túrbula, onde os reagentes foram misturados apenas em almofariz de ágata (0 h). As demais condições de processamento foram mantidas constantes. A micrografia da superfície de fratura obtida em MEV pode ser observada na figura 4.3A. Observa-se, neste caso, a presença de um número elevado de poros com formatos irregulares. A amostra apresenta-se com baixa densidade.

A)



B)



C)

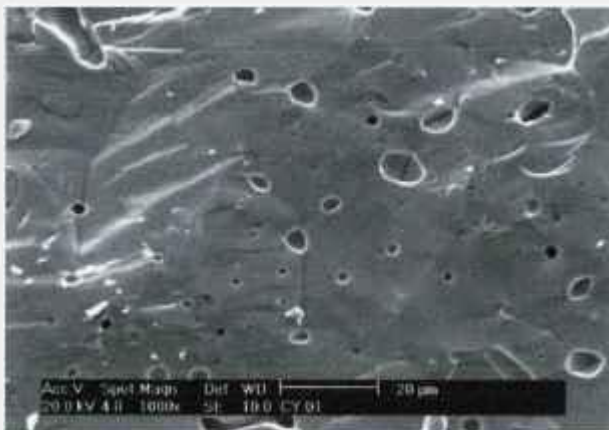


Fig. 4.3: Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de cêria “pura” com tempos de mistura iguais a 0 h (A), 6 h (B) 24 h (C).

Na figura 4.3B é mostrada a micrografia da fratura do corpo de prova misturado por 6 h e sem adição de ítria, ou seja céria “pura”. Observa-se que a cerâmica sinterizada apresenta uma fração elevada de poros fechados com um formato aproximadamente esférico e que estes estão uniformemente distribuídos pela amostra.

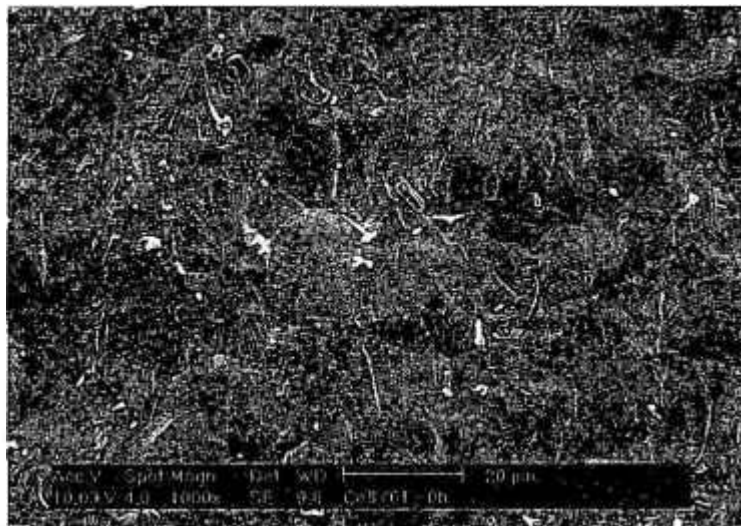
Na figura 4.3C é mostrada a superfície de fratura da amostra misturada por 24 h, e sinterizada sob as mesmas condições. Observa-se uma fração comparativamente menor de poros fechados. Entretanto há um aumento no tamanho dos poros.

Comparando as três micrografias observa-se que o tempo de mistura exerce influência na microestrutura da cerâmica sinterizada, favorecendo a densificação.

As soluções sólidas obtidas também foram observadas no microscópio eletrônico de varredura, levando em consideração a quantidade de dopante bem como o tempo de mistura.

As micrografias apresentadas na figura 4.4A e 4.4B correspondem às fraturas dos corpos de prova sinterizados, com teor de ítrio igual a 8% em mol preparados por mistura, por tempos de 6 h e 24 h, respectivamente. Observa-se de que forma o tempo de mistura altera a densificação. Na micrografia apresentada na figura 4.4A são observados poros pequenos distribuídos uniformemente e em um número elevado por toda a amostra enquanto que na micrografia apresentada na figura 4.4B são observados poros maiores e em menor quantidade.

A)



B)

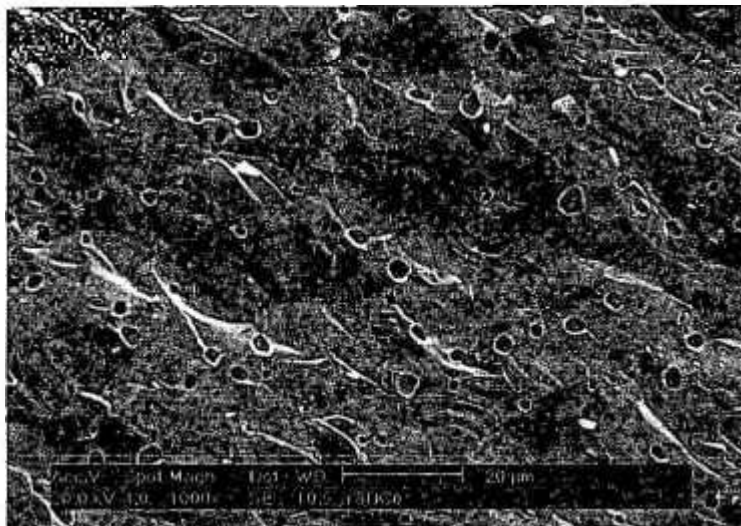
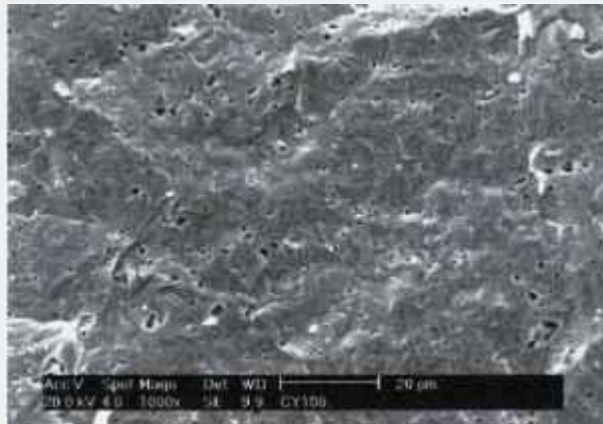


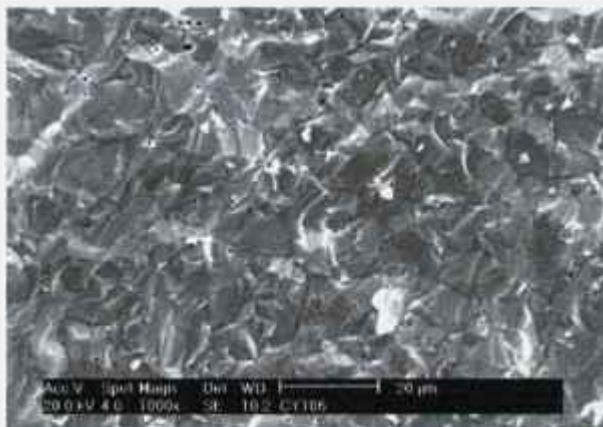
Fig: 4.4: Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de céria com 8% em mol de ítria com tempos de mistura iguais a 6 h (A) e 24 h (B).

A figura 4.5 ilustra as micrografias das fraturas dos corpos de prova cujo teor de ítria é de 10% em mol, para tempos de mistura iguais a 0, 6, e 24 h respectivamente. Observa-se que o tempo de mistura altera a microestrutura da cerâmica sinterizada, da mesma forma que aquelas que não contém dopante. Assim, a densidade é maior para o material dopado e preparado em misturador.

A)



B)



C)



Fig.4.5: Micrografias obtidas em MEV das fraturas para as amostras de céria com 10% em mol de ítria com tempos de mistura iguais a 0 h (A) e 6 h (B) e 24 h (C).

De maneira análoga às micrografias apresentadas nas figuras 4.3B, 4.3C, 4.4A e 4.4B, verificou-se que o material misturado por 6 h (figura 4.5B) apresenta um número elevado de poros pequenos distribuídos de forma uniforme por toda a amostra, enquanto que o material misturado por 24 h (figura 4.5C) apresenta um número menor de poros com tamanho comparativamente superior.

Comparando-se as micrografias apresentadas nas figuras 4.3A e 4.5A observa-se que o material dopado apresenta um densidade superior à do material “puro” indicando, desta forma, que de maneira análoga ao que foi observado para a céria-gadolínia [57], a ítria também atua como agente densificador.

A densidade dos corpos de prova sinterizados é superior a 93% da densidade teórica com exceção dos compactos de céria “pura” que apresentaram densidades da ordem de 80% em relação a densidade teórica.

4.2 EVOLUÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE COM A COMPOSIÇÃO.

Inicialmente foram feitas medidas de difração de raios X na região angular de 20° a 130° , em amostras preparadas por mistura por 24 h.

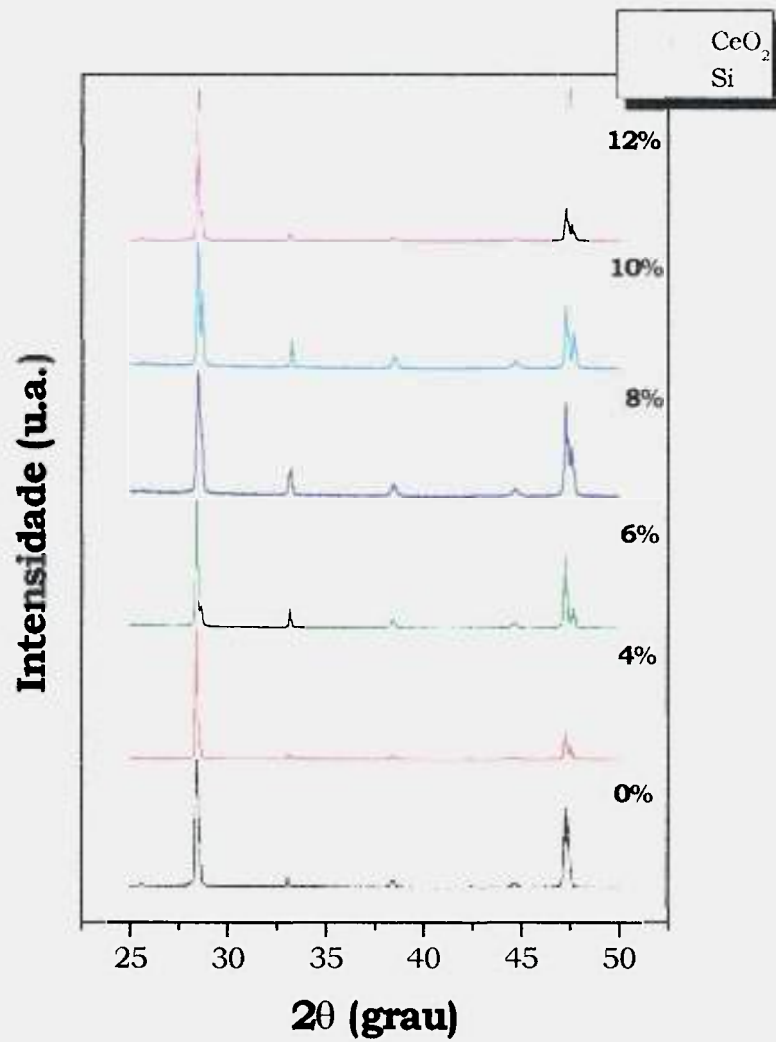


Fig. 4.6: Difrátogramas de raios X para todas as composições na região angular compreendida entre 25° e 50° .

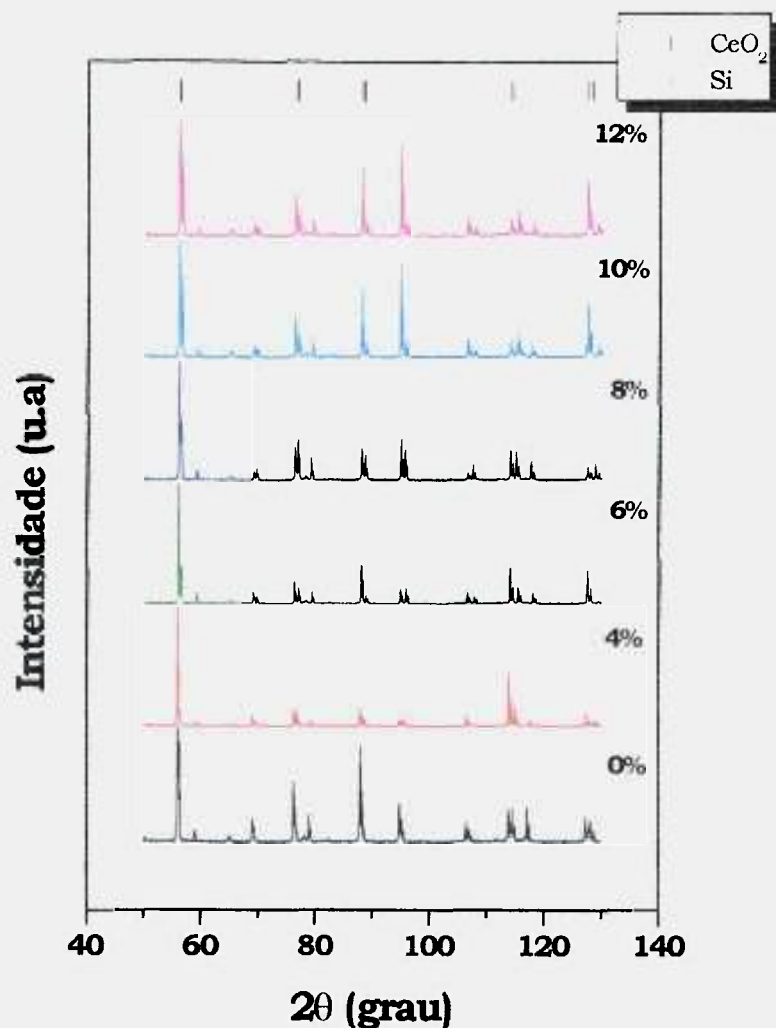


Fig. 4.7: Difratomogramas de raios X para todas as composições na região angular compreendida entre 50° e 132°.

O objetivo destas medidas consistiu em determinar os picos de difração mais adequados à determinação do parâmetro de rede, levando em consideração a correção angular dada pelo padrão de silício. Nas figuras 4.6 e 4.7 são apresentados os difratogramas de raios X nas regiões angulares compreendidas entre 25° a 50° e 50° a 132°, respectivamente. Os picos do padrão de Si e da cêria estão indicados na parte superior dos difratogramas. Como se observa na figura 4.6

existem dois picos de difração do Si parcialmente superpostos aos da solução sólida o que dificulta a separação dos picos. Devido à imprecisão na separação destes picos, foram escolhidos para o cálculo do parâmetro de rede apenas os picos compreendidos na região angular que vai de 50° a 132° , mostrados na figura 4.7. Nessa faixa angular foram selecionados 5 picos de difração, que podem ser diferenciados (picos do padrão e da amostra) com boa resolução. Um exemplo é mostrado na figura 4.8 para a composição contendo 6% em mol de ítria. Nesta figura está mostrado o resultado do ajuste (em vermelho), por uma Lorentziana, dos picos de difração de Si e do CeO_2 . A partir deste resultado optou-se por utilizar os cinco picos de difração na região de altos ângulos (50° - 132°).

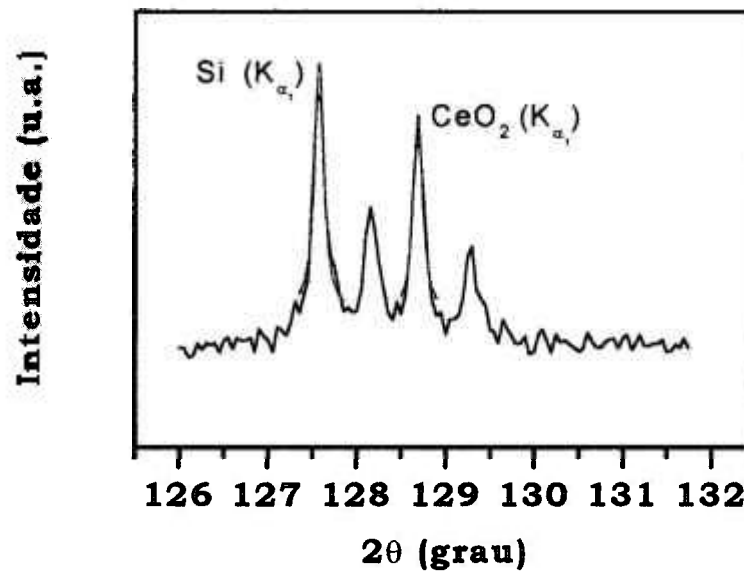


Fig. 4.8: Picos de difração de raios X na região de altos ângulos, utilizados na determinação do parâmetro de rede. CeO_2 : 6% mol Y_2O_3 .

Os valores obtidos para o parâmetro de rede pelo método dos mínimos quadrados [21] foram comparados com aqueles determinados pelos modelos teóricos [24, 25] descritos anteriormente. Na figura 4.9 são mostrados os resultados obtidos experimentalmente para o parâmetro de rede das soluções sólidas preparadas por mistura com tempos de 24 h e 6 h. São mostrados também os valores calculados pelos modelos de Kim [24] e Virkar [25].

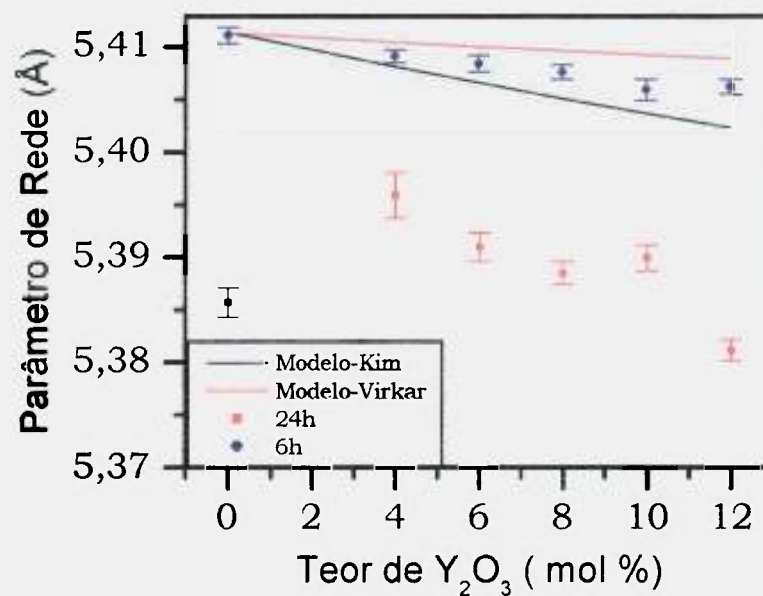


Fig. 4.9: Gráfico que mostra o comportamento do parâmetro de rede em função da concentração de dopante para os dois modelos teóricos e para os dois tempos de mistura (6 h e 24 h).

Na figura 4.9 acima observa-se que os materiais, cujo tempo de mistura foi de 6 h, apresentam os valores para o parâmetro de rede localizados entre aqueles calculados pelos modelos teóricos, indicando desta forma que existe uma relação linear, (lei de Vegard [20]), entre a

dopagem e o parâmetro de rede, mas não permite afirmar qual dos dois modelos descreve melhor.

Para o material preparado por mistura durante 24 h observa-se uma grande dispersão nos resultados obtidos. Uma das causas prováveis da dispersão dos resultados das medidas dos parâmetros de rede é a contaminação das soluções sólidas pelos meios de moagem utilizados. Para verificar a presença de contaminação, especialmente do Zr, foram feitas análises de raios X por energia dispersiva (EDS) em algumas amostras.

O material escolhido para estas análise foi a céria “pura” pois o Y e o Zr têm os seus picos de EDS superpostos. Os resultados são mostrados nas figuras 4.10 e 4.11 para a céria “pura”, preparada por mistura por 6 h e 24 h, respectivamente.

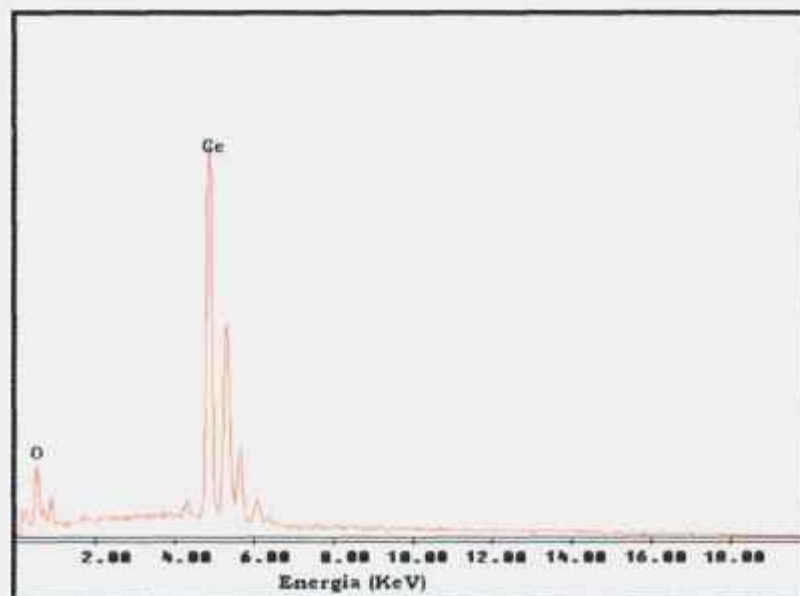


Fig. 4.10: Espectro de energia dispersiva para a amostra de céria “pura” – tempo de mistura = 6 h.

Pode-se observar na figura 4.10 acima apenas a presença dos picos correspondentes ao cério e ao oxigênio indicando que o material não foi contaminado durante o processo de mistura, dentro das limitações da técnica de medida. Na figura 4.11 abaixo observa-se o pico do zircônio além dos picos do cério e do oxigênio, indicando que, neste caso, houve contaminação por zircônio proveniente dos meios de moagem.

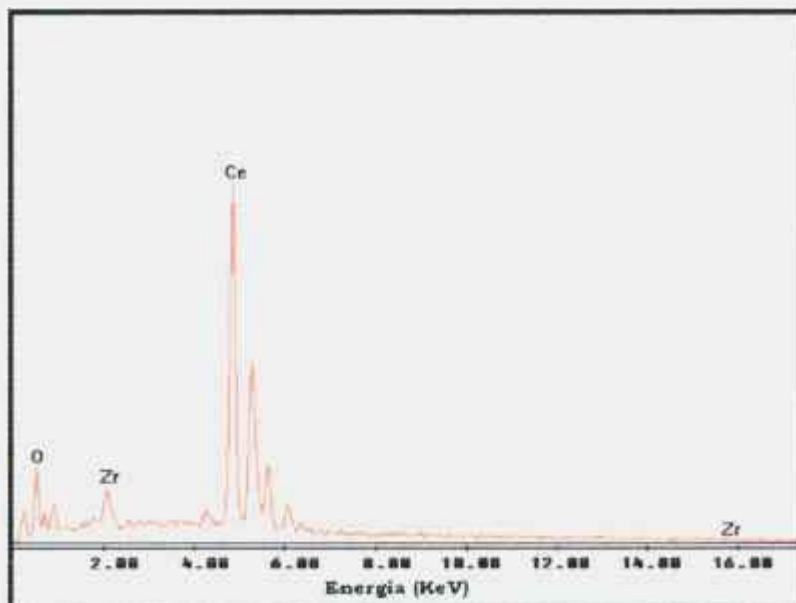


Fig. 4.11: Espectro de energia dispersiva para a amostra de céria “pura” – tempo de mistura = 24 h.

Os resultados não permitem afirmar que o zircônio é o responsável pelas alterações no parâmetro de rede, mas permite afirmar que o tempo excessivo de mistura foi o principal responsável pela dispersão nos valores obtidos para o parâmetro de rede.

A ausência de contaminação pelos meios de moagem no caso da mistura por 6 h, a torna adequada ao estudo do comportamento do parâmetro de rede em função da concentração de dopante.

Na figura 4.12 são mostrados os difratogramas de raios X para todas as composições estudadas na região de interesse, onde os picos que foram utilizados na análise estão assinalados.

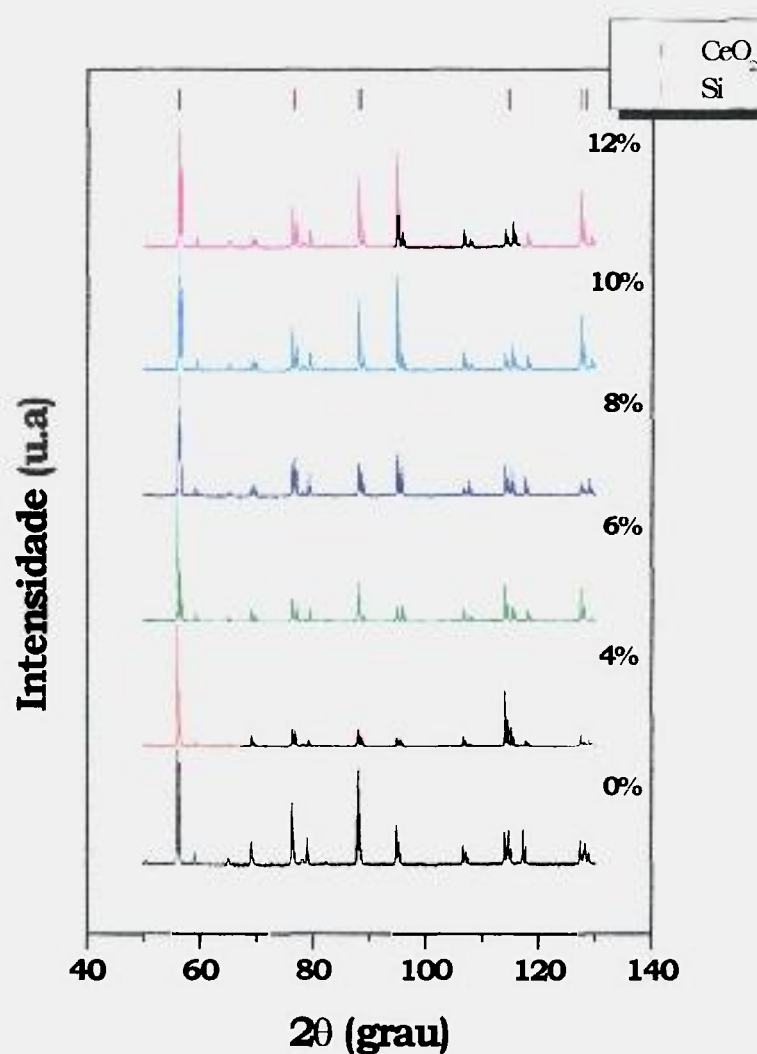


Fig. 4.12: Difratogramas de raios X para todas as composições da céria-íttria, na região angular compreendida entre 50° - 130°.

A análise de cada um dos picos de difração foi feita da forma descrita anteriormente e ilustrada na figura 4.8. Os valores obtidos para o parâmetro de rede em função da concentração de dopante foram comparados com os dois modelos teóricos propostos. Ao considerar o raio iônico proposto por Shannon [16] nas equações dos modelos, os valores experimentais obtidos se encontram entre aqueles calculados pelos modelos, como pode ser visto na figura 4.13. O trabalho revisão [53] apresenta uma discussão semelhante, indicando que os dois modelos descrevem as alterações do parâmetro de rede em função da concentração de dopante mas não determina qual deles é o mais adequado.

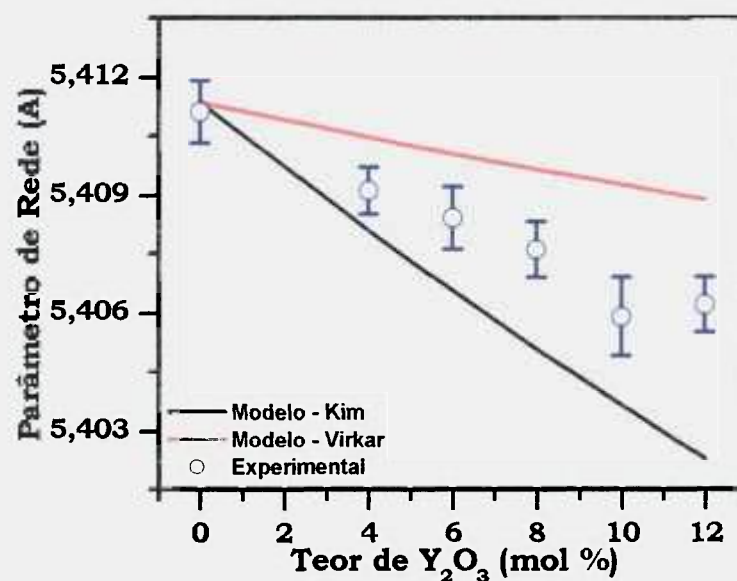


Fig. 4.13: Comparação dos valores do parâmetro de rede experimental em função da concentração de dopante com os modelos teóricos, usando o raio iônico do Y proposto por Shannon [16].

Ao substituir o valor do raio iônico pelo valor proposto por Kim [19] nos modelos teóricos, verifica-se que os valores experimentais, figura 4.14, coincidem com aqueles calculados pelo modelo de substituição iônica proposto por Virkar [25].

Desta forma, observa-se que o parâmetro de rede tem um comportamento linear com a concentração de dopante, sendo esta linearidade descrita pelo modelo de substituição iônica, considerando o raio iônico do ítrio como sendo aquele proposto empiricamente por Kim [19].

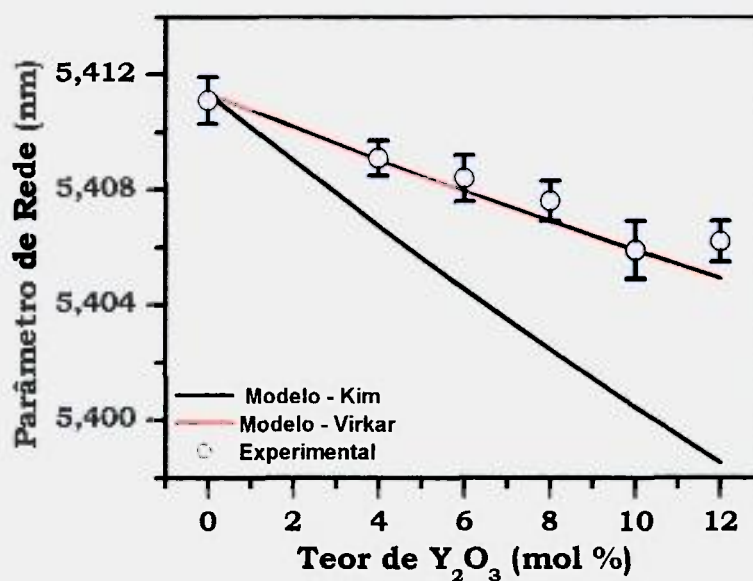


Fig.4.14: Comparação dos valores do parâmetro de rede experimental em função da concentração de dopante com os modelos teóricos usando o raio iônico do Y proposto por Kim [19].

4.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Os materiais utilizados na determinação da resistividade elétrica apresentaram densidades superiores a 93% da densidade teórica, com exceção das amostras de cêria “pura” cujos valores de densidade são da ordem de 80%. Para os resultados de espectroscopia de impedância, não foram feitas correções para a porosidade nem para os efeitos indutivos a altas temperaturas.

Os primeiros estudos de resistividade elétrica foram realizados com as amostras misturadas por 24 h. Inicialmente foi feito um estudo sobre o material do eletrodo nas medidas de resistividade elétrica, com o objetivo de selecionar o mais adequado para as medidas subseqüentes. Foram utilizados eletrodos de platina e de prata, com os quais foram feitas medidas de espectroscopia de impedância em uma faixa de temperatura de 200 °C a 500 °C.

Na figura 4.15 estão representados os diagramas de impedância para as composições com 8% e 12% em mol de ítria utilizando ambos tipos de eletrodos. Nesta figura e nas demais figuras, os números posicionados acima dos diagramas representam o logaritmo decimal da frequência. Todos os resultados são apresentados após a normalização para as dimensões (espessura e área seccional) das amostras. Nas amostras com eletrodos de prata observam-se os componentes intergranular e intragranular da resistividade do eletrólito sólido, com boa resolução. Nas amostras com eletrodos de platina, o componente intragranular apresenta-se com boa resolução, mas nenhum tipo de

informação pode ser obtida sobre o componente intergranular, pois este encontra-se superposto ao semicírculo característico do eletrodo.

Estes resultados indicam que o eletrodo de prata é o mais adequado para as medidas de espectroscopia de impedância para este eletrólito sólido.

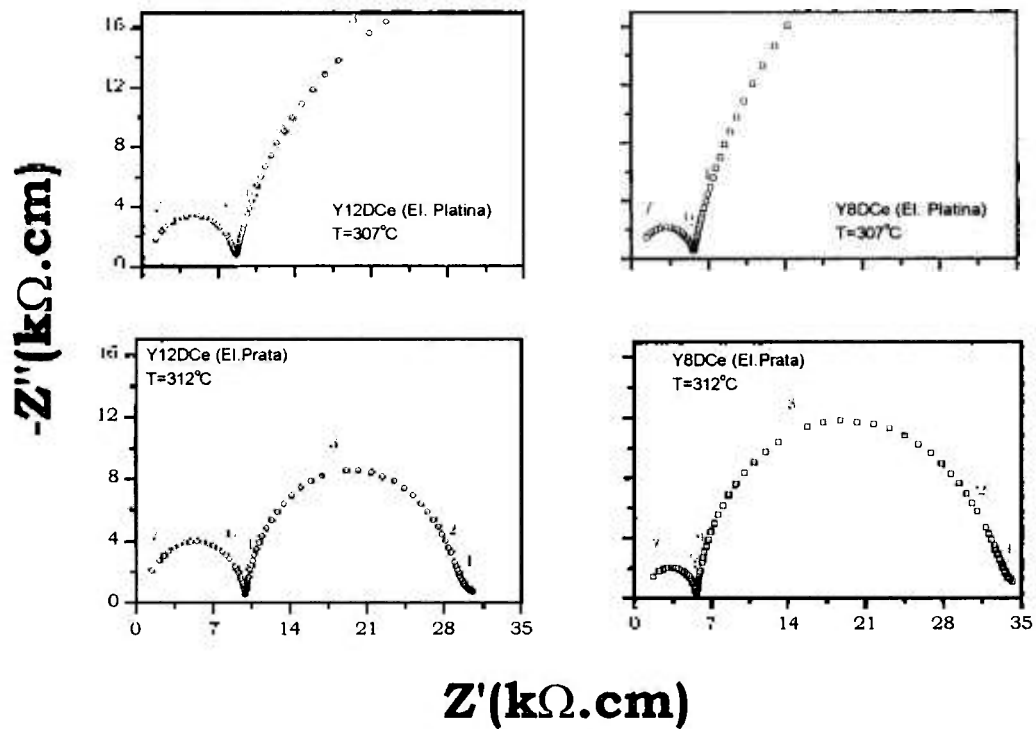


Fig. 4.15: Diagramas de impedância para amostras com 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de platina e prata, nas temperaturas de 307 °C e 312 °C.

Nas figuras 4.16 a 4.19 são mostrados os diagramas de impedância para as composições com 4%, 8% e 12% em mol de ítria,

nas temperaturas de 210 °C (figura 4.16), 311 °C (figura 4.17), 411°C (figura 4.18) e 482 °C (figura 4.19).

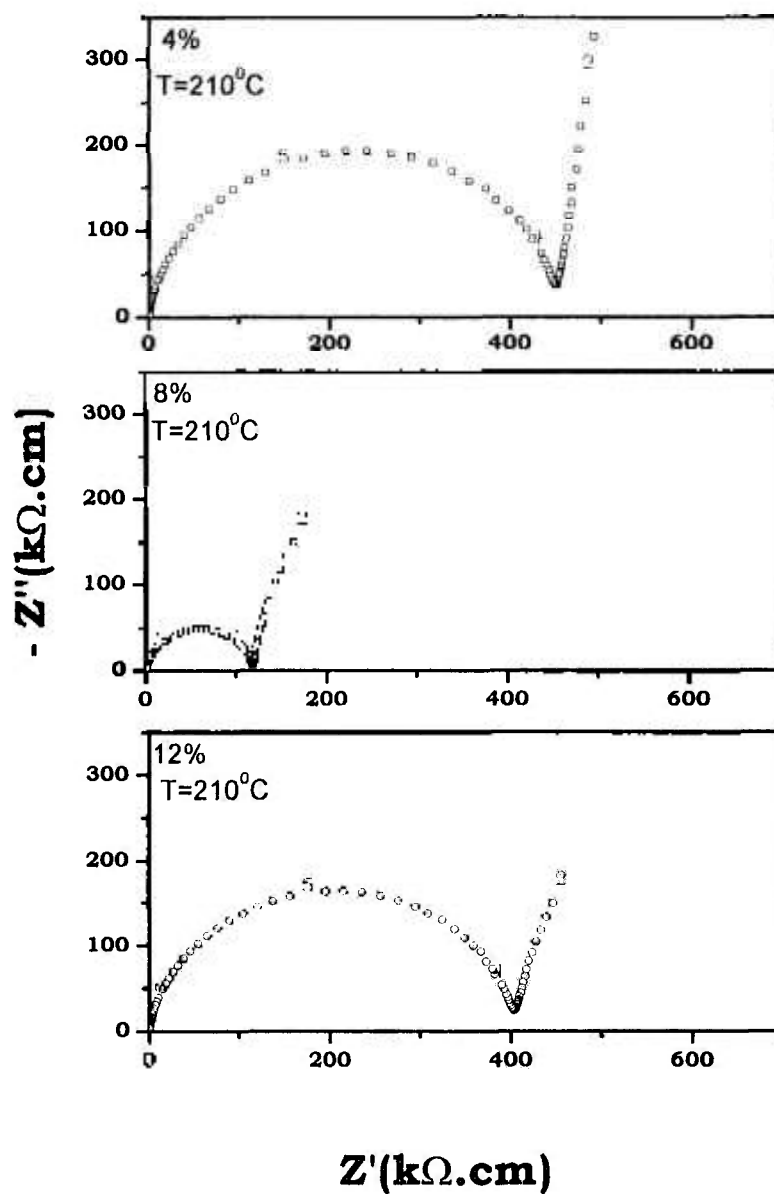


Fig. 4.16: Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 210 °C.

Estes diagramas mostram a evolução da resistividade elétrica com a temperatura para estas composições. Na figura 4.16 os diagramas mostram apenas o componente intragranular (de mais alta frequência) para todas as composições. Como pode ser visto a composição com 8% em mol de ítria apresenta a menor resistividade.

Na figura 4.17 são observados os diagramas de impedância para os componentes intra e intergranular para as amostras com composição 4%, 8% e 12% em mol de ítria. A amostra com composição 8% apresenta menor resistividade intragranular e maior resistividade intergranular que aquelas apresentadas para a amostra com 12%. Na amostra com 4% só é possível visualizar o componente intragranular da resistividade.

Para as temperaturas mais elevadas ocorrem alterações nos diagramas. Nas figuras 4.18 e 4.19 observa-se o componente intergranular da resistividade elétrica. É importante salientar que para a amostra com teor 4% em mol de ítria a resistividade é superior (uma ordem de grandeza) que a das outras composições.

Para melhor visualização, foram alteradas as escalas nestas figuras. Assim para as composições com teores de ítria iguais a 8 e 12% a relação entre os componentes intergranulares é mantida, ou seja, a amostra com 8% apresenta uma resistividade maior para o componente intergranular.

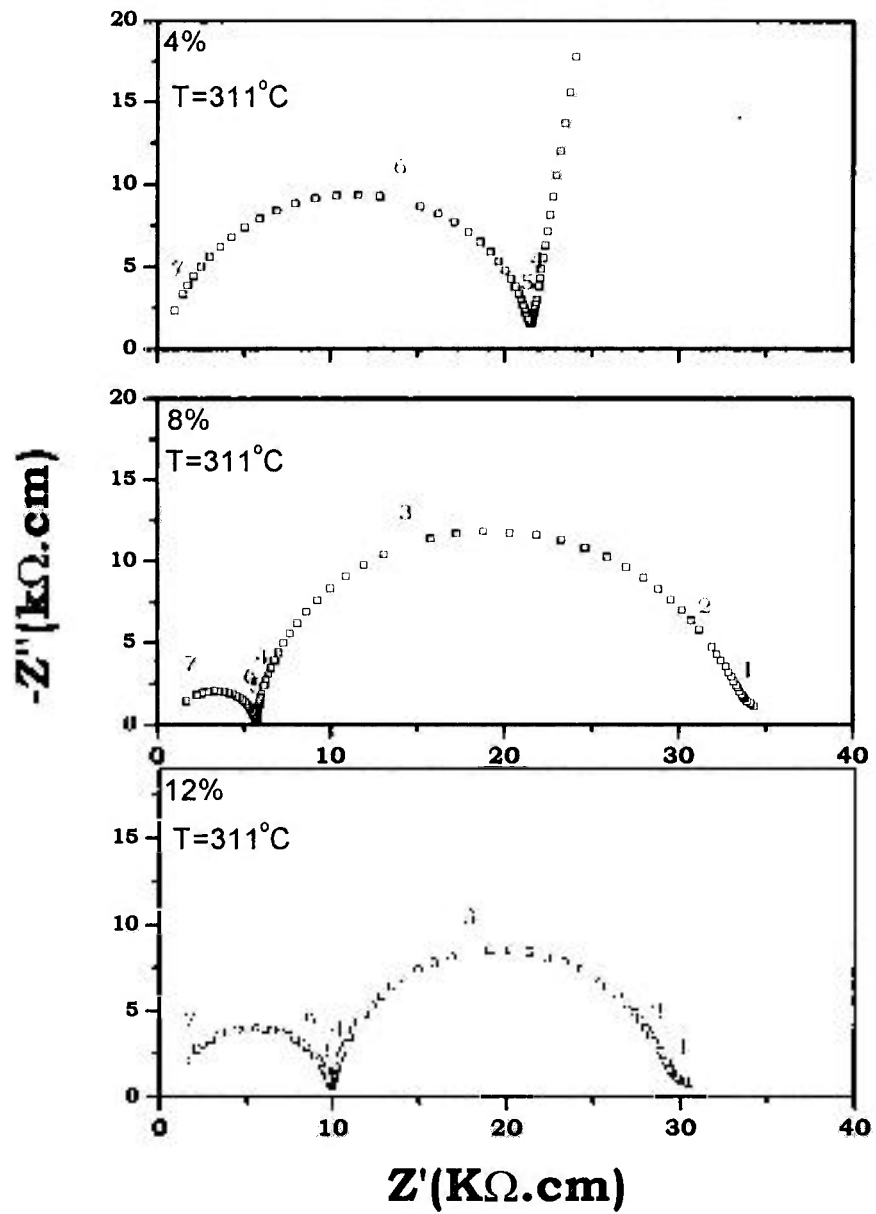


Fig. 4.17: Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 311 °C.

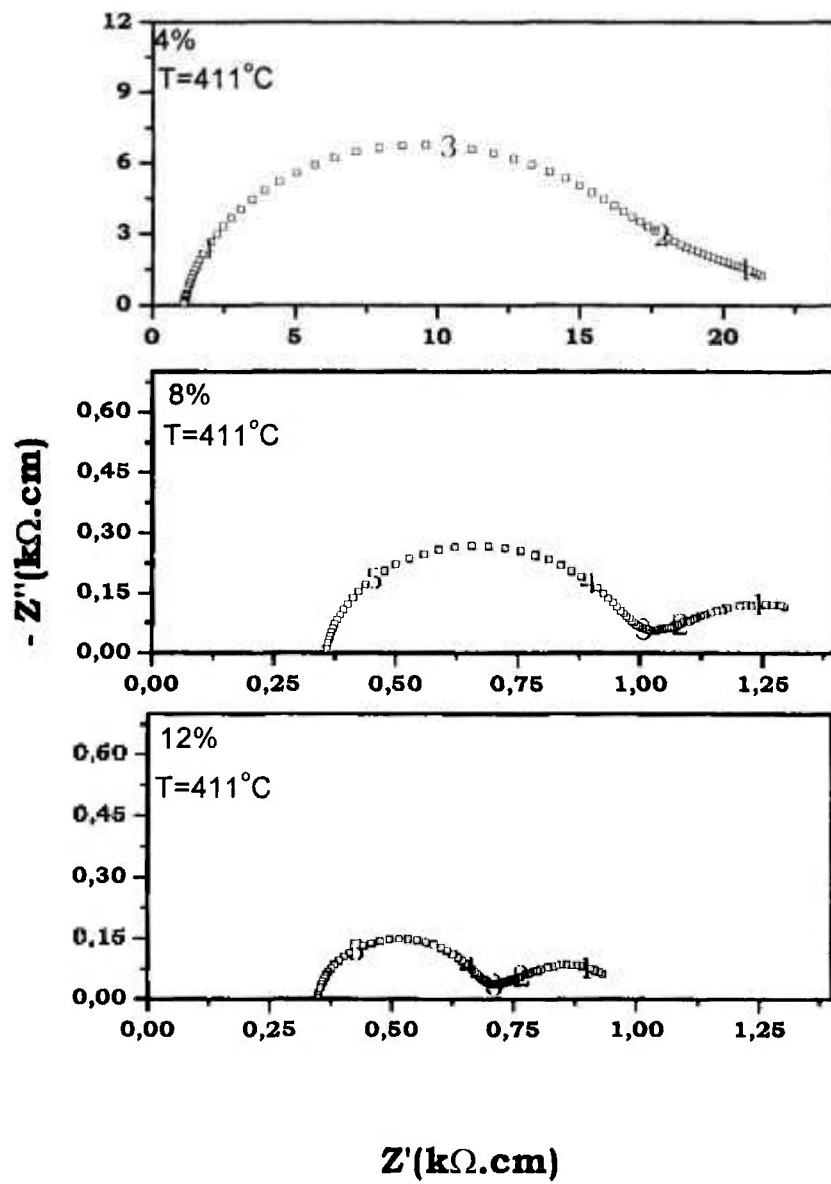


Fig. 4.18: Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de 411 °C.

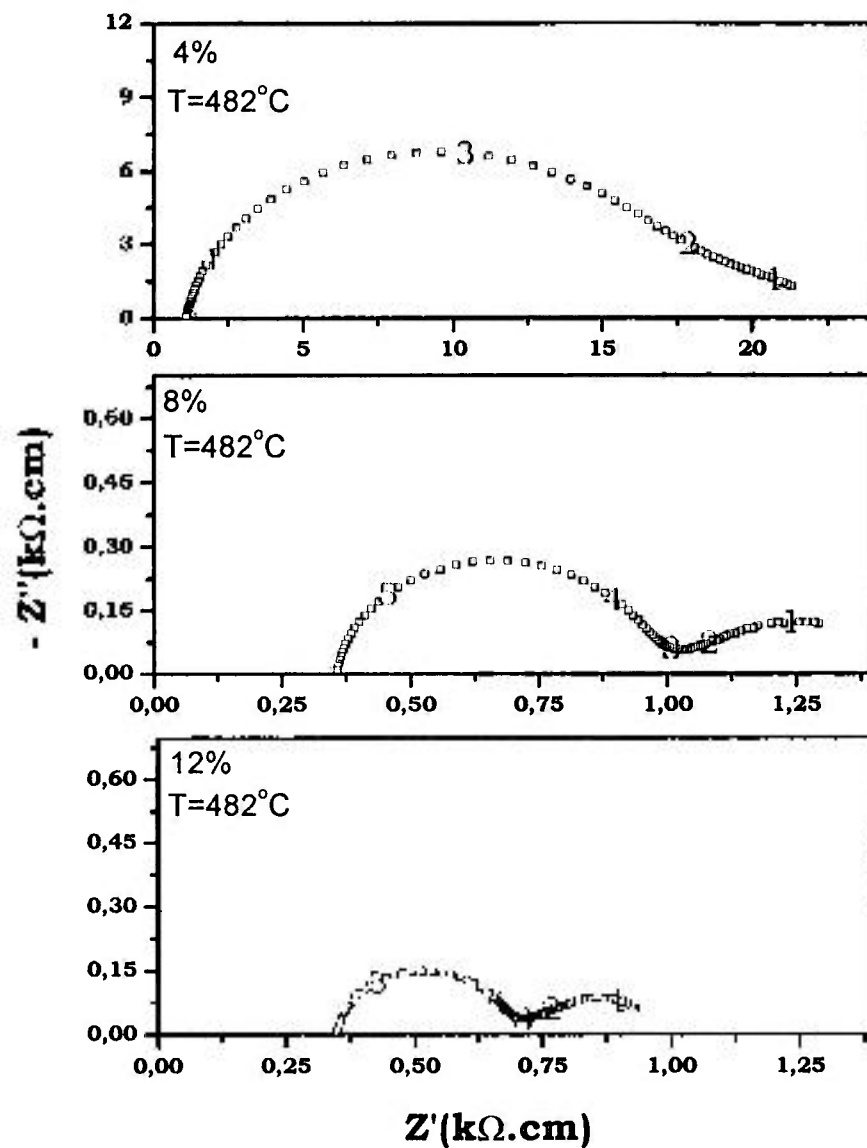


Fig. 4.19: Diagramas de impedância para amostras com 4%, 8% e 12% em mol de ítria com eletrodos de prata na temperatura de $482^{\circ}C$.

Outra consideração importante é que os componentes intragranulares passam a ser da mesma ordem de grandeza. Para as temperaturas mais elevadas observa-se o semicírculo relacionado com o componente de menor frequência.

A análise dos diagramas em diferentes temperaturas resultou no gráfico de Arrhenius da resistividade inter e intragranular para as composições estudadas. Os valores calculados para as energias de ativação estão compreendidos entre 0,6 e 0,9 eV para a região intragranular e 0,8 e 1,1 eV para a região intergranular concordando com aqueles apresentados por outros pesquisadores [44].

A condutividade elétrica, σ , depende da temperatura e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (32)$$

onde σ é a condutividade elétrica, σ_0 o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação térmica do processo de condução, T a temperatura absoluta e K a constante de Boltzmann. A condutividade está relacionada com a resistividade, ρ , por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (33)$$

Fazendo a transformação logarítmica da equação (32), tem-se que:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{KT} \quad (34)$$

Plotando $(\ln \sigma) \times \left(\frac{1}{T}\right)$ obtém-se o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica.

A figura 4.20 mostra a relação entre a condutividade iônica e o teor de dopante a uma temperatura fixa (359 °C). Foram utilizados os valores do componente intragranular na determinação da condutividade iônica. Observa-se que a composição com teor de ítria de 8% em mol apresenta a condutividade mais elevada. Um aspecto importante é a dispersão nos valores da condutividade, semelhante àquela observada para os parâmetros de rede discutida no item 4.2. Apesar da dispersão não ser um fator determinante no estudo da composição mais condutora, foram feitas novas medidas com o material preparado por mistura durante 6 h, e para o qual uma possível contaminação é desprezível como foi visto no item 4.2. Todos os resultados apresentados a seguir foram obtidos com este material (tempo de mistura igual a 6 h).

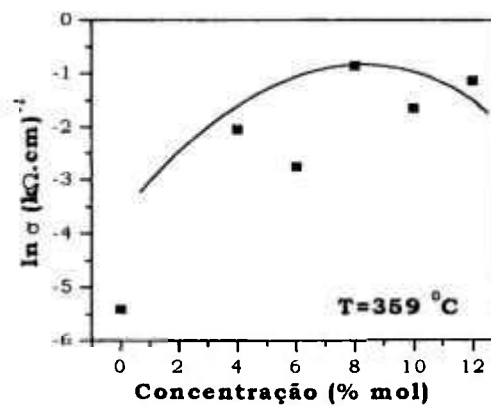


Fig. 4.20: Relação entre a condutividade iônica e o teor de ítria para uma temperatura fixa (359 °C).

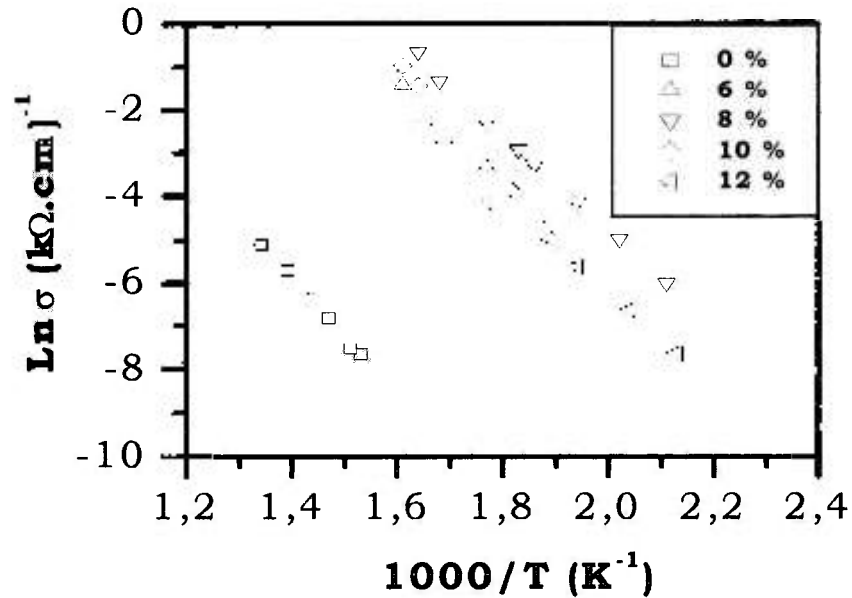


Fig. 4.21: Gráficos de Arrhenius, da condutividade iônica para o componente intragranular, para todas as composições.

Na figura 4.21 são mostrados os gráficos de Arrhenius da condutividade iônica para o componente intragranular, para todas as composições. Observa-se nesta figura que a composição com teor de 8% em mol de ítria é a mais condutora seguida das amostras com teor de 10%, 6% e 12%, nessa ordem, enquanto que a céria “pura” apresenta valores muito baixos de condutividade iônica.

As figuras 4.22 e 4.23 mostram de que forma se comporta a resistividade iônica em função da temperatura (~292°C e ~348°C) para as composições com 6%, 8%, 10%, 12% em mol de ítria.

Na figura 4.22 observa-se que a amostra com teor de 8% em mol de ítria apresenta a menor resistividade (ou maior condutividade) para

os componentes intra e intergranular. O diagrama para a amostra com 10% em mol de ítria tem resistividade superior a apresentada para as amostras com 8 e 6% para o componente intragranular, e inferior àquela da amostra com 6%, para o componente intergranular. A amostra com 12% em mol de ítria não apresenta uma boa resolução dificultando a distinção entre os componentes intragranular e intergranular.

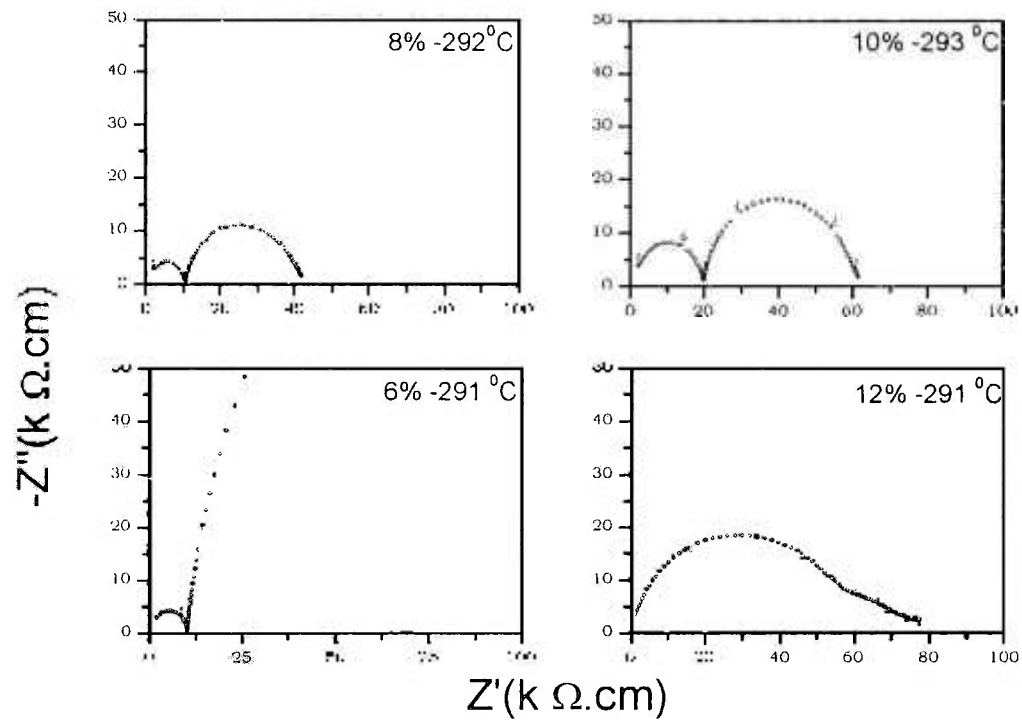


Fig.4.22: Diagramas de impedância das amostras com composição $CeO_2+u\%$ mol de Y_2O_3 ($u = 6, 8, 10$ e 12). Temperatura de medida $\cong 292$ °C.

Na figura 4.23, os diagramas de impedância, obtidos para estas composições à temperatura próxima de 348 °C, exibem a mesma relação entre resistividade e composição.

Nos gráficos de Arrhenius da condutividade mostrados na figura 4.21 observa-se que a amostra de céria pura é pouco condutora quando comparada com as demais composições. Essa observação pode ser confirmada no diagrama mostrado na figura 4.24 onde são comparadas as amostras com 8% em mol de ítria, mais condutora, e a amostra de céria “pura”, menos condutora. Observa-se que a amostra de céria “pura” é muito mais resistiva, inviabilizando a análise dos diagramas de impedância na região de baixas temperaturas.

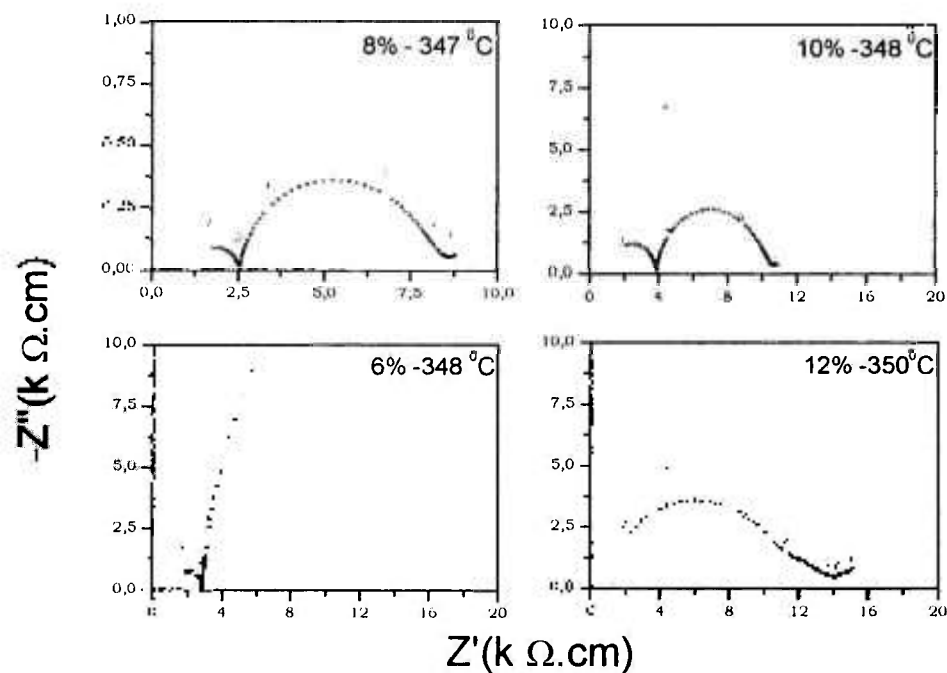


Fig.4.23: Diagramas de impedância das amostras com composição $CeO_2 + u\%$ mol de Y_2O_3 ($u = 6, 8, 10$ e 12). Temperatura de medida $\cong 348$ °C.

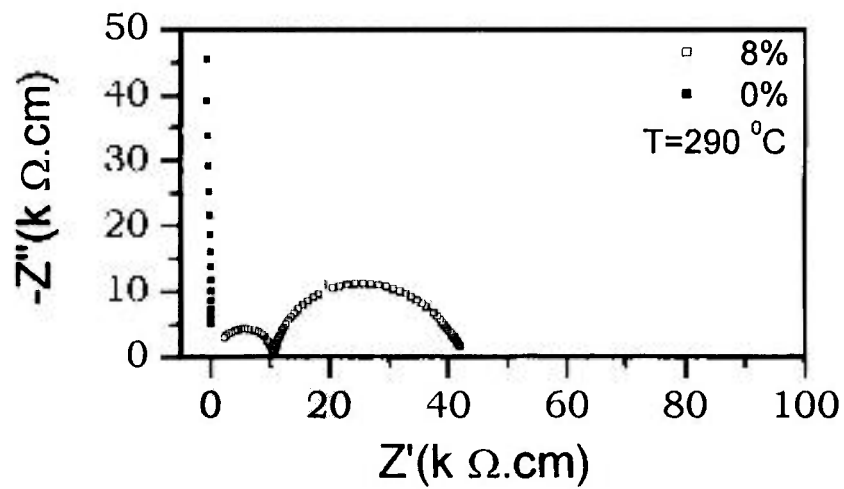
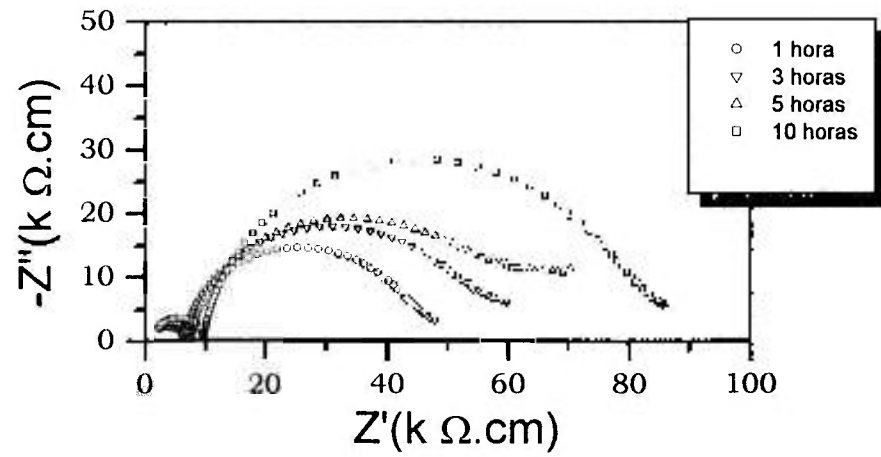


Fig.4.24: Diagramas de impedância das amostras com composição $\text{CeO}_2 + u\%$ mol de Y_2O_3 ($u = 0, 8$) a $290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados das medidas de impedância mostrados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura [48].

Para finalizar este trabalho, foi feito o estudo da condutividade isotérmica da cêria-íttria. Para isto, foi selecionada a composição mais condutora (8% em mol de ítria). A temperatura de tratamento térmico (pós-sinterização) escolhida foi de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, simulando a temperatura máxima de operação de uma célula de combustível cerâmica para temperaturas intermediárias (500 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os tempos de tratamento térmico foram: 1, 3, 5, 10, 25, 50, 100 e 200 h.

A)



B)

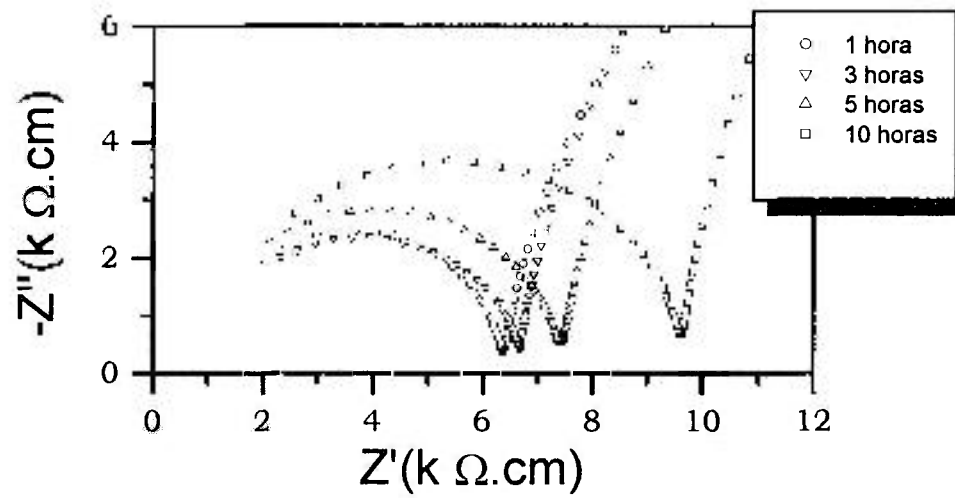
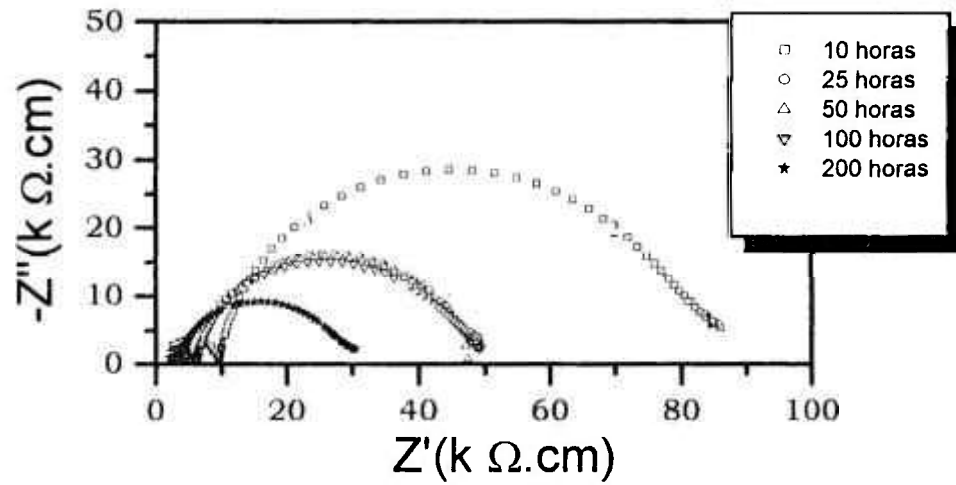


Fig. 4.25: Diagramas de impedância na faixa completa de freqüências (A) e na faixa de altas freqüências (B), para a cêria – 8% mol de ítria, após tratamento térmico a 700 °C por diferentes intervalos de tempo: 1, 3, 5 e 10 h. Temperatura de medida igual 323 °C.

Na figura 4.25 são mostrados os diagramas de impedância obtidos à temperatura de 323 °C. O diagrama completo (figura 4.25A) mostra uma evolução dos semicírculos relacionados com os componentes intra e intergranular com o tempo de tratamento térmico pós sinterização. Na figura 4.25B é ressaltado o componente de alta frequência (intragranular) para melhor visualização. Observa-se nestas figuras que aumentando o tempo de tratamento térmico pós sinterização aumenta a resistividade intra e intergranular da solução sólida.

Na figura 4.26 são mostrados os diagramas de impedância obtidos para tempos mais longos (25, 50, 100 e 200 h). Para fins comparativos, o diagrama obtido para o tempo de 10 h a 700 °C também é mostrado. Analogamente à figura 4.25, neste caso a figura 4.26A mostra os diagramas completos e a figura 4.26B apresenta uma ampliação na região de altas frequências, para melhor visualização. Como pode ser visto nestas figuras, para tempos longos (> 10 h) de tratamento térmico pós sinterização, ocorre o efeito oposto àquele verificado para tempos até 10 h. Isto quer dizer que a resistividade, tanto intra quanto intergranular, diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. Não foram encontrados na literatura científica resultados de estudos deste tipo para soluções sólidas de céria-íttria.

A)



B)

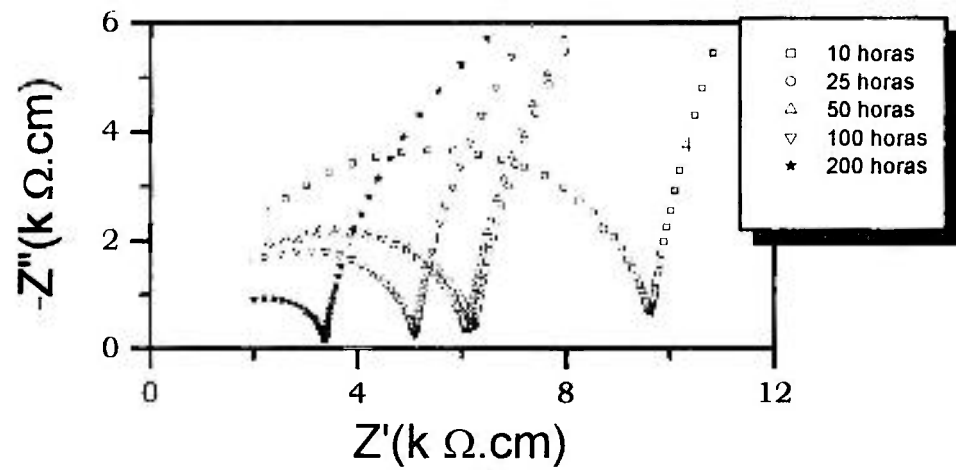


Fig. 4.26: Diagramas de impedância na faixa completa de freqüências (A) e na faixa de altas freqüências (B), para a céria – 8% mol de ítria, após tratamento térmico a 700 °C por diferentes intervalos de tempo: 10, 25, 50, 100 e 200 h. Temperatura de medida igual 323 °C.

- [27] J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [28] S. K. Tadokoro e E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* 47 (2001) 100.
- [29] J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.* 1 (1947) 11.
- [30] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.* 30 (1969) 2657.
- [31] C. Leach, *J. Mat. Sci. Let.* 11 (1992) 306.
- [32] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault e M. Kleitz, *Appl. Phys.* A57 (1993) 57.
- [33] M. Kleitz e L. Dessemond, M.C. Steil, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 107.
- [34] E. N. S. Muccillo e M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 453.
- [35] T.H. Etsell e S.N. Flengas, *Chem. Rev.* 70 [3] (1970) 339.
- [36] U. Croatto e A. Mayer, *Gazz. Chim. Ital.* 73 (1943) 199.
- [37] G. Rienaeker e Y. Wu, *Z. Anorg., Allg. Chem.* 315 (1962) 121.
- [38] T. Takahashi e H. Iwahara, *Denki Kagaku*, 34 (1966) 254.
- [39] D. Singman, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 502.
- [40] S. F. Pal'guev e Z. S. Volchenkova, *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Ural. Filial*, 2 (1961) 157 ; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 12267.
- [41] J. M. Dixon, L. D. La Grange, U. Merten, C. F. Miller e J. T. Porter, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 276.
- [42] H. L. Tuller e A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* 122 [2] (1975) 255.
- [43] T. Kudo e H. Obayashi, *J. Electrochem. Soc.* 122 [1] (1975) 142.
- [44] C.K. Chiang, J. R. Bethin, A. L. Dragoo, A. D. Franklin e K. F. Young, *J. Electrochem. Soc.* 129 [9] (1982) 2113.

- [45] A. L. Dragoo e C H Chiang, Proceedings of the Conference on High Temperature Solid Oxide Electrolytes, August, 1983, 268.
- [46] R. Gerhardt e A. S. Nowick, J. Am Ceram. Soc. 69 [9] (1986) 641.
- [47] K. Yamashita, K. V. Ramanujachary e M. Greenblatt, Solid State Ionics 81 (1995) 53.
- [48] G. B. Balazs e R. S. Glass Solid State Ionics 76 (1995) 155.
- [49] H. Inaba e H. Tagawa, Solid State Ionics 83 (1996) 1.
- [50] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa e M. Dokiya, J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) 961.
- [51] Y. Gu, G. Li, G. Meng e D. Peng., Mat. Res. Bull. 35 (2000) 297.
- [52] C. Tian. e S. Chan, Solid State Ionics 134 (2000) 89.
- [53] M. Mogensen, N. M. Sammes e G. A. Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63.
- [54] "X-Ray Powder Programmes on IBM Compatible PC", Experimental Workshop on High Temperature Superconductors, 1989.
- [55] M. Kleitz e J. H. Kennedy, Fast Ion Transport in Solids, eds.: P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier, North Holland (1979) 185.
- [56] E. N. S. Muccillo e D. M. Ávila, Cer. Int. 25 (1999) 345.
- [57] H. Inaba, T. Nakajima e H. Tagawa, Solid State Ionics 106 (1998) 263.